

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСАДЖЕННЯ МАЛАХІТУ З РОЗЧИНУ МІДІ (II) НІТРАТУ КАЛЬЦИНОВАНОЮ СОДОЮ ЗА РІЗНИХ МОЛЬНИХ СПІВВІДНОШЕНЬ МІЖ РЕАГЕНТАМИ

© Яворський В.Т., Перекупко А.В., 2008

Встановлено відповідність і взаємозв'язок між рН і мольним співвідношенням реагентів у реакційному середовищі системи $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Високі значення ступеня осадження іонів міді у тверду фазу (99,37...99,67 %) забезпечує співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1\text{--}1,2$, що відповідає рН розчину 5,5...6,8. Непрореагована сода у маточному розчині перетворюється на натрій гідрокарбонат унаслідок реакції взаємодії з вуглекислим газом.

Accordance and interdependence between pH and by molar correlation of reagents in the reactionary medium of the system $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ have been shown in this work. The high values of degree of precipitation of copper ions in a solid phase (from 99,37 to 99,67 %) are provided by correlation $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1\text{--}1,2$, that corresponds to pH from 5,5 to 6,8. Unreacted soda in uterine solution is transformed in sodium hydrocarbonate as a result of reaction of interaction with carbon dioxide.

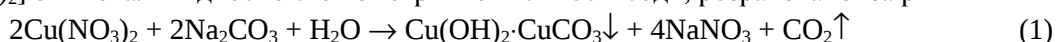
Аналіз останніх досліджень і публікацій. У запатентованому нами способі одержання малахіту [1] вихідними реагентами є розчини міді (II) нітрату і кальцинованої соди. Цей спосіб дає можливість одержати не лише основний продукт високої якості, а і супутній товарний продукт – натрієву селітру.

У попередніх роботах [2–5] ми вивчили кінетику осадження малахіту і швидкість фільтрування одержаного осаду за різних температур і в різних гідродинамічних умовах. Показано, що завершальний період осадження відбувається в дифузійній області, причому лімітуючою стадією є дифузія утвореного за реакцією вуглецю (IV) оксиду в газову фазу, визначено оптимальні параметри здійснення процесу.

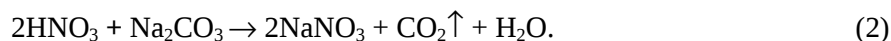
Постановка проблеми. Одним з основних чинників, які впливають на технологічні показники хімічного осадження, є співвідношення між осаджувачем (кальцинованою содою) і сіллю (міді нітратом).

Мета роботи. Визначення взаємозв'язку між рН і мольним співвідношенням реагентів у реакційному середовищі системи $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ для одержання максимального ступеня осадження іонів Cu^{2+} з розчину і уточнення механізму реакції осадження.

Експериментальна частина. Дослідження виконували у термостатованому скляному реакторі, устаткованому дволопатевою фаолітовою мішалкою, за фіксованих значень температури (293 K), швидкості обертання мішалки (200 об/хв) і тривалості осадження (29 хв). У дослідженнях використовували початковий розчин нітрату міді, який містив (г/л): $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 626,50; HNO_3 3,56; H_2O 839,94, і 17,9 % водний розчин кальцинованої соди. Мольне співвідношення між реагентами $[\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ змінювали відносно стехіометричної кількості соди, розрахованої за рівнянням

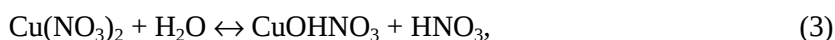


До цієї кількості додавали сталу кількість соди, необхідну для нейтралізації вільної кислоти у початковому розчині і розраховану за рівнянням

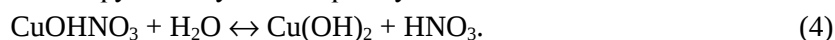


Загальну лужність розчину (лужність за метилоранжем Л) визначали титруванням розчином HCl у присутності індикатора метилоранжу, а лужність за фенолфталеїном Ф – титруванням розчином HCl у присутності індикатора фенолфталеїну. Залежно від співвідношення між величинами Л і Ф розраховували, який вид лужних аніонів містить розчин: карбонати, гідрокарбонати чи гідроксиди [6]. Значення рН фільтрату заміряли на універсальному іономірі типу ЭВ-74 з точністю $\pm 0,2$ одиниці.

Результати експериментів та їхнє обговорення. Як бачимо з рис.1, при додаванні кальцинованої соди у кількостях, менших від стехіометричної норми, рН розчину поступово зростає від 0, що відповідає початковому розчину міді (II) нітрату, до 5 за співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,0$. При застосуванні невеликого надлишку соди понад стехіометричну норму $[\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1]$ розчин залишається слабкокислим, незважаючи на те, що у всіх дослідах додавалась надлишкова кількість соди, розрахована для нейтралізації вільної HNO_3 у початковому розчині. Це можна пояснити лише тим, що непрореагований міді (II) нітрат гідролізує за реакцією першого ступеня гідролізу



а також незначною мірою – за реакцією другого ступеня гідролізу



Унаслідок перебігу реакцій гідролізу (3-4) у розчині утворюється нітратна кислота. Крім того, що кислота нейтралізує частину соди за реакцією (2), кисла реакція середовища повинна спричиняти частковий перебіг реакції розчинення утвореного осаду основного карбонату

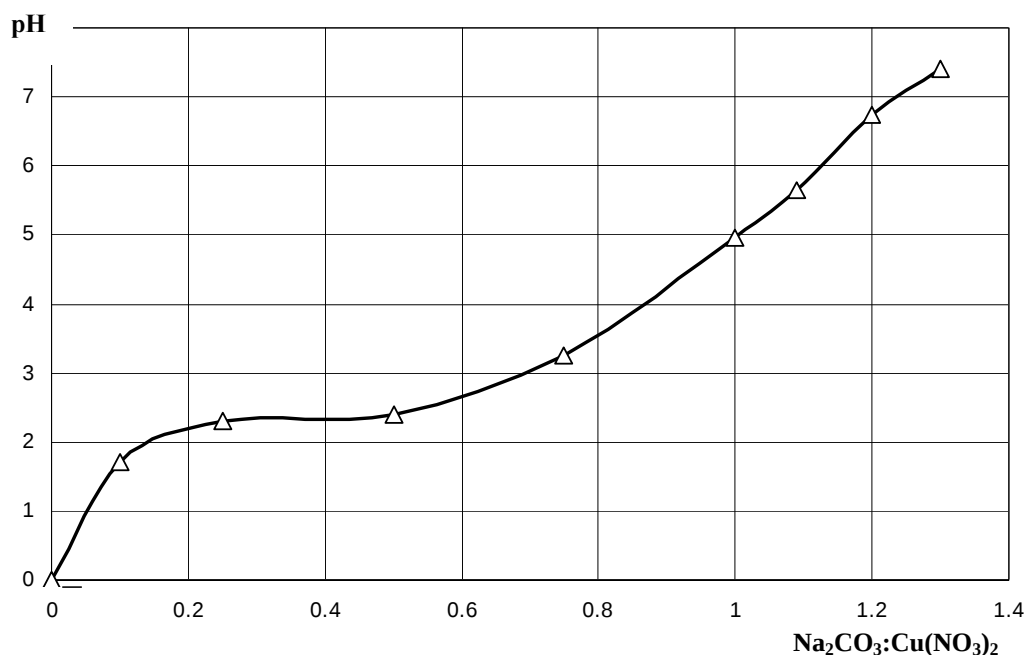
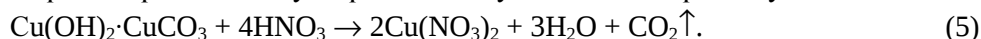


Рис.1. Залежність рН розчину від співвідношення між реагентами

У зв'язку з можливістю перебігу реакцій (2, 5) можна очікувати, що ступінь вилучення іонів Cu^{2+} з розчину у тверду фазу буде менший, ніж теоретично можливий.

Лише за співвідношень $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,2-1,3$, які значно перевищують стехіометричну кількість кальцинованої соди, реакція середовища є близькою до нейтральної (рН = 6,77–7,40). Відсутність вільної нітратної кислоти у розчині у такому разі давала підстави припустити, що ступінь осадження іонів Cu^{2+} у тверду фазу буде максимально наближеним до 100 %.

Залежність ступеня осадження іонів Cu^{2+} від співвідношення між початковими реагентами показана на рис. 2, з якого видно, що із збільшенням кількості кальцинованої соди у межах 0...1 від стехіометричної норми спостерігається лінійне зростання ступеня виділення Cu^{2+} в осад. Однак, як і очікували, практично одержані ступені вилучення є нижчими, ніж теоретично можливі для введеної кількості кальцинованої соди. За умови введення малої кількості кальцинованої соди (наприклад, 0,1 від стехіометричної норми) практично одержаний ступінь осадження дорівнює теоретично можливому. Це можна пояснити тим, що у розчині у такому разі залишається дуже велика кількість непрореагованого міді (II) нітрату. Як відомо, ступінь гідролізу концентрованого розчину солі є незначним, тому додана кальцинована сода витрачається лише на реакцію осадження малахіту (1). При подальшому збільшенні кількості осаджувача усе більша маса $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ бере участь у реакції (1), а розведені розчини солі гідролізують сильніше, внаслідок чого утворюється більша маса нітратної кислоти, на нейтралізацію якої витрачається сода. У зв'язку з цим усе менша маса соди бере участь у реакції осадження, тому практично одержаний ступінь вилучення іонів Cu^{2+} у тверду фазу все більше відрізняється від теоретично можливого (кут нахилу лінії 1 на рис. 2 менший, ніж кут нахилу теоретичної лінії 1'). Отже, ці результати підтверджують висловлені вище припущення про витрату кальцинованої соди не лише на реакцію осадження малахіту (1), але і на реакцію нейтралізації нітратної кислоти, утвореної внаслідок гідролізу солі $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ за реакціями (3–4).

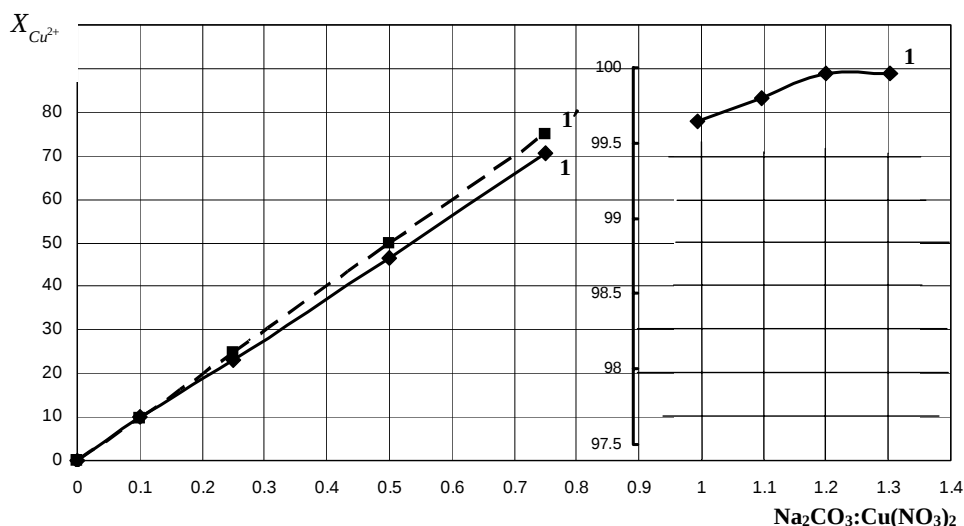


Рис.2. Зміна ступеня вилучення іонів Cu^{2+} з розчину $X_{\text{Cu}^{2+}}$, % (1 – експериментальні дані, 1' – теоретично можливі значення) залежно від співвідношення між реагентами

При збільшенні кількості осаджувача понад стехіометричну норму ступінь вилучення іонів міді у тверду фазу зростає від 99,67 % за $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1$ до 99,97 % за відношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,2$ і при подальшому збільшенні цього співвідношення практично не змінюється. Загальну лужність розчину, визначену для співвідношень $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \geq 1$, згідно з методикою [6] перераховували на вміст натрію гідрокарбонату, оскільки за одержаних значень рН лужність за фенолфталеїном дорівнювала нулю, а, отже, карбонатні і гідроксильні іони у розчині відсутні (таблиця).

Оскільки натрію гідроксид у розчині за цих умов відсутній, то утворення натрію гідрокарбонату не можна пояснити реакцією гідролізу кальцинованої соди згідно з даними літератури [7]



Найімовірнішим поясненням наявності натрію гідрокарбонату у маточному розчині може бути, очевидно, те, що CO_2 , який виділяється за рівняннями реакцій (1–2, 5), насичує рідину і взаємодіє з кальцинованою содою за реакцією



Залежність концентрації NaHCO_3 у маточному розчині від співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і рН розчину

Співвідношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	рН маточного розчину	Загальна лужність розчину Л, екв/л	Лужність за фенол-фталейном Ф, екв/л	Концентрація в маточному розчині, %		
				NaHCO_3	Na_2CO_3	NaOH
1:1	4,97	0,017	0	0,127	0	0
1,1:1	5,54	0,018	0	0,133	0	0
1,2:1	6,77	0,023	0	0,173	0	0
1,3:1	7,40	0,068	0	0,510	0	0

Отже, виконані дослідження дають можливість зробити висновок про взаємозв'язок і відповідність між параметром рН і співвідношенням реагентів у реакційному середовищі системи $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. На підставі цієї залежності за значенням рН системи можна контролювати тривалість осадження. Для одержання високих значень ступеня осадження іонів міді у тверду фазу оптимальним співвідношенням між реагентами можна вважати відношення $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1\text{--}1,2$, що відповідає інтервалу зміни рН розчину 5,5...6,8.

Висновки. 1. Між рН і мольним співвідношенням реагентів у реакційному середовищі системи $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ існує відповідність і взаємозв'язок. Для одержання високих значень ступеня осадження іонів міді у тверду фазу (99,37...99,67 %) необхідним співвідношенням між реагентами є $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1,1\text{--}1,2$, що відповідає рН розчину 5,5...6,8.

2. Непрореагована сода в маточному розчині перетворюється на натрій гідрокарбонат унаслідок реакції взаємодії з вуглекислим газом, що виділяється під час осадження малахіту. Утворений натрію гідрокарбонат участі у реакції осадження малахіту не бере.

1. Деклар. патент України на корисну модель №5584, МПК С 91G 3/08. Спосіб одержання основного карбонату міді / Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В. – №20040705794; Заявл.14.07.2004; Опубл. 15.03.2005. Бюл.№3. 2. Перекупко Т.В., Єфремов О.В., Перекупко А.В. Одержання малахіту з розчинів нітрату міді (II) і кальцинованої соди // Вісник НУ "Львів. Політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С.29–31. 3. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В. Дослідження впливу співвідношення міді реагентами і температури на показники хімічного осадження малахіту // Матеріали VIII Міжнар. науково-практ. конф. "Наука і освіта 2005". – Т.70. Хімія. – Дніпропетровськ, 2005. – С.51–53. 4. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В. Фільтрування малахіту, осадженого в різних гідродинамічних умовах // Вісник НУ "Львів. політехніка" Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – № 590. – С. 28–33. 5. Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Перекупко А.В. Дослідження фільтраційних властивостей свіжоосадженого і постарілого малахіту // Сборник научн. трудов по материалам межд. научно-практ. конференции "Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2007". – Т.3. Технические науки. – Одесса, 2007. – С. 7–79. 6. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Кульский Л.А., Горюновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А.: В 2-х частях. – Ч.1. – К.: Наукова думка, 1980. – С. 286–290. 7. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.