

Введение

Курс «Теория металлургических процессов» базируется на общих курсах физики, химии, физической химии и является специальной металлургической дисциплиной, предшествующей изучению металлургии черных и цветных металлов.

В лабораторном практикуме в разделе «Гидрометаллургия» студенты изучают термодинамические закономерности процессов выщелачивания, осаждения металлов из растворов в форме сульфидов, исследуют влияние различных факторов на растворимость солей в водных растворах. Представлены работы по термодинамике ионообменных и экстракционных процессов.

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.

Перед выполнением работы студент изучает ее содержание по руководству, прорабатывает рекомендованную литературу и сдает коллоквиум. Выполнив работу, каждый студент самостоятельно оформляет отчет, который включает цель работы, краткую теорию изучаемого процесса, описание сущности метода и аппаратуры (с эскизами и схемами), результаты эксперимента, расчеты, графики и выводы по полученным данным.

При работе с электроустановками запрещается касаться токопроводящих проводов и контактов при включенной установке. При обнаружении в установке неисправности необходимо доложить о ней преподавателю или лаборанту. Работая с растворами, нельзя допускать попадания раствора на одежду, руки, лицо. Нельзя набирать растворы ртом, следует при отборе проб пользоваться пипеткой с грушей. Необходимо приливать концентрированную кислоту в раствор, а не раствор к кислоте. Работу следует проводить в халатах.

Лабораторная работа № 1

Изучение термодинамики процессов выщелачивания, сопровождающихся химическими реакциями

Цель работы: Путем исследования конкретного гидрометаллургического процесса определить концентрационную константу равновесия изучаемого процесса, установить исходные технологические параметры процесса (массу твердого компонента, объем водного раствора, концентрацию растворителя...), вычислить убыль энергии Гиббса.

Контрольные вопросы:

- 1) что называют выщелачиванием? Виды выщелачивания;
- 2) в чем заключается термодинамическое исследование физико-химического процесса?
- 3) наиболее важные термодинамические характеристики физико-химического процесса. Что они характеризуют?
- 4) виды констант равновесия реакции. Области применения их;
- 5) способы расчета термодинамической константы равновесия реакции (перечислить способы, кратко охарактеризовать их);
- 6) каким образом можно экспериментально определить концентрационную константу равновесия реакции?
- 7) как рассчитать минимальную исходную концентрацию растворителя, обеспечивающую полное растворение металла из твердой фазы?
- 8) цель работы, методика выполнения, выводы по работе.

1.1 Основные теоретические положения работы

Выщелачивание – процесс избирательного извлечения одного или нескольких компонентов из руды, концентрата или полупродукта в водный раствор. Избирательность достигается соответствующим подбором реагентов и созданием условий (температура, концентрация реагентов и т.п.), при которых скорости выщелачивания компонентов сильно отличаются.

Выщелачивание – гетерогенный процесс, в котором участвуют, по меньшей мере, две фазы: твердое вещество и раствор. При неомогенности твердого вещества, образовании твердого продукта реакции, участии в процессе газообразных или твердых реагентов число фаз может быть значительно больше.

В зависимости от характера физико-химических процессов,

протекающих при выщелачивании, различают два вида выщелачивания: простое выщелачивание и выщелачивание с химической реакцией.

Простое растворение, не сопровождающееся химической реакцией, отличается тем, что металл извлекается в раствор в составе соединения, которое присутствовало в исходном материале (например, поваренная соль NaCl, мирабилит Na₂SO₄).

При выщелачивании с химической реакцией металл, присутствующий в исходном сырье в виде малорастворимого в воде соединения, переводится под действием реагента в растворимую форму. Выщелачивание с химической реакцией – наиболее распространенный вид выщелачивания, часто требующий предварительной подготовки металлургического сырья (спекание, обжиг, плавление и т.п.).

Термодинамическое исследование физико-химических процессов заключается в изучении и сравнении термодинамических характеристик начального (исходного) и конечного (равновесного) состояний системы. Наиболее важные термодинамические характеристики физико-химического процесса – энергия Гиббса (G), энтальпия (H).

Энергия Гиббса характеризует равновесное состояние (состав) системы, а также удаленность системы от равновесия и возможность самопроизвольного протекания изучаемого процесса при заданных температуре и давлении.

Энергия Гиббса физико-химической системы до начала процесса (ΔG_H) представляет собой функцию исходного состава системы (при данной температуре)

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

где a_i – активность реагирующих веществ и продуктов реакции до начала опыта;

ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции исследуемого процесса (для исходных реагирующих веществ ν_i берется со знаком «-»; для продуктов реакции – со знаком «+»);

ΔG_i^0 – стандартная энергия Гиббса.

Энергия Гиббса системы после протекания реакции и установления равновесия (ΔG_p) представляет собой функцию

равновесного состава системы и является постоянной величиной (для данной температуры), характерной для каждой реакции

$$\Delta G_p = RT \ln \prod (a_i^{\pm \nu_i})_{\text{равн.}} + \Delta G_i^\circ = RT \ln K_p + \Delta G_i^\circ \quad (1.2)$$

В этом уравнении K_p – константа равновесия, величина также постоянная и характерная для данного физико-химического процесса

$$K_p = \prod (a_i^{\pm \nu_i})_{\text{равн.}} \quad (1.3)$$

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции можно определить как разность уравнений (1.1) и (1.2)

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

Если реакцию провести в стандартных условиях ($T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$, $a_i=1$), то $\ln a_i^{\pm \nu_i} = 0$, и уравнение (1.4) примет вид

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

Энтальпия системы характеризует тепловой эффект реакции, а также зависимость константы равновесия реакции от температуры

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нач}} - \Delta H_{\text{равн}} \quad (1.6)$$

Тепловой эффект реакции (ΔH) – величина постоянная при данном давлении, характерная для данного физико-химического процесса, зависящая только от начального и конечного состояний системы.

Зависимость константы равновесия реакции от температуры выражает уравнение изобары Вант-Гоффа

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

Энергия Гиббса и энтальпия физико-химического процесса при данной температуре связаны между собой уравнением

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

Из уравнения (1.8) видно, что выделение в ходе реакции тепла (отрицательные значения ΔH) способствует самопроизвольному протеканию процесса. Увеличение энтропии в ходе реакции приводит к такому же эффекту. Но так как ΔH и ΔS могут иметь и положительные, и отрицательные значения, то заранее сказать, в какую сторону будет протекать процесс, трудно.

При низких температурах изменением в ходе реакции ΔS можно пренебречь, и тогда энергия Гиббса и энтальпия процесса пропорциональны друг другу

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

Это уравнение часто используют для приближенного вычисления ΔG реакции.

При высоких температурах (в расплавах) доля $T\Delta S$ в величине ΔG превалирует и определяет зависимость ΔG от температуры.

Исходя из уравнения (1.8) можно рассчитать величину константы равновесия реакции по стандартным значениям ΔH° и ΔS°

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

Термодинамическая константа равновесия реакции K_p для данной температуры может быть вычислена с использованием уравнений (1.5) и (1.8) по стандартному изменению энергии Гиббса, энтальпии и энтропии веществ, участвующих в реакции, которые можно найти в справочной литературе. Другие методы расчета

константы равновесия реакции приведены в учебнике [2].

Можно определить константу равновесия реакции и экспериментально. Однако прямой эксперимент позволяет определить концентрационную константу равновесия

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

Концентрационная константа равновесия реакции зависит от состава и ионной силы раствора

$$K_c = \frac{K_p}{\prod (\gamma_i^{\pm\nu_i})_{\text{равн}}} \quad (1.12)$$

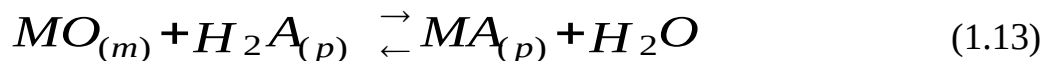
где $\prod (\gamma_i^{\pm\nu_i})_{\text{раав}} = f(c)$

Совпадение величин K_p и K_c достигается в условиях, когда $\prod (\gamma_i^{\pm\nu_i})_{\text{раав}} \rightarrow 1$. Поэтому экспериментальное определение термодинамической константы равновесия возможно путем графической экстраполяции величины K_c к бесконечному разведению раствора (рисунок 1.1).

Концентрационная константа равновесия имеет и самостоятельное значение при расчетах расхода реагентов при выщелачивании металла в раствор.

Например, при растворении оксидов металлов (CuO , PbO , FeO) в кислотах (серная, уксусная...) химическая реакция может быть описана в общем виде следующими стехиометрическими уравнениями.

Для двухосновной кислоты (серной) и двухвалентного металла



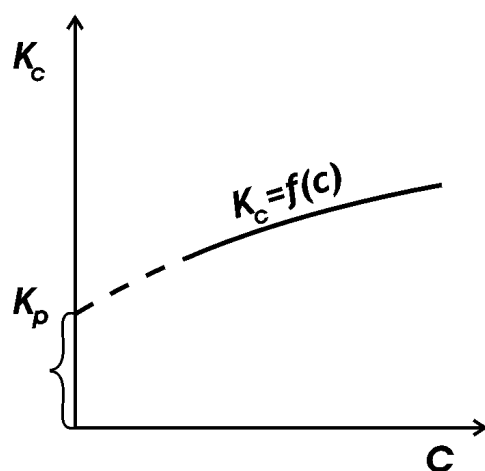


Рисунок 1.1 – Графический метод определения K_p по зависимости K_c от концентрации (ионной силы) раствора

Константа равновесия этого процесса

$$K_c = \frac{C_{MA}}{C_{H_2A}}_{\text{равн.}} \quad (1.14)$$

После достижения равновесия (когда металл практически растворится) в растворе должен оставаться избыток растворителя (кислоты)

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

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

где n_i – число молей вещества.

Кроме того, для растворения оксида необходим в соответствии с уравнением (1.13) 1 моль кислоты на 1 моль оксида.

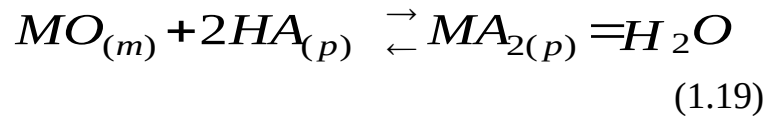
Следовательно, для полного растворения оксида металла необходимо взять кислоты в количестве не менее, чем

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

Минимальная исходная концентрация кислоты в растворе

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

Для одноосновной кислоты (уксусной) и двухвалентного металла уравнение реакции примет вид



Константа равновесия этого процесса

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

Избыточное количество кислоты в конце реакции

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

или

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

Следовательно, для полного растворения оксида металла необходимо взять кислоты в количестве не менее, чем

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

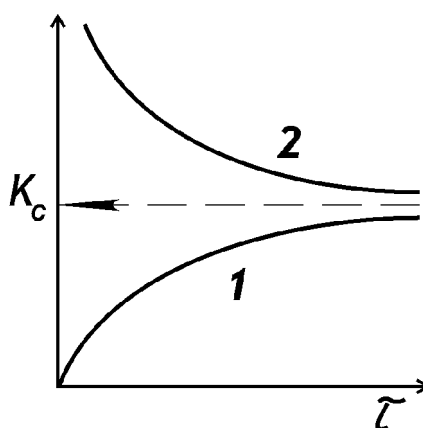
Исходная концентрация кислоты в растворе должна быть не менее, чем

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

Для экспериментального определения K_c нужно взять некоторое количество исходных веществ (оксида и кислоты) и фиксировать изменение во времени концентрации исходных веществ и продуктов реакции вплоть до установления равновесия (при постоянной температуре).

Величину K_c определяют графической экстраполяцией при $\tau \rightarrow \infty$

отношений $\left[\frac{C_{MA_2}}{C_{HA}^2} \right]_{\tau}$ или $\left[\frac{C_{MA}}{C_{H_2A}} \right]_{\tau}$ (рисунок 1.2).



1 – прямая реакция; 2 – обратная реакция

Рисунок 1.2 – Графическое определение K_c

1.2 Методика исследования и обработка результатов эксперимента

1.2.1 Описание лабораторной установки. Работа выполняется на установке, состоящей из механической или магнитной мешалки, стеклянного стакана и бюретки для титрования проб раствора.

1.2.2 Необходимые материалы, приборы, посуда:

- магнитная мешалка;
- весы технические;
- мерный цилиндр на 500 мл;
- стеклянный стакан на 500 мл;
- конические колбы на 250 мл;
- пипетки на 5 мл;
- бюретки (2 штуки);
- часовые стекла;
- оксид меди (порошок);
- раствор муравьиной кислоты $HCOOH$ концентрацией 0,2 моль/л;
- раствор уксусной кислоты CH_3COOH концентрацией 0,5 моль/л.

1.2.3 Реагенты для анализа:

- 2н раствор серной кислоты;
- 0,05н раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$;
- 20 %-ный раствор KJ ;
- 0,05М раствор соды Na_2CO_3 ;

– метилоранж (индикатор).

1.2.4 Порядок проведения опытов. Все опыты проводятся при постоянной интенсивности перемешивания и температуре:

1) в мерный цилиндр набирают 300 мл раствора заданного состава и концентрации (таблица 1.1) и переливают его в стеклянный стакан емкостью 500 мл;

2) сухой чистой пипеткой отбирают пробу раствора и определяют исходную концентрацию кислоты в растворе;

3) взвешивают навеску твердой фазы (массу навески смотрите в таблице 1.1);

4) вводят в приготовленный раствор мешалку и включают перемешивание;

5) высыплют навеску твердой фазы в стакан и отмечают время;

6) по истечении заданного времени (таблица 1.2) останавливают мешалку, дают отстояться раствору ($\tau = 0,5$ мин), пипеткой отбирают из осветленной зоны пробу раствора для определения концентрации металла и кислоты;

7) снова включают мешалку и ведут опыт в соответствии с таблицей 1.2;

Таблица 1.1 – Варианты работы и условия опытов

№ опыта	Твердая фаза		Растворитель			Объем пробы раствора, мл	
	материалы	навеска, г	реагент (кислота)	объем раствора, мл	концентрация	на металл	на кислоту
1	<i>CuO</i>	10	<i>HCOOH</i>	300	0,2	5	5
2	<i>CuO</i>	10	<i>CH₃COOH</i>	300	0,5	5	5

Таблица 1.2 – Время взятия проб раствора

Проба	1	2	3	4	5	6	7	8
Время от начала опыта, мин	0	2	4	6	8	10	12	14

8) определяют в пробах раствора концентрацию металла и кислоты. Результаты анализа (объем титрованного раствора,

пошедшего на анализ, концентрацию) записывают в рабочую тетрадь в таблицу, форма которой и образец заполнения даны в таблице 1.3;

9) опыт заканчивают при получении повторяющихся результатов анализа (то есть при достижении равновесия реакции).

Работу выполняют 2 студента: один отбирает пипеткой пробы, другой проводит анализ. По ходу лабораторной работы студенты меняются обязанностями.

Таблица 1.3 – Форма записи результатов опытов и расчетов

Время, мин	№ пробы	Объем пробы на кислоту, мл	Объем раствора соды, мл	Концентрация кислоты, моль/л	Объем пробы на металл, мл	Объем раствора, мл	Концентрация металла, моль/л	$K_c = \frac{C_{\text{продукты}}}{C_{\text{реагенты}}}$
		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 Методика анализа проб раствора:

1) анализ раствора на содержание кислоты. Пробу анализируемого раствора (5 мл) помещают в коническую колбу на 250 мл, разбавляют дистиллированной водой до 100 мл, добавляют несколько капель индикатора (метилоранж) и титруют 0,05М раствором соды Na_2CO_3 . Конец титрования определяют по переходу окраски раствора из слабо-розовой в желтую. Количество раствора соды, пошедшее на титрование, записывают в рабочую тетрадь;

2) определение в растворе концентрации меди. Пробу анализируемого раствора помещают в колбу для титрования, приливают 15 мл 20 %-ного раствора KJ , а также 2 мл 2н раствора H_2SO_4 . Колбу накрывают часовым стеклом, оставляют смесь в темном месте на 5 минут (для завершения реакции). Содержимое колбы титруют 0,05н раствором $Na_2S_2O_3$; в конце титрования, когда раствор со взмученным в нем осадком будет иметь светло-желтую окраску, добавляют 5 мл раствора крахмала. Синяя окраска раствора должна при дальнейшем титровании исчезнуть от одной капли $Na_2S_2O_3$.

1.2.6 Обработка результатов опытов:

1) рассчитывают концентрацию кислоты по формуле

$$C_k = 0,05 \cdot \frac{n_k}{V_k} \cdot 2, \text{ моль/л}$$

где V_k – объем пробы, мл;

n_k – количество раствора соды, пошедшее на титрование пробы раствора, мл;

2) рассчитывают концентрацию меди в растворе по формуле

$$C_m = 0,05 \cdot \frac{n_T}{V_m}, \text{ моль/л}$$

где V_m – объем пробы насыщенного раствора труднорастворимой соли, взятый на анализ металла, мл;

n_T – количество тиосульфата $Na_2S_2O_3$, пошедшего на титрование пробы, мл;

3) строят график в координатах $\frac{C_{MA_2}}{C_k^2} - \tau$ (рисунок 1.2).

По графику определяют концентрационную константу равновесия в соответствии с уравнением (1.20);

4) рассчитывают исходную концентрацию кислоты, необходимую для обеспечения полного растворения оксида металла по уравнению (1.24)

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

где V – объем раствора, л;

n_{MO} – число молей CuO , взятых для растворения (определить как отношение массы навески к молекулярной массе CuO);

5) рассчитывают термодинамическую константу равновесия процесса, используя уравнение (1.12)

$$K_p = K_c \cdot \frac{\gamma_{MA_2}}{\gamma_k^2}$$

При расчете принять следующие значения коэффициентов активности

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

6) рассчитывают энергию Гиббса процесса по уравнению

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

Лабораторная работа № 2

Исследование влияния на растворимость солей различных факторов

Цель работы: путём исследования конкретного гидрометаллургического процесса установить влияние на растворимость некоторых труднорастворимых солей металлов ионной силы раствора, pH, гидролиза катиона и аниона соли.

Контрольные вопросы:

- 1) в каких гидрометаллургических процессах используют растворимость солей металлов?
- 2) что называют растворимостью соли?
- 3) каким образом растворимость соли связана с произведением растворимости?

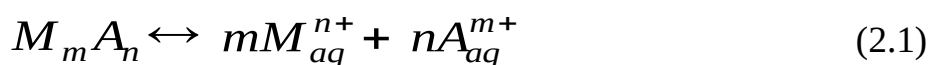
- 4) как зависит растворимость соли от температуры (дать уравнение Шредера)?
- 5) как влияет ионная сила раствора (добавка посторонней соли) на растворимость труднорастворимой соли?
- 6) как влияет на растворимость соли добавка в раствор другой соли, содержащей одноименный ион?
- 7) каким образом влияет рН раствора на растворимость соли, образованной слабой кислотой?
- 8) как влияет на растворимость соли, образованной слабой кислотой, гидролиз аниона?
- 9) каким образом влияет на растворимость соли гидролиз ее катиона?
- 10) цель работы, методика её проведения;
- 11) как влияет на растворимость соли добавка в раствор постороннего комплексообразующего лиганда?
- 12) как влияет на растворимость соли добавка комплексообразующего аниона соли?
- 13) какое было выдано задание при выполнении лабораторной работы? Научная цель работы?
- 13) какие были получены результаты в ходе исследования? Какие построены зависимости?
- 14) выводы по работе.

2.1 Основные теоретические положения работы

Различную растворимость солей металлов в воде используют во многих гидрометаллургических процессах разделения металлов, содержащихся в растворе, очистки растворов от примесей, выделения соединений металла из раствора в качестве готовой продукции.

Растворимостью какого-либо твердого вещества в воде называют концентрацию насыщенного раствора этого вещества в воде при данной температуре. Насыщенный раствор находится в равновесии с твердым веществом, поэтому для описания растворимости можно использовать математический аппарат химической термодинамики.

Поскольку соли металла при растворении диссоциируют на ионы, то процесс растворения можно представить в виде следующего стехиометрического уравнения



Константа равновесия этого процесса (при данных температуре Т и давлении Р)

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

Так как $a_{M_m A_n}$ – величина постоянная, то для данных Т и Р произведение активностей ионов в уравнении (2.2) также постоянно и получило название произведения растворимости

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

В насыщенных растворах труднорастворимых солей коэффициенты активности ионов близки к единице, и произведение растворимости для труднорастворимых солей можно представить как произведение концентраций

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

Если растворимость соли $M_m A_n$ обозначить S , то в соответствии с равновесием (2.1) концентрация иона M_{aq}^{n+} равна mS , а концентрация иона A_{aq}^{m-} равна nS .

Выражая концентрацию ионов через растворимость соли, решают уравнение (2.3) относительно S

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

Если при расчётах воспользоваться не коэффициентами активности отдельных ионов, а среднеионным коэффициентом активности соли, то уравнение (2.5) преобразуется к виду

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

Таким образом, растворимость соли может быть рассчитана из произведения растворимости. Произведение растворимости зависит от активности в растворе как катиона, так и аниона соли. Поэтому при данной температуре растворимость соли зависит от ионной силы раствора, добавки одноименного иона, рН раствора, гидролиза катиона, гидролиза аниона соли, от отсутствия в растворе комплексообразователя.

2.2 Влияние ионной силы раствора

В присутствии в растворе нейтральной соли, не имеющей с растворимой солью общих ионов, растворимость исследуемой соли может измениться, так как растворимость зависит от ионной силы раствора. Зависимость растворимости соли от ионной силы раствора обусловит снижение коэффициентов активности ионов и S возрастает (солевой эффект).

2.3 Влияние добавки одноименного иона

Если в раствор исследуемой соли добавить другую соль, которая при диссоциации в растворе дает хотя бы один ион, общий для обеих солей, то растворимость труднорастворимой соли резко снижается, несмотря на повышение ионной силы раствора.

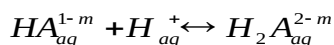
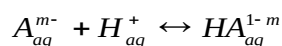
Допустим, что обе соли имеют общий анион. При малой растворимости исследуемой соли концентрация общего аниона, благодаря добавке посторонней соли, значительно превысит равновесную, определяемую уравнением (2.1), так что $C_A \gg S$. Тогда уравнение (2.6) примет вид

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

Из уравнения (2.7) видно, что добавка посторонней соли обусловит солевой эффект повышения растворимости при повышении ионной силы раствора, но снизит растворимость благодаря избытку одноименного аниона. Последний эффект превалирует.

2.4 Влияние pH раствора

Повышение концентрации в растворе водородных ионов сильно влияет на растворимость солей, образованных слабыми кислотами (карбонаты, сульфиды, фториды, оксалаты ...). Это обусловлено ассоциацией образующихся по реакции (2.1) анионов соли со свободными ионами водорода



В результате ассоциации концентрация аниона соли в растворе уменьшается. Истинная концентрация аниона уже не равна nS , а равна $nS\alpha$, где α – доля диссоциированных анионов в общей концентрации всех форм нахождения анионов в растворе.

Для одноосновной кислоты

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

для двухосновной кислоты

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

где K_a – константа диссоциации одноосновной кислоты;

K_1 и K_2 – константы первой и второй степени диссоциации двухосновной кислоты.

С учётом вышеизложенного уравнение (2.4) примет вид

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

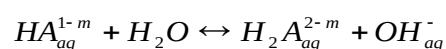
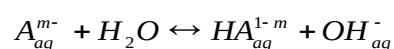
а уравнение (2.6) преобразуется следующим образом

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

Анализ уравнений (2.8), (2.9) и (2.11) показывает, что повышение концентрации в растворе водородных ионов обусловит снижение pH и соответствующее повышение растворимости соли, образованной слабой кислотой.

2.5 Влияние гидролиза аниона

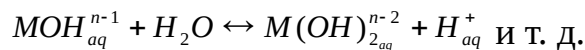
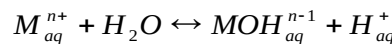
При растворении соли в воде возможен гидролиз аниона



Если долю негидролизированных анионов в общей концентрации всех форм нахождения аниона в растворе A^{m-} , HA^{1-m} , ..., H_mA обозначить через α , то зависимость растворимости от α выразит уравнение (2.11). Однако общего, уравнения для расчета α в этом случае составить нельзя, так как неизвестно как изменяется концентрация ионов водорода в процессе гидролиза. По этой же причине нельзя вести расчет по уравнениям (2.8) и (2.9). Из уравнения (2.11) следует, что гидролиз аниона повышает растворимость соли, образованной слабой кислотой.

2.6 Влияние гидролиза катиона

Катионы некоторых металлов гидролизуются в нейтральной, а тем более в щелочной среде



При этом истинная концентрация катиона в растворе равна $mS\beta$, где β – доля негидролизированных катионов в общей концентрации всех форм нахождения катиона в растворе. В этом случае уравнение (2.4) примет вид

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

а уравнение (2.6) преобразуется к виду

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

Для негидролизированных катионов β зависит рН раствора

$$\beta = \frac{C_{H^+}^n}{C_{H^+}^n + K_1 C_{H^+}^{n-1} + K_1 K_2 C_{H^+}^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}$$

(2.14)

где K_1, K_2, \dots, K_n – константы ступенчатой диссоциации гидролизированных катионов.

Таким образом, гидролиз катиона повышает растворимость соли. Анализ уравнения (2.14) позволяет сделать вывод, что при повышении концентрации ионов водорода $\beta = 1$, и гидролиза не происходит.

Однако снижение концентрации ионов водорода (повышение pH) способствует гидролизу катионов и повышает растворимость труднорастворимой соли.

2.7 Методика исследования и обработка результатов эксперимента

2.7.1 Необходимые материалы, химическая посуда:

- конические колбы емкостью 250 мл;
- пипетки на 20 мл;
- бюретки;
- мензурка на 100 мл;
- часовые стекла;
- насыщенный раствор щавелевокислой меди CuC_2O_4 в воде в 0,1н серной кислоте;
- насыщенный раствор однохлористой меди $CuCl$ в воде;
- 0,1М раствор Na_2CO_3 ;
- 0,1М раствор $Na_2C_2O_4$;
- 0,01М раствор H_2SO_4 ;
- 1,0М раствор $NaOH$;
- 0,01М раствор $(NH_4)_2SO_4$;
- 0,1М раствор $NaCl$.

2.7.2 Реагенты для анализа:

- 0,05н раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_4$;
- 20 %-ный раствор KJ ;
- раствор крахмала (индикатор).

2.8 Порядок выполнения работы:

1) получить у преподавателя задание на выполнение варианта лабораторной работы (таблица 2.1). Каждый вариант выполняют два студента;

2) получить у лаборанта 5 конических колб каждая из которых

содержит по 100 мл насыщенного раствора какой-либо труднорастворимой соли (см. таблицу 2.2.);

3) в каждую колбу добавляют из бюретки различные объемы реагента (условия проведения опытов, таблица 2.2.). Перемешивают растворы в колбе взбалтыванием и оставляют в покое на 5-10 минут для установления равновесия между осадком и раствором;

Таблица 2.1 – Варианты работы

№ варианта	Содержание работы (влияние какого фактора изучают)
1	Влияние ионной силы раствора
2	Влияние одноименного иона
3	Влияние pH раствора
4	Влияние гидролиза катиона
5	Влияние комплексообразователя
6	Образование комплекса с осаждением аниона

Таблица 2.2 – Варианты работы и условия опытов

№ варианта	Насыщенный раствор соли	Добавляемый реагент						
		соединение	концентрация, моль/л	объем добавляемого раствора по колбам (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	CuC_2O_4 в 0,1н растворе H_2S O_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) осторожно, не взмучивая раствора над осадком, сухой чистой

пипеткой отбирают пробу раствора (без осадка) и анализируют его на содержание меди. Объем пробы 20 мл;

5) результаты анализа и условия эксперимента вносят в рабочую тетрадь и оформляют в виде таблицы. Форма таблицы и образцы её выполнения приведены в таблице 2.3;

6) работу выполняют два студента: один отбирает пробы, другой проводит анализ. По ходу лабораторной работы студенты меняются обязанностями.

Таблица 2.3 – Форма записи результатов опытов и расчетов $V = 0,1$ л, $t = \text{°C}$, вариант N , соль, реагент

№ колбы	мл Объем пробы,	Объем раствора, мл	Концентрация меди, моль/л	Объем добавленного реагента, мл	Концентрация реагента в растворе соли, моль/л	Расчетная растворимость соли, моль/л	Ионная сила раствора, 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 Методика анализа проб раствора

Методика определения концентрации меди в растворе приведена в лабораторной работе 1.

2.10 Обработка результатов опытов:

1) рассчитывают концентрацию металла (меди) в исследуемом растворе по уравнению

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

где V_m – объем пробы насыщенного раствора труднорастворимой соли, взятый на анализ, мл;

n_m – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование пробы раствора, мл;

N_m – нормальность раствора тиосульфата натрия.

Так как в условиях исследований образуются труднорастворимые соли типа MA , то остаточная концентрация металла в исследуемом растворе численно равна растворимости соли

$$C_M = S$$

2) для варианта 1 (влияние ионной силы раствора) рассчитывают ионную силу исследуемого раствора по уравнению

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

где V – исходный объем раствора соли, л,

ΔV – объем добавленного раствора реагента, л;

C_m – концентрация раствора соли, моль/л;

C_p – концентрация раствора реагента, моль/л;

z_+ и z_- – соответственно заряд катиона и аниона соли (индекс "м") или реагента (индекс "р").

Строят графическую зависимость растворимости соли от ионной силы раствора в координатах $S - \sqrt{J}$ (рисунок 2.1).

Определяют растворимость труднорастворимой соли в воде S_0 путём графической экстраполяции полученной на рисунке 2.1 зависимости на ось ординат.

Сравнить экспериментальную величину растворимости с литературными данными (таблица 2.4.);

3) для варианта 1 (влияние ионной силы раствора) рассчитывают средний коэффициент активности труднорастворимой соли, используя уравнение (2.6)

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

Строят зависимость $\gamma^{\pm} = f(J)$ в координатах $\lg \gamma^{\pm} - \sqrt{J}$ (рисунок 2.2);

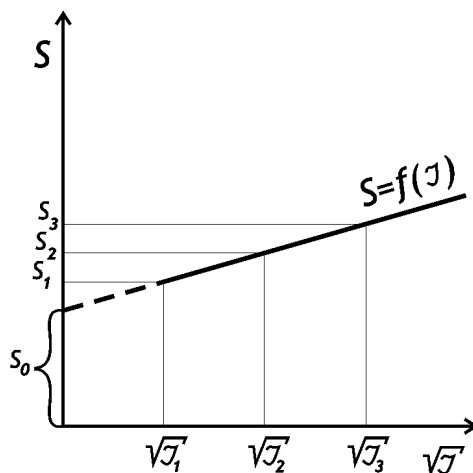


Рисунок 2.1 – Зависимость растворимости соли от ионной силы раствора

Таблица 2.4 – Произведение растворимости L и растворимость в воде S_0 некоторых труднорастворимых солей меди

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

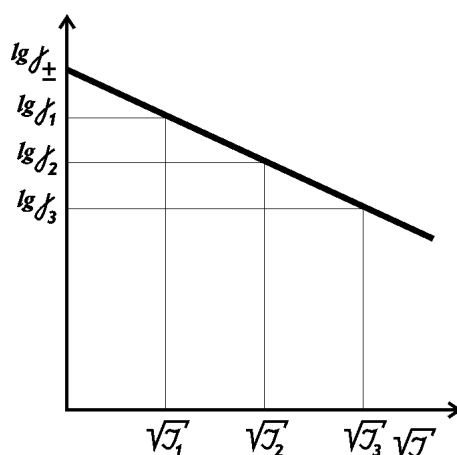


Рисунок 2.2 – Зависимость активности труднорастворимой соли от ионной силы раствора

4) для варианта 2 (влияние одноименного иона) рассчитывают растворимость соли по уравнению (2.7)

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

где L – произведение растворимости соли (таблица 2.4);

C_A – концентрация в растворе общего аниона, моль/л;

n – число анионов в химическом уравнении соли;

m – число катионов в химическом уравнении соли.

Концентрацию в растворе общего аниона вычисляют по уравнению

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

C_P и ΔV взять в таблице 2.2; $V = 0,1$ л.

Расчетные значения растворимости S^* сравнивают с экспериментально найденной ($S = C_M$).

Строят графическую зависимость растворимости соли от концентрации в растворе общего аниона в координатах $S^* - C_A$;

5) для варианта 3 (влияние рН раствора) рассчитывают растворимость соли по уравнению (2.11)

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

Степень диссоциации α рассчитывают по уравнению (2.9)

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

где K_1 и K_2 – ступенчатые константы диссоциации слабой щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ ($K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$);

C_{H^+} – концентрация ионов водорода в исследуемом растворе, моль/л, которую можно рассчитать по формуле

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

C_p и ΔV взять из таблицы 2.2, $V = 0,1$ л.

Строят зависимость растворимости от концентрации водородных ионов в координатах: $S - C_{H^+}$. Экстраполируя зависимость на ось ординат, находят растворимость соли в воде и сравнивают её с литературным значением (таблица 2.4.);

б) для варианта 4 (влияние гидролиза катиона) рассчитывают растворимость соли по уравнению (2.13)

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

Долю негидролизированных катионов в общей концентрации соли рассчитать по уравнению (2.14)

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

где K – константа диссоциации гидролизованного катиона $CuOH^+$ ($K = 3,4 \cdot 10^{-7}$).

Концентрацию водородных ионов рассчитать по уравнению

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

Сравнивают расчётные значения растворимости соли S^* с определенными экспериментально ($S = C_M$). Строят графическую зависимость растворимости соли от концентрации водородных ионов в координатах $S - C_H$.

Лабораторная работа № 3

Определение кажущейся константы обмена сильнокислотных катионитов

Цель работы: путём исследования конкретного гидрометаллургического процесса изучить закономерности обмена водородного иона на металлический.

На основании определения константы обмена сильнокислотных катионов для различных металлов, определить избирательность данного катионита к исследуемым ионам, связать данные экспериментов с положением металлов в Периодической системе.

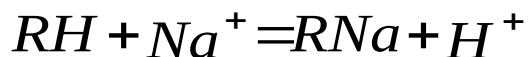
Контрольные вопросы:

- 1) в каких гидрометаллургических процессах используется ионный обмен?
- 2) иониты и их строение;
- 3) типы ионитов;
- 4) основные физико-химические характеристики ионитов и ионного обмена;
- 5) кажущаяся константа обмена. Что она определяет?
- 6) цель, методика и аппаратура выполненной работы.

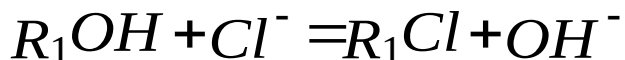
3.1 Основные теоретические положения работы

Ионитами называют твердые нерастворимые вещества, содержащие активные группы, способные к обмену с ионами, растворенными в электролите.

Ионный обмен – это обмен ионов между двумя электролитами. Он может быть представлен как реакция двойного обмена типа



или



где R и R_1 – матрицы соответственно катионита и анионита.

Ионный обмен сопровождается выделением в раствор эквивалентного количества ионов того же знака заряда, которые были сорбированы из раствора.

В некоторых случаях ионный обмен протекает вместе с адсорбцией и наоборот.

Процессы, сопровождающиеся одновременно явлениями адсорбции и ионного обмена, называют сорбцией.

По характеру полных групп все ионообменные материалы разделяются на катиониты, содержащие кислотные группы, и аниониты, содержащие основные группы. Катиониты обменивают лишь катионы ионных групп на катионы раствора, а аниониты только анионы.

Существуют также амфолиты, обладающие свойствами катионитов и анионитов одновременно.

Матрица – высокомолекулярная, практически не растворимая в воде и других растворителях часть ионита, несущая на себе электрический заряд определённого знака (у катионитов – отрицательный, у анионитов – положительный).

Противоионы – подвижные ионы, имеющие заряд, противоположный заряду матрицы и уравнивающий его.

Ионные группы гидрофильны. При контакте с водой эти группы стремятся раствориться. Этого не происходит, так как ионит имеет пространственную 3-х мерную структуру, которая подавляет его тенденцию к растворению. Ионит набухает, но остается нерастворимым.

Иониты, как и обычные электролиты, обладают электропроводностью, поэтому их можно рассматривать как полимерные кислоты, основания или соли.

В зависимости от степени диссоциации, а следовательно, от подвижности способных к обмену ионов, иониты могут быть разделены на 4 типа (рисунок 3.1.)

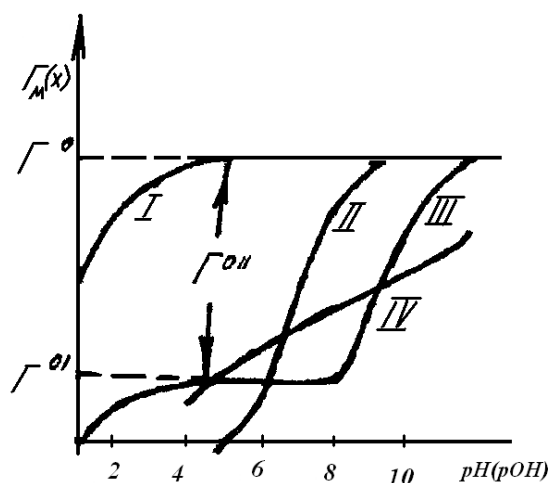
Обменной ёмкостью Γ_M называется количество г-экв. данного иона M , поглощенное 1 кг ионита (или мг-экв/г ионита). Это весовая обменная ёмкость. Иногда обменную ёмкость выражают в мг-экв. поглощенного иона на 1 см³ набухшего ионита – объемная обменная ёмкость.

Если все способные к обмену ионы ионита замещены ионом M , то обменная ёмкость называется полной Γ_M^0 .

Различают статическую и динамическую обменную ёмкости. Статическая ёмкость представляет собой количество ионов, сорбированных единицей ионообменного материала, находящихся в статическом контакте с раствором и в принятых условиях (например, при перемешивании).

Динамическая ёмкость выражает количество ионов, сорбированных единицей смолы при контактировании с раствором электролита в динамических условиях (например, при фильтрации), до проскока сорбированного иона через ионит.

Тип ионита можно определить, построив по экспериментальным данным график зависимости обменной ёмкости ионита от pH .

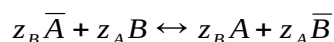


I – иониты, проявляющие свойства сильных кислот и оснований (сильнокислотные катиониты и сильноосновные аниониты); II – иониты, проявляющие свойства слабых кислот и оснований (слабокислотные катиониты, слабоосновные аниониты); III – иониты смешанного типа, проявляющие одновременно свойства смеси сильной и слабой кислот и сильного и слабого оснований; IV – иониты, обменная ёмкость которых непрерывно возрастает по мере повышения pH (для катионитов) и pOH (для анионитов) в широком интервале их значений

Рисунок 3.1 – Зависимость обменной ёмкости от pH для различных типов ионитов

Основной характеристикой ионообменного равновесия является константа равновесия реакции обмена (константа обмена). Процесс

обмена ионов A и B валентности z_A и z_B описывается общим уравнением



константа обмена

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

где a_A и a_B – активности ионов A и B в растворе. Черта сверху в уравнении обозначает фазу ионита.

Для разбавленных растворов отношение активностей ионов можно заменить отношением концентраций C_A и C_B .

Кажущаяся константа обмена ионов A и B

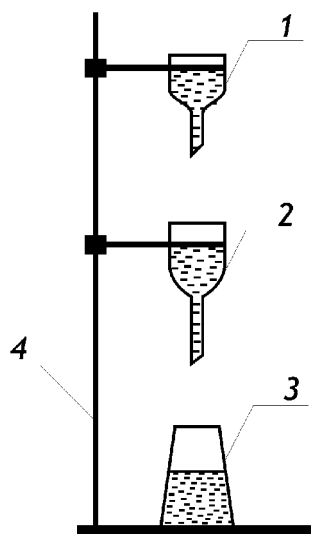
$$K_{A-B} = \frac{\Gamma_A^{1/z_A} \cdot C_B^{1/z_B}}{\Gamma_B^{1/z_B} \cdot C_A^{1/z_A}}$$

характеризует избирательность ионита по отношению к данному иону.

Величина K определяет стандартное сродство обмена и может быть использована для суждения о положении равновесия в системе, сравнения избирательности, проявляемой различными ионитами к иону A , по сравнению с ионом B .

3.2 Методика исследования и обработка результатов эксперимента

3.2.1 Описание лабораторной установки. Работа проводится на установке, схема которой приведена на рисунке 3.2.



1 – сосуд с пропускаемым через ионит раствором; 2 – воронка Шотта; 3 – колба для сбора фильтрата; 4 – штатив

Рисунок 3.2 – Установка для определения обменной ёмкости катионита динамическим методом

3.2.2 Необходимые материалы, приборы, посуда:

- весы технические;
- *pH*-метр;
- колбы на 50 мл;
- растворы солей цветных металлов заданной концентрации;
- катиониты.

3.3 Порядок проведения работы:

1) в колбу, промытую и просушенную, помещают 1 г ионита, взвешенного с точностью до 0,01 г. Заливают ионит раствором соли металла заданной концентрации (таблица 3.1), предварительно замерив *pH* раствора. Объём раствора 50 мл.

Оставляют раствор соли в контакте с катионитом не менее, чем на 5-6 часов. Затем определяют *pH* раствора после сорбции;

2) на основании значений *pH* рассчитывают концентрацию ионов водорода в растворе до и после обмена.

Таблица 3.1 – Варианты работы

№	Катионит	Раствор соли, 1 г-моль/л
---	----------	--------------------------

варианта		номер опыта			
		1	2	3	4
1	КУ	CuCl ₂	NiCl ₂	ZnCl ₂	FeCl ₃
2	КУ2-3	CuSO ₄	NiSO ₄	ZnSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃
3	КБ-411	CuCl ₂	NiCl ₂	ZnCl ₂	CoCl ₂
4	КБ	CuSO ₄	NiSO ₄	ZnSO ₄	CoSO ₄

Полную обменную ёмкость рассчитывают по формуле

$$\Gamma^0 = \frac{(C_2 - C_1)V}{q} \quad (\text{мг-экв/г}) \quad (3.1)$$

где C_1 и C_2 – концентрация ионов водорода до и после сорбции, г/ион;

V – объём раствора;

q – навеска ионита.

Данные опытов и расчёт Γ^0 заносятся в таблицу 3.2;

3) в чистую воронку Шотта помещают навеску того же ионита весом 1 г и пропускают через ионит раствор соли того же металла. Скорость пропускания раствора через ионит – 50мл/час (35 капель в минуту).

Фильтрат собирают по 25-50 мл в заранее взвешенные сухие колбы. Замеряют pH раствора в каждой колбе. Раствор пропускают до тех пор, пока значение pH не станет равным исходному.

Колбы с растворами взвешивают с точностью до 0,01 г. Без особой погрешности можно считать, что плотность раствора равна 1г/см³, поэтому вес фильтрата можно приравнять к объёму.

Таблица 3.2 – Результаты опытов, $V = 50$ мл, $q = 1$ г. (Вариант 1).

№ опыта	Соль	pH до сорбции	pH после сорбции	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	$(pH_1)_4$	$(pH_2)_4$	$(C_1)_4$	$(C_2)_4$	

Обменная ёмкость катионита по отношению к ионам металла

рассчитывается по формуле

$$\Gamma_M = \frac{(C_1V_1 + C_2V_2 + \dots + C_nV_n) - C_{ucx} V_\Sigma}{q}, \text{ мг-экв/г} \quad (3.2)$$

где C_1, C_2, \dots, C_n – концентрация ионов водорода в каждой колбе;
 V_1, V_2, \dots, V_n – объём раствора в колбах, л;
 C_{ucx} – концентрация ионов водорода в исходном растворе, г-ион/л;
 V_Σ – суммарный объём раствора, пропущенного через ионит, л;
 q – навеска ионита, г.

Кажущуюся константу обмена рассчитывают по формуле

$$K_C = \frac{\Gamma_M^{1/z_M} \cdot C_{H^+}}{\Gamma_H \cdot C_M^{1/z_M}} \quad (3.3),$$

где $\Gamma_H = \Gamma^0 - \Gamma_M$.

Данные опытов для расчёта Γ_M и K_C заносятся в таблицу 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты опытов

№ опыта	Соль	$V_{колб}$	V_{K+P}	$V = V_{K+P} - V_K$	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	$pH = P_{ucx}$	$C_n = C_{ucx}$		
2	$NiCl_2$	–	–	–	–	–	–	–
3	$ZnCl_2$	–	–	–	–	–	–	–

4	$FeCl_3$	-	-	-	-	-	-	-
---	----------	---	---	---	---	---	---	---

По результатам опытов и расчётам K_C для каждого металла делается общий вывод избирательности катионита к ионам металла.

Лабораторная работа № 4

Изучение термодинамики прямой катионообменной экстракции металлов при различном расходе щелочи

Цель работы: путем исследования конкретного гидрометаллургического процесса определить коэффициенты распределения металла и извлечение его в органическую фазу при различном расходе щелочи.

Контрольные вопросы:

- 1) термодинамика прямой катионообменной экстракции металлов жирными кислотами;
- 2) зависимость коэффициента распределения металла от pH среды;
- 3) методика, аппаратура, цель работы.

4.1 Основные теоретические положения

Ионообменная экстракция – эффективный метод разделения, извлечения и концентрирования металлов.

Сущность экстракционного метода выделения металлов из сложных по составу растворов заключается в том, что водный раствор солей минеральных кислот приводится в соприкосновение с несмешивающейся с ним органической жидкостью, которая избирательно извлекает металлы из исходного раствора.

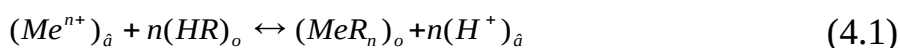
Для экстракции катионов применяются экстрагенты, обменивающие свои катионы на катионы металла из раствора (органические кислоты или их соли).

Общие закономерности катионообменной экстракции удобно изучать с экстрагентами, не образующими устойчивых внутрикислотных соединений, поскольку основным взаимодействием в этом случае является ионный обмен с образованием простых солей.

К экстрагентам этого типа относятся карбоновые кислоты (жирные кислоты), нафтенческие кислоты и некоторые другие.

Общая формула жирных кислот $C_nH_{2n+1}COOH$. Ионнообменные свойства карбоновых кислот определяются содержащейся в них карбоксильной группой атомов – $COOH$. При взаимодействии их с гидратами и карбонатами легко образуются соли жирных кислот типа $Me(C_nH_{2n+1}COO)$, так называемые мыла металлов. Если радикал жирной кислоты обозначим через R , то мыла будут выражаться формулой MeR_n , где n – валентность металла.

Процесс экстракционного перехода металла в органическую фазу представляется уравнением



Переход растворенного в воде вещества через границу раздела фаз будет происходить до тех пор, пока изобарно-изотермические потенциалы этого вещества в общих фазах не сравняются, т.е. пока не наступит равновесие.

Условия равновесия системы

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

где ΔZ_{i1} – изобарно-изотермический потенциал извлекаемого вещества в первой фазе;

ΔZ_{i2} – изобарно-изотермический потенциал извлекаемого вещества во второй фазе.

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

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

где $\Delta z_{i1}^0, \Delta z_{i2}^0$ – стандартные изобарно-изотермические потенциалы извлекаемого вещества в первой и во второй фазах соответственно;

a_{i1}, a_{i2} – активности извлекаемого вещества в первой и во второй фазах;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

Исходя из (4.2) можно записать

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

Отсюда

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

Обозначим $D_i = \frac{a_{i1}}{a_{i2}}$. Тогда

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

Величину D_i называют коэффициентом распределения вещества. Чем больше D_i , тем более эффективно может быть применена экстракция.

Активности можно заменить произведением концентраций на коэффициенты активности, тогда $\frac{C_{i1} \cdot \gamma_{i1}}{C_{i2} \cdot \gamma_{i2}} = \ddot{A}_i$.

Для разбавленных растворов

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

Константа равновесия для уравнения (4.1) записывается в следующем виде

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

Отсюда

$$\frac{[MeR_n]_o}{[Me^{n+}]_e} = K_p [HR]_o \cdot \frac{1}{[H^+]_e^n}; \quad \frac{[MeR_n]_o}{[Me^{n+}]_e} = \ddot{A}$$

Заменяя с известным приближением отношение активностей отношением концентраций и считая, что концентрация карбоновой кислоты в органической фазе велика и практически не изменяется, получаем, основное уравнение, определяющее экстракцию любого металла слабыми органическими кислотами

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

где D – коэффициент распределения металла.

Из уравнения (4.8) видно, что чем больше значение pH , т.е. чем более щелочная среда, тем полнее происходит экстракция. При

введении щелочи концентрация ионов водорода в водной фазе понижается и равновесие будет сдвигаться в сторону образования экстрагируемой соли (уравнение 4.1).

Практически полное извлечение металла в органическую фазу наблюдается при значениях pH , близких к pH гидролиза соли соответствующего металла, т.е. экстракция каждого металла происходит при строго определенном значении pH и связана с его основными свойствами.

Зависимость коэффициента распределения от pH представлена на рисунке 4.1.

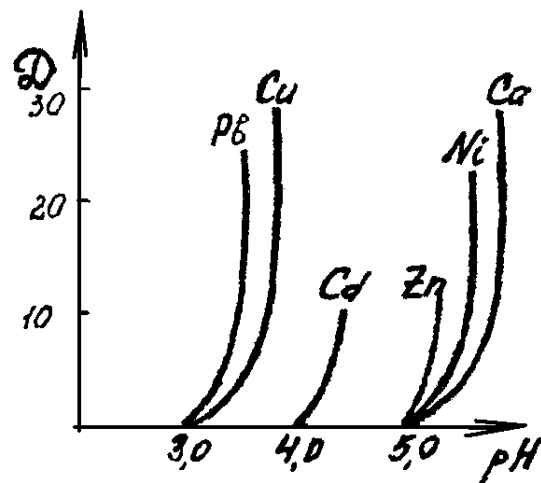


Рисунок 4.1 – Зависимость коэффициента распределения равновесной водной фазы

Видно, что металлы по способности переходить в органическую фазу располагаются в ряд в порядке возрастания величины pH образования гидроокисей.

Подбирая строго определенные значения величины pH , обеспечивающие переход данного металла в органическую фазу, можно разделить металлы. Количественной характеристикой разделения металлов является коэффициент разделения β , равный отношению коэффициентов распределения двух растворенных веществ D_i, D_j в данной паре растворителей

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

Успешное разделение металлов возможно, если коэффициент разделения составляет не менее 2-3.

4.2 Методика исследования и обработка результатов эксперимента

4.2.1 Необходимые материалы, приборы, посуда:

- растворы солей металлов, 2 г/л, $V_{в.ф.} = 25$ мл;
- раствор экстрагента в керосине, 200 г/л, $V_{о.ф.} = 12,5$ мл;
- раствор $NaOH$, 0,2н;
- раствор H_2SO_4 ;
- делительные воронки;
- колбы на 100 мл;
- мерный цилиндр на 50 мл.

4.2.2 Порядок выполнения работы:

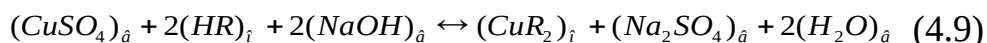
- 1) получить задание у преподавателя (таблица 4.1.);

Таблица 4.1 – Варианты работы

№ варианта	Соль	Расход $NaOH$ от теоретического		
1	$CuSO_4$	0,6	1	1,5
2	$PbSO_4$	0,5	1	2
3	$MgSO_4$	0,2	1	3
4	$FeSO_4$	0,3	1	1,5
5	$NiSO_4$	0,1	1	2,5

- 2) рассчитать количество щелочи для процесса.

Расчёт теоретического количества щелочи приводится на примере реакции экстрагирования меди



Количество меди в исходном растворе

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

где V – объём исходного раствора, мл;

c – концентрация исходного раствора, г/л.

Исходя из стехиометрических соотношений уравнения (4.9), рассчитываем теоретический расход щелочи

63,5 г Cu^{+2} требуют 80 г $NaOH$

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

Так как имеем 0,2н раствор $NaOH$, то расход щелочи составит

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

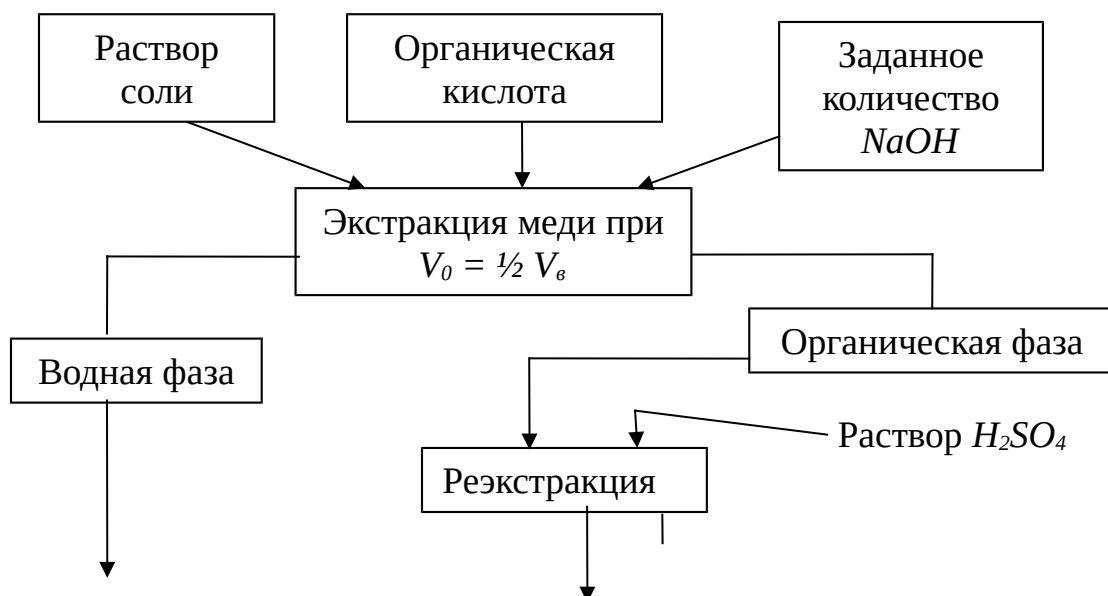
3) для экстракции применяются фракции жирных кислот, средний молекулярный вес которых равен 160, тогда по реакции (4.9) имеем

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

Концентрация органической кислоты в керосине – 200 г/л, $V = 12,5$ мл; тогда в 12,5 мл органической фазы имеем $0,0125 \times 200 = 2,5$ г жирной кислоты (G_{HR}), т.е. большой её избыток, в котором растворяется мыло металла.

4.2.3 Схема эксперимента. Процесс экстракции и реэкстракции проводится в колбах с плотно подогнанной пробкой. Перед началом опыта колба тщательно промывается водой. При выполнении работы необходимо строго соблюдать следующее правило – каждый раствор замеряется только отведенной специально для него мерной посудой.

Эксперимент проводится по следующей схеме (рисунок 4.2).



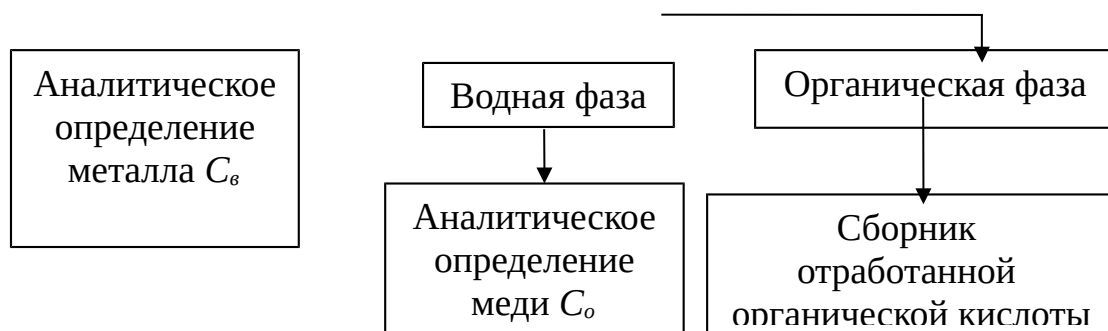


Рисунок 4.2 – Схема эксперимента

4.2.4 Порядок операции экстракции. Приготовить чистую колбу с хорошо подогнанной пробкой. При помощи пипетки отобрать 25 мл исходного раствора и перевести в колбу.

При помощи мерного цилиндра отобрать $12,5 \pm 2,5$ мл раствора экстрагента в керосине и также перевести в колбу.

После этого в колбу ввести необходимое количество щелочи, определенное расчетами, с учётом коэффициента расхода.

Закрывать колбу пробкой и энергично встряхивать для перемешивания фаз в течение 20 минут.

После окончания экстрагирования содержание колб перевести в делительные воронки, которые ставятся в вертикальное положение для отстаивания и разделения водной и органической фаз.

После полного разделения фаз открыть пробку делительной воронки и, осторожно открывая кран, слить водную фазу в колбу. В полученной водной фазе определить концентрацию металла (приложение). В формуле для расчета концентрации металла учитывается суммарный объем исходного раствора $CuSO_4$ и объем добавленной щелочи.

4.2.5 Порядок операции реэкстракции. Для реэкстракции, т.е. для перевода металла из органической фазы в водную, оставленную в делительной воронке органическую фазу перевести вновь в колбу и добавить туда же 25 мл раствора серной кислоты (концентрацией 1:10).

Закрывать колбу пробкой и энергично встряхивать в течение 20 минут.

После тщательного перемешивания органическая и водная фазы из колбы переводятся в делительные воронки, которые ставятся в вертикальное положение для отстаивания водной и органической фаз.

После отстаивания слоев открыть пробку делительной воронки и осторожно открыть кран, слить в колбу водную фазу и определить в

ней концентрацию металла (концентрацию металла в органической фазе C_o).

Оставшаяся в делительной воронке органическая фаза сливается в ёмкость для отработанного экстрагента, а воронка тщательно промывается теплой водой.

Результаты определений и расчётов записываются в отчёт в виде следующей таблицы.

Таблица 4.2 – Результаты опытов

№ опыта	Расход щелочи	Концентрация металла в органической фазе, г/л	Концентрация металла в водной фазе, г/л	Коэффициент распределения меди	Извлечение в органическую фазу

Приведённые в таблице данные обрабатываются.

На основании полученных данных даётся характеристика экстрагента и его экстракционной способности.

4.2.6 Пример расчета:

1) концентрация меди в водной фазе C_a

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

где T – титр тиосульфата натрия по меди;

V_1 – объем раствора сульфата меди, мл;

V_2 – объем раствора добавленной щелочи, мл;

V' – объём раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование данной фазы ($V_1 + V_2$);

2) концентрация меди в органической фазе C_o

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

где V'' – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование реэкстракта;

V_o – объем органической фазы;

3) коэффициент распределения α

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

4) извлечение меди в органическую фазу U_{Cu}

$$U_{Cu} = \frac{C_0 V_0}{C_0 (V_1 + V_2) + C_0 V_0} \cdot 100 \%$$

Для остальных металлов расчеты аналогичны.

4.2.7 Определение содержания металлов в растворах. Титрование свинца комплексометрическим методом. Для определения свинца отбирают аликвот 25 мл, прибавляют 35-40 мл 15 %-го раствора уксуснокислого аммония ($pH = 5-6$), добавляют на кончике шпателя индикатор ксиленоловый оранжевый и титруют раствором трилона *Б* до перехода фиолетово-малиновой окраски в желтую. Содержание свинца вычисляют по формуле

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

где V – количество мл раствора трилона *Б*, пошедшее на титрование;

T – титр трилона *Б* по свинцу;

H – навеска (аликвот).

Расчетная формула для анализа на другие металлы аналогична.

Определение железа. Отбирают аликвотную часть, нагревают, добавляют 10 -15 мл буферного раствора с $pH = 1-2$, титруют трилоном *Б* в присутствии сульфосолициловой кислоты до перехода лиловой окраски в желтую. По количеству мл трилона *Б* рассчитывают содержание железа.

Определение магния. Для анализа берут аликвотную, часть из раствора (10-15 мл), приливают буферный раствор (10-20 мл), добавляют индикатор хромотемносиний, титруют магнием раствором трилона *Б* до перехода окраски от розового в чисто-синюю.

Определение никеля. Отбирают аликвотную часть (25 мл), затем приливают 50 мл воды, подщелачивают аммиаком по лакмусу, прибавляют 0,2 г мурексида с хлоридом натрия, титруют трилоном *Б* до изменения окраски от желтого до малинового.

Определение цинка. Для анализа берут аликвотную часть из раствора (10мл), приливают буферный раствор (10-15 мл) и воду (5 мл), добавляют индикатор ксиленово-оранжевый на шпателе и титруют раствором трилона *Б* от сиреневого до соломенного цвета.

Лабораторная работа № 5

Определение среднего коэффициента активности электролита потенциометрическим способом

Цель работы:

1) изучение методики определения активности электролитов потенциометрическим способом;

2) путем определения реальных активностей солей цветных металлов в водных растворах построить зависимость среднего коэффициента активности от концентрации исследуемого вещества при заданной температуре.

Работа заключается в определении равновесных электрохимических потенциалов обратимых электродов к катиону и аниону исследуемой соли в растворах с различной концентрацией.

Контрольные вопросы:

1) кто, когда и с какой целью предложил метод ленточности и активности?

2) какой физический смысл имеют термины «активность» и «коэффициент активности»?

3) почему в технологических расчетах следует пользоваться активностями, а не концентрациями?

4) от каких параметров зависит величина коэффициента активности?

5) объясните сущность потенциометрического способа определения среднего коэффициента активности электролита?

6) как рассчитывается коэффициент активности по теории Дебая-Гюккеля? Область применения теории;

7) порядок выполнения работы и обработки результатов;

8) выводы по работе.

5.1 Основные теоретические положения

5.1.1 Метод ленточности и активности. Применение термодинамики как метода обобщения экспериментального материала имеет большое значение в развитии теории и практики металлургического производства. Однако практические расчеты могут быть осуществлены только для тех систем, у которых известны уравнения состояния. В настоящее время в термодинамике широко используются уравнения для простейших систем, так называемых – идеальных. Частицам идеальной системы приписываются такие

свойства, как шарообразность, бесконечно малые размеры, отсутствие взаимодействия, абсолютная упругость и другие. Поведение реальных термодинамических систем значительно сложнее упрощенной модели и строгая теория состояния реальных систем ещё не создана. Уравнения состояния для реальных систем от измеряемых аргументов (давление, температура, концентрация и др.) оказываются очень сложными, громоздкими и не всегда достаточно точными.

Принципиально другой подход к термодинамическому описанию реальных систем предложил Дж. Льюис в 1905 году, который получил название метод летучести (фугативности) для паров и газов и метод активности в применении к растворам. Метод получил широкое распространение. Было предложено использовать в термодинамических расчетах вместо аналитической концентрации другую величину – активность и считать её концентрацией, которую должна иметь данная система, если бы она была идеальной. Это дало возможность применить к реальным растворам законы идеальных систем. Таким образом, Льюис предложил сохранить функциональные зависимости, полученные для идеальных систем и для реальных, но ввести поправку на неидеальность в сам аргумент, заменив аналитическую концентрацию на активность.

5.1.2. Оценка среднего коэффициента активности. Активность является функцией концентрации и отличается от неё на некоторый множитель, который называется коэффициентом активности

$$a = \gamma \cdot c \quad (5.1)$$

где a – активность;
 γ – коэффициент активности;
 c – аналитическая концентрация.

Тогда потенциал электрода, обратимого к иону, согласно уравнению Нернста будет равен

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

где φ^0 – стандартный потенциал;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – температура, K^0 ;
 F – число Фарадея;
 a – активность иона;
 a^0 – активность твердой фазы (электрода), принимаемой

всегда равной единице;

n – число электронов, участвующих в реакции.

Получим выражение среднего коэффициента активности для солей типа $MeCl_2$



Потенциал электрода, обратимого к катиону, будет равен

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

Аналогично для электрода, обратимого к аниону

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

Измеряемая ЭДС ячейки будет равна

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

Величину $a_+ \cdot a_-^2$ можно преобразовать следующим образом по (5.1)

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

где c_+ – концентрация катионов;

c_- – концентрация анионов;

c – концентрация электролита.

Тогда

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

или

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + 3/2 \frac{RT}{F} \ln(4^{1/3} \cdot c \cdot \gamma_{\pm}) \quad (5.2)$$

где γ_{\pm} – средний коэффициент активности: $\gamma_{\pm} = \sqrt[3]{\gamma_+ \cdot \gamma_-^2}$.

Можно показать, что в общем случае

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

Уравнение (5.2) удобно преобразовать к следующему виду

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln 4^{1/3} + \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln c + \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} = \Delta\varphi^{0'} + \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln c + \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad (5.3)$$

откуда

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

где

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

Окончательно средний коэффициент активности равен

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

5.1.3 Теория Дебая-Гюккеля. Теория исходит из представления о полной диссоциации электролита и образовании вокруг каждого иона ионного облака противоположного заряда при соблюдении общей электронейтральности раствора. Вывод уравнения для среднего коэффициента активности основан на сравнении иона, окруженного ионной атмосферой, с шаровым конденсатором. После соответствующих преобразований получается выражение

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

где A и B – эмпирические коэффициенты, характерные для данного вещества;

d – средний диаметр ионов;

I – ионная сила раствора;

z – заряд иона.

Под ионной силой понимают полусумму произведений из молярностей всех ионов в растворе на квадрат их валентности:

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

Практика показала, что уравнение (5.5) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными при концентрации

водных растворов не выше 0,05н, поэтому в технологических расчётах находит ограниченное применение.

Характерный вид зависимости среднего коэффициента активности от концентрации электролита приведен на рисунке 5.1.

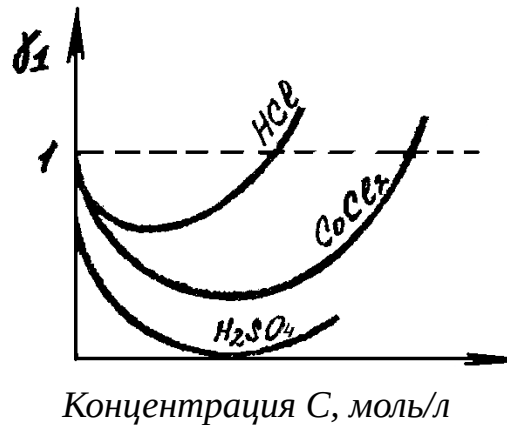
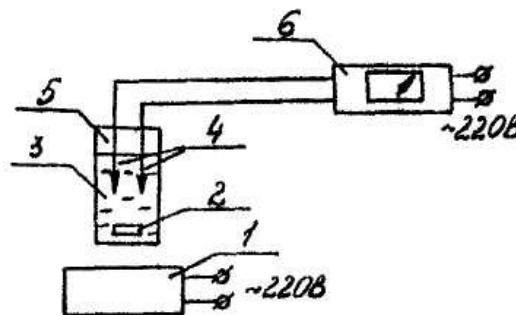


Рисунок 5.1 – Зависимость среднего коэффициента активности для разных электролитов от концентрации

5.2 Лабораторная установка и методика выполнения экспериментов

5.2.1 Лабораторная установка. Схема установки приведена на рисунке 5.2.



1 – магнитная мешалка; 2 – вертушка; 3 – исследуемый раствор; 4 – рабочие электроды; 5 – стакан на 150 мл; 6 – высокоомный вольтметр

Рисунок 5.2 – Схема установки для определения среднего коэффициента активности электролита

5.2.2 Порядок проведения экспериментов. Получить у преподавателя 8... 10 растворов исследуемой соли цветного металла и

соответствующие катион- и аниончувствительные электроды (для катионов это будут электроды из одноименного металла, например $Cu^{+2}-Cu^0$, для анионов – из труднорастворимых соединений, содержащих этот же анион, например $Cl-AgCl$):

1) перед началом опытов измерить температуру растворов или по заданию преподавателя нагреть их в термостате до требуемой величины;

2) начиная с наименьшей концентрации, измерить разность потенциалов в электрохимической ячейке при перемешивании раствора с помощью магнитной мешалки.

Следует обратить особое внимание на необходимость регистрировать равновесные потенциалы электродов, т.е. при окончательно установившемся значении потенциала на вольтметре;

3) результаты опытов представить в виде таблицы по следующей форме:

- исследуемое вещество;
- температура растворов;
- катиончувствительный электрод;
- аниончувствительный электрод.

Таблица 5.1 – Результаты опытов и вычислений

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Концентрация C , моль/л										
Потенциал										
Средний коэффициент										

5.3 Обработка результатов опытов

Средние коэффициенты активности рассчитываются по формуле (5.4)

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

для чего необходимо определить стандартный потенциал ячейки E^0 путем экстраполяции к бесконечно разбавленному раствору, когда $\gamma_{\pm} \approx 1$. Для этого построить график в осях координат $E_{y_{\text{енн}}} - \sqrt{c}$ (рисунок 5.3).

Далее, вычислить величину RT / F при температуре эксперимента в градусах Кельвина; отношение $R/F = 8,61 \cdot 10^{-5} \text{ В}^{\circ}\text{К}$ и

определить по формуле (5.4) средние коэффициенты активности данного электролита.

Результаты вычислений занести в таблицу 5.1, и по этим данным построить график «средний коэффициент активности γ_{\pm} – концентрация соли C , моль/л» (рисунок 5.1).

Сделать выводы по работе. Рекомендуется сравнить полученные результаты с данными, полученными в других условиях.

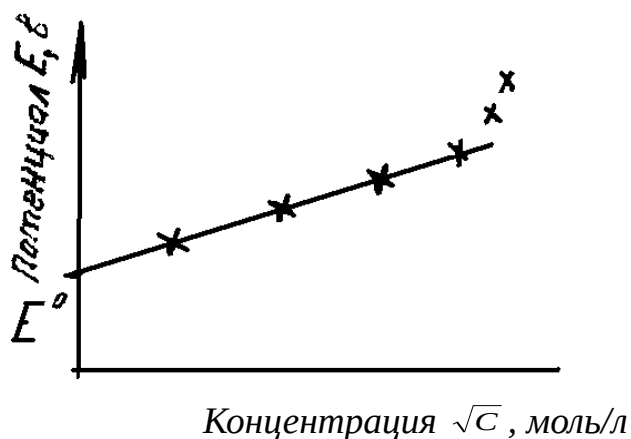


Рисунок 5.3 – Графическое определение стандартного потенциала электрохимической ячейки

Литература

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. : Интермет 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.

Содержание

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1. Изучение термодинамики процессов выщелачивания, сопровождающихся химическими реакциями.....	4
Лабораторная работа № 2. Исследование влияния на растворимость солей различных факторов.....	15
Лабораторная работа № 3. Определение кажущейся константы обмена сильнокислотных катионитов.....	27
Лабораторная работа № 4. Изучение термодинамики прямой катионообменной экстракции металлов при различном расходе щелочи.....	34
Лабораторная работа № 5. Определение среднего коэффициента активности электролита потенциометрическим способом.....	43
Литература.....	50

Министерство образования и науки Республики Казахстан

Павлодарский государственный университет
им. С. Торайгырова

ТЕОРИЯ

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Гидрометаллургия)

Методические указания для лабораторных занятий
для студентов металлургических специальностей

Павлодар
Министерство образования и науки Республики Казахстан

Павлодарский государственный университет
им. С. Торайгырова

Факультет металлургии, машиностроения и транспорта

Кафедра металлургии

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (Гидрометаллургия)

Методические указания для лабораторных занятий
для студентов металлургических специальностей

Павлодар
Кереку
2010

УДК 669.02/.09(07)
ББК 34.3я7
ТЗЗ

**Рекомендовано к изданию заседанием кафедры металлургии
факультета металлургии, машиностроения и транспорта
Павлодарского государственного университета
им. С. Торайгырова**

Рецензент:

кандидат технических наук, профессор Суюндиков М. М.

Составители: З. Б. Каршигина, Г. Б. Байдильдаева,
А. Ж. Таскарина

ТЗЗ Теория металлургических процессов (Гидрометаллургия) :

методические указания для лабораторных занятий для студентов металлургических специальностей / сост. : З. Б. Каршигина, Г. Б. Байдильдаева, А. Ж. Таскарина. – Павлодар : Кереку, 2010. – 50 с.

В методических указаниях студенты изучают термодинамические закономерности процессов выщелачивания, осаждения металлов из растворов в форме сульфидов, исследуют влияние различных факторов на растворимость солей в водных растворах. Представлены работы по термодинамике ионообменных и экстракционных процессов.

Методические указания разработаны для металлургических специальностей.

УДК 669.02/.09(07)
ББК 34.3я7

© Каршигина З. Б. и др., 2010
© ПГУ им. С. Торайгырова, 2010

За достоверность материалов, грамматические и орфографические ошибки ответственность несут авторы и составители

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по УР

ПГУ им. С. Торайгырова

_____ Н. Э. Пфейфер

«__» _____ 2010 г.

Составители: ст. преподаватель З. Б. Каршигина,
ст. преподаватель Г. Б. Байдильдаева,
магистр, ст. преподаватель А. Ж. Таскарина

Кафедра металлургии

Теория металлургических процессов (Гидрометаллургия) :
методические указания для лабораторных занятий для студентов

металлургических специальностей

Утверждено на заседании кафедры «___»_____2010 г. Протокол № _____

Заведующий кафедрой _____ М. М. Суюндиков

Одобрено учебно-методическим Советом ФММиТ «__»_____2010 г. Протокол № _____

Председатель УМС _____ Ж. Е. Ахметов

СОГЛАСОВАНО

Декан ФММиТ _____ Т. Т. Токтаганов «___»_____2010 г.

Нормоконтролер ОМК _____ Г. С. Баяхметова «___»_____2010 г.

ОДОБРЕНО

Начальник ОП и МОУП _____ А. А. Варакута «___»_____2010 г.

РЕЦЕНЗИЯ

на методические указания для лабораторных работ по дисциплине «Теория металлургических процессов» для студентов металлургических специальностей З.Б. Каршигиной, Г.Б. Байдильдаевой, А.Ж. Таскариной

Методические указания по теории металлургических процессов имеют важное значение в общенаучной и специальной подготовке студентов, специализирующихся по металлургии черных и цветных металлов.

В лабораторном практикуме студенты изучают термодинамические закономерности процессов выщелачивания, осаждения металлов из растворов в форме сульфидов, исследуют влияние различных факторов на растворимость солей в водных растворах. Представлены работы по термодинамике ионообменных и экстракционных процессов.

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.

к.т.н., профессор

М.М. Суюндиков

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 «Теория металлургических процессов». 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