

Міністерство освіти і науки України
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні
Запорізького національного університету

Т.М. Нестеренко

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Методичні вказівки
до практичних занять
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 136 «Металургія»
освітньо-професійної програми «Металургія»

Затверджено
вченою радою ЗНУ
Протокол № 10 від 29.04.2025 р.

Запоріжжя
2025

УДК 669.05
Н561

Нестеренко Т.М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : методичні вказівки до практичних занять для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія». Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2025. 64 с.

У виданні подано зміст практичних занять відповідно до силабуса дисципліни «Теоретичні основи гідрометалургійних процесів», а саме: теоретичні відомості, методики та приклади розрахунків, індивідуальні завдання й довідкові матеріали до виконання розрахунків, що використовують для вивчення металургійних процесів виробництва кольорових металів і їх сполук (вилуговування, осадження малорозчинних сполук, розділення неоднорідних систем відстоюванням, кристалізації з водних розчинів, рідинної екстракції, йонного обміну тощо). Для перевірки рівня засвоєння програмного матеріалу запропоновано контрольні запитання, для поглибленого вивчення питань дисципліни та виконання практичних завдань рекомендовано літературу. Визначення ключових термінів і понять наведено у глосарії.

Для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра спеціальності 136 «Металургія», які навчаються за освітньо-професійною програмою «Металургія».

Рецензент

Ю. О. Бєлоконь, д.т.н., проф., завідувач кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Відповідальний за випуск

Ю. О. Бєлоконь, д.т.н., проф., завідувач кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Практичне заняття № 1. Термодинаміка простого розчинення та випарювання, що супроводжується хімічною реакцією.....	6
Практичне заняття № 2. Кінетика випарювання.....	14
Практичне заняття № 3. Термодинаміка осадження малорозчинних сполук.....	23
Практичне заняття № 4. Відстоювання неоднорідних систем.....	29
Практичне заняття № 5. Основи процесів кристалізації з водних розчинів та випарювання.....	35
Практичне заняття № 6. Основи екстракційних і йонообмінних процесів...	44
Глосарій.....	58
Використана література.....	60
Рекомендована література.....	61
Додаток А. Довідкові матеріали.....	63

ВСТУП

Курс «Теоретичні основи гідрометалургійних процесів» входить до циклу дисциплін професійної підготовки освітньо-професійної програми «Металургія» першого (бакалаврського) рівня.

Гідрометалургійні процеси виробництва кольорових металів, в основу яких покладено взаємодії систем і перетворення їхніх складових, розглянуто у двох аспектах – термодинамічному й кінетичному.

За сукупністю термодинамічних і кінетичних даних можна визначити науково обґрунтовані режими проведення технологічних операцій, правильно підібрати типи апаратів. Знання термодинамічних і кінетичних характеристик важливе також для створення математичних моделей гідрометалургійних процесів.

Метою викладання навчальної дисципліни «Теоретичні основи гідрометалургійних процесів» є формування у студентів знань теоретичних основ і практичного здійснення типових гідрометалургійних процесів, необхідних для пошуку оптимальних технологічних схем та обладнання для отримання кольорових металів, здатності оцінювати різні способи вдосконалення відповідних процесів.

Завданням дисципліни є вивчення теоретичних основ гідрометалургійних процесів, оволодіння методиками виконання технологічних розрахунків і здійснення гідрометалургійних процесів, а також вибору оптимальних технологічних схем отримання кольорових металів гідрометалургійними методами.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен

знати:

- основні стадії технологічного процесу гідрометалургійної переробки сировини;
- термодинаміку й кінетику основних гідрометалургійних процесів;
- принцип дії і методики розрахунку типової гідрометалургійної апаратури;
- методики проведення технологічних розрахунків гідрометалургійних процесів;

уміти:

- аналізувати останні досягнення науки і техніки, передовий світовий досвід щодо отримання кольорових металів та їх сполук гідрометалургійними методами;
- оцінювати переваги та недоліки гідрометалургійних технологій, які використовують при виробництві кольорових металів;
- вибирати оптимальні технологічні схеми для отримання кольорових металів та їх сполук з рудної і вторинної сировини гідрометалургійними методами;
- виконувати технологічні розрахунки гідрометалургійних процесів щодо отримання кольорових металів з рудної і вторинної сировини;

- обґрунтувати та визначити тип реактора для здійснення гідрометалургійного процесу;
- використовувати методики обчислення параметрів і показників гідрометалургійних процесів отримання кольорових металів і їх сполук;
- знаходити оптимальні технологічні умови проведення гідрометалургійних процесів.

Розробка нових технологій отримання кольорових металів із бідних, важкозбагачуваних руд і низькоякісної вторинної сировини поширює інтерес до гідрометалургійних процесів переробки сировини, які забезпечують комплексність та безвідходність переробки рудної і вторинної металургійної сировини в умовах загострення екологічної ситуації в Україні. Внаслідок цього підвищуються вимоги до рівня теоретичних знань майбутніх технічних фахівців і дослідників, що потребує розробки сучасної навчальної літератури для їх підготовки.

Методичні вказівки дозволять здобувачам ступеня вищої освіти бакалавра за наведеними теоретичними відомостями та методиками розрахунків виконати завдання до практичних занять, що передбачені силабусом навчальної дисципліни «Теоретичні основи гідрометалургійних процесів».

Практичне заняття № 1

ТЕРМОДИНАМІКА ПРОСТОГО РОЗЧИНЕННЯ ТА ВИЛУГОВУВАННЯ, ЩО СУПРОВОДЖУЄТЬСЯ ХІМІЧНОЮ РЕАКЦІЄЮ

Мета заняття:

– вивчити основні термодинамічні характеристики процесу вилуговування, методи визначення ентальпії гідратації йонів, енергії Гіббса розчинення, константи рівноваги;
– опанувати методиками проведення розрахунків основних термодинамічних характеристик процесів вилуговування (енергії кристалічної ґратки, ентальпії гідратації йона, теплоти розчинення солі, мінімальної витрати реагенту для перебігу вилуговування, надлишку реагенту, константи рівноваги).

Теоретична частина

Термодинамічні функції гідрометалургійного процесу дають змогу визначити умови (температуру, тиск, концентрацію реагентів та ін.), за яких можливе його здійснення. Термодинаміка дає можливість розрахувати енергетичний баланс процесу, теоретичну витрату реагенту і максимальні видобування за певної витрати реагенту за значеннями констант рівноваги реакцій [1,2].

Залежно від характеру фізико-хімічних процесів, що відбуваються при вилуговуванні, розрізняють просте розчинення та вилуговування, що супроводжується хімічною реакцією.

Термодинаміка простого розчинення. Термодинамічна можливість перебігу простого розчинення визначається негативним значенням зміни вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G_{\text{розч}}^{\pm} = \Delta H_{\text{розч}}^{\pm} - T \cdot \Delta S_{\text{розч}}^{\pm} . \quad (1.1)$$

Теплоту розчинення твердих речовин $\Delta H_{\text{розч}}$, кДж/моль, знаходять за гідратаційним циклом:

$$\Delta H_{\text{розч}} = -U_{\text{кр}} + \Delta H_{\text{гiдр}}^{+} + \Delta H_{\text{гiдр}}^{-} , \quad (1.2)$$

або, якщо відомі розчинності солі за різних температур, за формулою:

$$\lg \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{розч}}}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) , \quad (1.3)$$

де $U_{\text{кр}}$ – енергія кристалічної ґратки, кДж/моль;

$\Delta H_{\text{гiдр}}^{+}$, $\Delta H_{\text{гiдр}}^{-}$ – ентальпія гідратації відповідно катіона та аніона, що входять до складу солі, кДж/моль;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);

P_1 , P_2 – розчинність солі за температур T_1 і T_2 .

Енергію кристалічної ґратки $U_{\text{кр}}$, кДж/моль, кристалів, утворених йонами,

що не поляризують один одного (галогеніди лужних і лужноземельних металів, солі з великими комплексними йонами), розраховують за напівемперичним рівнянням А. Д. Капустинського:

$$U_{кр} = 1202,5 \cdot \frac{z_K \cdot z_A \cdot n}{r_K + r_A} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{r_K + r_A} \right) \quad (1.4)$$

або з термодімічного циклу Борна–Габера:

$$U_{кр} = -\Delta H_{утв} + Q_{субл} + Q_{дис} + Q_{йон} + Q_a, \quad (1.5)$$

де z_K, z_A – заряди катіона та аніона;

r_K, r_A – кристалохімічні радіуси катіона та аніона, Å;

n – число йонів, що утворюють молекулу цієї солі;

$\Delta H_{утв}$ – зміна ентальпії (тепловий ефект) утворення кристала солі, кДж/моль;

$Q_{субл}$ – теплота сублімації атома металу, кДж/моль;

$Q_{дис}$ – енергія дисоціації молекули газу, кДж/моль;

$Q_{йон}$ – енергія йонізації атомів металу, кДж/моль;

Q_a – теплота приєднання електрона до атому газу або спорідненість атома газу до електрона, кДж/моль.

Досить висока точність і простота обчислення енергії гідратації йона забезпечується в разі використання емпіричних рівнянь. Перше рівняння близьке за формою до рівняння Борна:

$$\Delta H_{гидр} = -692,5 \cdot z^2 / (r_{ii} + \Delta), \quad (1.6)$$

де $\Delta H_{гидр}$ – ентальпія гідратації йона, кДж/моль;

z – величина заряду йона;

r_{ii} – радіус йона, Å;

Δ – стала поправка, що дорівнює для аніонів 0,4 Å, для катіонів 0,8 Å.

Дуже хороший збіг з експериментом для йонів лужних металів і галогенідів дає рівняння, запропоноване К. П. Міщенко. Під час розрахунку за цим рівнянням припускають, що домінантна роль у зміні ентальпії йонів при гідратації належить йон-дипольній взаємодії:

$$\Delta H_{гидр} = -N_A \cdot n \cdot z \cdot e \cdot \mu / (r_{ii} + r_{H_2O} \pm \beta)^2, \quad (1.7)$$

де $\Delta H_{гидр}$ – ентальпія гідратації йона, кДж/моль;

N_A – число Авогадро;

n – число молекул води в найближчому до йона шарі;

z – величина заряду йона (без урахування його знака);

e – заряд електрона;

μ – дипольний момент води;

r_{ii} – радіус йона, Å;

r_{H_2O} – ефективний радіус молекули води, що дорівнює 1,93 Å;

β – поправка, що враховує асиметрію центрів диполя в молекулі води та йона, тобто для катіона $\beta = +0,25 \text{ \AA}$, для аніона $\beta = -0,25 \text{ \AA}$.

Підставляючи у рівняння (1.7) $r_{H_2O} = 1,93 \text{ \AA}$, $\beta = 0,25 \text{ \AA}$, $n = 8$ (однаково для всіх йонів) і числові значення решти величин, отримуємо:

$$\Delta H_{\text{зідр}} = -4252,7 \cdot z / (r_{\text{и}} + 1,93 \pm 0,25)^2. \quad (1.8)$$

Теплоти розчинення кислот у воді розраховують за емпіричними формулами:

для сульфатної кислоти ($\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$)

$$\Delta H_{\text{розч}} = -74,83 \cdot n / (n + 1,8),$$

для хлоридної кислоти ($\text{HCl} + n\text{H}_2\text{O}$)

$$\Delta H_{\text{розч}} = -5,03 \cdot n / (n + 1,54),$$

для нітратної кислоти ($\text{HNO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$)

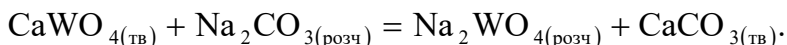
$$\Delta H_{\text{розч}} = -37,71 \cdot n / (n + 1,74),$$

де $\Delta H_{\text{розр}}$ – теплота (ентальпія) розчинення кислоти, кДж/моль;

n – число г-молів води, в якому розчиняється 1 г-моль кислоти.

Термодинаміка процесів вилуговування, що супроводжується хімічною реакцією. Одним з типів хімічних реакцій, що відбуваються під час вилуговування, є обмінні реакції. Всі показники розчинення, в тому числі й технологічні (витрата реагентів, вилучення компонента в розчин тощо), визначаються величиною концентраційної константи рівноваги K_C .

Термодинамічний аналіз обмінних реакцій розглянемо на прикладі вилуговування вольфраму з мінералу шеєліту CaWO_4 розчином соди:



Рівновага реакції досягається при певному співвідношенні між концентраціями продукту та реагенту в розчині:

$$K_C = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]_{\text{рівн}}}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{рівн}}} = \frac{[\text{WO}_4^{2-}]_{\text{рівн}}}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{рівн}}}.$$

Концентраційну константу рівноваги можна перетворити таким чином:

$$K_C = \frac{[\text{WO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}]} = \frac{PP_{\text{CaWO}_4}}{PP_{\text{CaCO}_3}}, \quad (1.9)$$

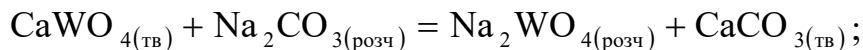
де PP_{CaWO_4} , PP_{CaCO_3} – добуток розчинності малорозчинних сполук CaWO_4 і CaCO_3 відповідно.

Якщо добутки розчинності сполук відомо (знайдено у довідниках або обчислено за даними розчинності цих сполук), то знаходять концентраційну константу рівноваги K_C і енергію Гіббса реакції:

$$\Delta G_{реак}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_C. \quad (1.10)$$

Рівноважні концентрації та надлишок реагенту, достатній для повного вилучення металу в розчин, при відомому вихідному складі системи визначають за величиною константи рівноваги,

Розглянемо, як визначають рівноважні концентрації реагентів і продуктів реакції, якщо відомий вихідний склад системи:



1) до початку реакції маємо речовин, моль:



2) вступило у реакцію або утворилося, моль:



3) у стані рівноваги речовин маємо, моль:



4) усього під час рівноваги, моль:

$$1 - x + 1 - x + x + x = 2;$$

5) рівноважні концентрації, мольні частки:



Константа рівноваги має вигляд:

$$K_C = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{x/2}{(1-x)/2} = \frac{x}{1-x}. \quad (1.11)$$

Для відомої величини K_C з рівняння (1.11) знаходимо x і рівноважні концентрації речовин.

Для визначення надлишку соди чинять аналогічно, але у вихідному стані на 1 моль CaWO_4 беруть n моль Na_2CO_3 . Далі припустимо, що 1 моль CaWO_4 повністю надійшов у розчин, при цьому витрачається 1 моль соди. Тоді константа рівноваги набуває вигляду:

$$K_C = \frac{[\text{Na}_2\text{WO}_4]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3]} = \frac{1/(n+1)}{(n-1)/(n+1)} = \frac{1}{n-1},$$

звідки

$$n = 1 + \frac{1}{K_C},$$

тоді надлишок соди становитиме $1/K_C$.

Аналогічні розрахунки можна провести для будь-якої хімічної реакції, яку бажано записати так, щоб при компоненті, що розглядається, стехіометричний коефіцієнт дорівнював одиниці. В цьому випадку термодинамічно необхідну кількість реагенту завжди буде віднесено до 1 моль

компонента.

Приклади розрахунків

Приклад 1.1. Визначити ентальпії гідратації хлориду амонію та йонів, що входять до складу солі NH_4Cl , якщо $r_{\text{NH}_4^+} = 1,42 \cdot 10^{-10}$ м (1,42 Å), $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м (1,81 Å).

Розв'язання

Розраховуємо ентальпії гідратації катіона NH_4^+ і аніона Cl^- за емпіричним рівнянням (1.8):

$$\Delta H_{\text{гидр}}(\text{NH}_4^+) = -4252,7 \cdot 1 / (1,42 + 1,93 + 0,25)^2 = -328,140 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{гидр}}(\text{Cl}^-) = -4252,7 \cdot 1 / (1,81 + 1,93 - 0,25)^2 = -349,151 \text{ кДж/моль}.$$

Розраховуємо ентальпію гідратації солі NH_4Cl :

$$\Delta H_{\text{гидр}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = -328,140 + (-349,151) = -677,291 \text{ кДж/моль}.$$

Відповідь. Ентальпія гідратації катіонів NH_4^+ дорівнює $-328,140$ кДж/моль; ентальпія гідратації аніонів Cl^- дорівнює $-349,151$ кДж/моль; ентальпія гідратації солі NH_4Cl дорівнює $-677,291$ кДж/моль.

Приклад 1.2. Визначити енергію кристалічної ґратки для MgCl_2 за формулою Капустинського та за термодинамічним циклом, якщо $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,74 \cdot 10^{-10}$ м (0,74 Å), $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \cdot 10^{-10}$ м (1,81 Å), $\Delta H_{\text{MgCl}_2}^0 = -641,8$ кДж/моль, $Q_{\text{субл. Mg}} = 147,0$ кДж/моль, $Q_{\text{дис. Cl}_2} = 242,0$ кДж/моль, $Q_{\text{йон. Mg}} = 2195$ кДж/моль, $Q_{\text{aCl}} = 363,0$ кДж/моль.

Розв'язання

Виконуємо обчислення за формулою А.Д. Капустинського (1.4):

$$U_{\text{кр}} = 1202,5 \cdot \frac{2 \cdot 1 \cdot 3}{0,74 + 1,81} \cdot \left(1 - \frac{0,345}{0,74 + 1,81} \right) = 2445,6 \text{ кДж/моль};$$

за термохімічним циклом:

$$U_{\text{кр}} = -\Delta H_{\text{MgCl}_2}^0 + Q_{\text{субл. Mg}} + Q_{\text{дис. Cl}_2} + Q_{\text{йон. Mg}} - 2 \cdot Q_{\text{aCl}} = 641,8 + 147,0 + \\ + 242,0 + 2195,0 - 2 \cdot 363,0 = 2499,8 \text{ кДж/моль}.$$

Енергія кристалічної ґратки за довідковими даними дорівнює $2500,3$ кДж/моль. Отже, відхилення в розрахунках не перевищують $2,2$ %.

Відповідь. Енергія кристалічної ґратки за формулою А.Д. Капустинського і за термохімічним циклом дорівнює відповідно $2445,6$ кДж/моль і

2499,8 кДж/моль.

Приклад 1.3. Потрібно приготувати 1 м³ розчину, що містить 120 г/дм³ сульфатної кислоти (густина 1,08 г/см³). Визначити, скільки теплоти виділяється під час розчинення 96 %-ї сульфатної кислоти (густина 1,84 г/см³).

Розв'язання

В 1 м³ розчину заданого складу міститься 120 кг сульфатної кислоти, що відповідає

$$120 / (0,96 \cdot 1,84) = 68 \text{ дм}^3 \text{ концентрованої кислоти}$$

та

$$1000 - 68 = 932 \text{ дм}^3 \text{ води.}$$

Розраховуємо масу води, що міститься в 1 м³ розчину заданого складу, враховуючи його густину:

$$1080 - 120 = 960 \text{ кг.}$$

Визначаємо кількість молів кислоти і води в 1 м³ розчину:

$$120 : 98 = 1,224 \text{ кг-моль кислоти,}$$

$$960 : 18 = 53,333 \text{ кг-моль води.}$$

Тоді 1 кг-моль кислоти розчиняється у

$$53,333 : 1,224 = 43,573 \text{ кг-моль води.}$$

Обчислюємо теплоту розчинення сульфатної кислоти у воді:

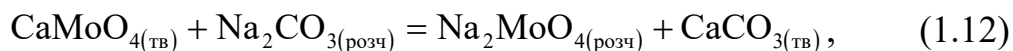
$$\Delta H_{\text{розч}} = -74,83 \cdot 43,573 / (43,573 + 1,8) = -71,9 \text{ кДж/моль.}$$

Відповідь. Під час розчинення 96 %-ї сульфатної кислоти виділяється 71,9 кДж/моль теплоти.

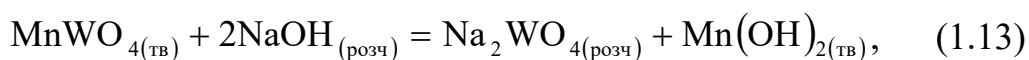
Завдання для самостійної роботи

Завдання 1.1. Для заданої солі (табл. 1.1) відомі радіуси йонів, з яких вона складається (Додаток А, табл. А.1). Визначити енергію кристалічної ґратки, ентальпії гідратації йонів, мольну та питому теплоти розчинення солі.

Завдання 1.2. Під час вилуговування відбувається взаємодія речовин за обмінною реакцією:



або



для якої відома температурна залежність константи рівноваги:

$$\text{для реакції (1.12)} \quad \lg K_C = -\frac{830,1}{T} + 2,875 ;$$

для реакції (1.13)
$$\lg K_c = -\frac{2325}{T} + 6,652 .$$

При заданій температурі T (табл. 1.1) визначити:

а) рівноважні концентрації речовин у розчині та ступінь вилугування, якщо вихідні речовини вступають у взаємодію в еквівалентних співвідношеннях;

б) надлишок рідкого реагенту, необхідний для повного вилугування твердої фази.

Таблиця 1.1 – Вихідні дані до розрахунку завдання 1.1 та завдання 1.2

Номер варі- анта	Завдання 1.1 речовина	Завдання 1.2	
		номер реакції	температура T , К
1	CaF ₂	1.12	303
2	AgCl	1.12	308
3	LiBr	1.12	313
4	BaI ₂	1.12	318
5	NaF	1.12	323
6	CdCl ₂	1.12	328
7	NaBr	1.12	333
8	AlCl ₃	1.12	338
9	SrF ₂	1.12	343
10	KCl	1.12	348
11	CaBr ₂	1.12	353
12	BiI ₃	1.12	358
13	RbF	1.12	363
14	CuCl ₂	1.12	368
15	AlBr ₃	1.12	373
16	RbI	1.12	383
17	CaCl ₂	1.12	393
18	LiF	1.13	303
19	KBr	1.13	308
20	CaI ₂	1.13	313
21	NH ₄ F	1.13	318
22	NaCl	1.13	323
23	SrBr ₂	1.13	328
24	NH ₄ I	1.13	333
25	HgCl ₂	1.13	338

Контрольні запитання

1. Що таке гідратація?
2. Які експериментальні методи використовують для визначення енергії гідратації?
3. Які емпіричні рівняння використовують для розрахунку ентальпії гідратації?
4. Які емпіричні рівняння використовують для розрахунку енергії кристалічної ґратки?
5. Які емпіричні рівняння використовують для розрахунку теплоти розчинення?
6. Які перетворення розглядають при складанні циклу розчинення?
7. Які перетворення розглядають при складанні циклу Борна-Габера?
8. Яку величину потрібно знати для визначення загальної мінімальної витрати реагенту?
9. Як обчислюють рівноважні концентрації речовин у розчині?
10. Що таке термодинамічно необхідна кількість реагенту? Як її обчислюють?
11. Як обчислити надлишок реагенту, достатній для повного вилучення металу в розчин?

Практичне заняття № 2

КІНЕТИКА ВИЛУГОВУВАННЯ

Мета заняття:

– вивчити основні кінетичні характеристики процесів вилуговування;
– опанувати методиками проведення розрахунків кінетичних характеристик процесів вилуговування (уявної енергії активації, порядку реакції за речовиною) та визначення лімітувальної стадії перебігу процесу вилуговування.

Теоретична частина

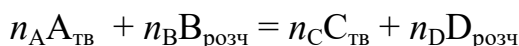
Кінетичні характеристики дозволяють оцінити швидкість гідрометалургійного процесу, а отже, його продуктивність. Аналіз кінетичних характеристик дає можливість зробити висновки про лімітувальні стадії і механізм перебігу процесу, визначити основні напрями його інтенсифікації.

Швидкість хімічних реакцій визначається кількістю енергетично ефективних (активних) зіткнень між частинками реагуючих між собою речовин, тобто таких зіткнень, за яких стає можливою перебудова хімічних зв'язків: руйнування зв'язків вихідних сполук і утворення нових зв'язків у структурі утворюваних нових молекул продуктів реакції. Число активних зіткнень залежить від числа частинок (молекул, атомів, йонів та ін.), енергія яких достатня для збудження і перебудови хімічних зв'язків, а це число, у свою чергу, визначається загальною кількістю частинок в одиниці об'єму реакційного середовища.

Імовірність зіткнення реагуючих частинок пропорційна концентраціям реагуючих речовин. Така закономірність відображає суть *закону дії мас*: швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, які дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам перед формулами речовин у відповідному рівнянні реакції. Отже, швидкість хімічної реакції $\mathcal{G}$ визначається виразом:

$$\mathcal{G} = \frac{dC}{d\tau} = K \cdot C^N, \quad (2.1)$$

або для хімічної реакції



маємо:

$$\mathcal{G} = \frac{dC}{d\tau} = K \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B},$$

де K – константа швидкості реакції;

C_i – концентрація i -ї реагуючої речовини;

n_i – порядок реакції за i -ю речовиною.

У виразі (2.1) показник степеня концентрації реагенту N і є тією величиною, яку називають *порядком реакції за реагентом*. Порядок реакції збігається зі значенням стехіометричного коефіцієнта реагенту в рівнянні

хімічної реакції в тому разі, якщо реакція відбувається в одну елементарну стадію, тобто за рівнянням хімічної реакції. Реально хімічні реакції рідко відбуваються в одну стадію, як їх прийнято записувати рівнянням. Найчастіше реакція проходить ряд проміжних стадій, а швидкість реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії. Якщо лімітувальною стадією виявляється не елементарний хімічний акт, відображений рівнянням хімічної реакції, то порядок процесу за реагентом може не збігатися з величиною стехіометричного коефіцієнта для цього реагенту у рівнянні хімічної реакції. Отже, порядком процесу за певною речовиною є показник степеня концентрації цієї речовини у рівнянні швидкості процесу.

Для визначення порядку реакції за будь-яким реагентом N_i використовують графічний метод розрахунку. З побудованих графічних залежностей $\alpha = f(\tau)$ для різних початкових концентрацій реагенту C_1 та C_2 за сталої температури розчинів визначають інтервали часу τ_1 і τ_2 для досягнення будь-якого однакового ступеня вибуговування α . Далі будують графічну залежність $\lg(\alpha/\tau_i) - \lg C_i$ і за тангенсом кута нахилу φ лінії обчислюють порядок реакції за реагентом:

$$N = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\lg(\alpha/\tau_2) - \lg(\alpha/\tau_1)}{\lg C_2 - \lg C_1}. \quad (2.2)$$

Для розрахунку залежності константи швидкості реакції від температури використовують:

а) *правило Вант-Гоффа*: з підвищенням температури на кожні десять градусів константи швидкості більшості реакцій збільшуються у 2–4 рази:

$$K_2/K_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10},$$

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \lg \gamma, \quad (2.3)$$

де K_1, K_2 – константи швидкості реакції за температур T_1 і T_2 ;

γ – температурний коефіцієнт, що відображає змінювання константи швидкості реакції з підвищенням температури на десять градусів ($\gamma = 2-4$);

б) рівняння Арреніуса:

$$K_T = K_0 \cdot e^{-E_a/R \cdot T}$$

або

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} \bigg/ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2.4)$$

де E_a – арреніусівська (експериментальна) енергія активації, Дж/моль;

K_0 – передекспоненційний множник.

Припустимо, що за температур T_1 і T_2 у розчинах того самого початкового складу відбувається хімічна реакція. Якщо ж при вибуговуванні до моментів часу τ_1 і τ_2 реакція відбулася на однакову глибину (тобто досягнуто однакові

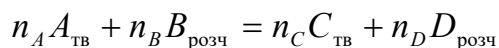
концентрації вилучуваного металу в розчинах або однакові ступені вилуговування α), то розрахунок енергії активації E_a виконують за формулою:

$$E_a = R \cdot \ln(\tau_1/\tau_2)/(1/T_1 - 1/T_2), \quad (2.5)$$

де T_1 і T_2 – температури розчину, К;

τ_1 і τ_2 – час, упродовж якого реакція відбулася на однакову глибину за двох досліджених температур, хв.

Процес вилуговування, що супроводжується обмінною реакцією:



складається з таких стадій:

- 1) дифузійне перенесення реагенту до поверхні твердої фази крізь шар рідини, що прилягає до поверхні;
- 2) дифузійне перенесення реагенту крізь шар твердого продукту реакції або залишковий шар матеріалу, що не вилуговуватиметься («золи»);
- 3) хімічна реакція на поверхні речовини, що вилуговується;
- 4) дифузійне перенесення розчиненого продукту від поверхні реакції крізь шар твердого продукту реакції або «золи»;
- 5) дифузійне перенесення розчиненого продукту реакції крізь шар рідини, що прилягає до поверхні твердої фази.

Швидкість процесу вилуговування визначатиметься швидкістю найповільнішої стадії. Цю стадію називають *лімітувальною*.

Якщо вилуговування супроводжується утворенням щільної оболонки твердого продукту реакції, найбільшу величину зазвичай має опір потоку цієї оболонки. В цьому випадку стадією, що лімітує, є дифузія крізь шар твердого продукту, яку називають внутрішньою дифузією. Процес вилуговування відбувається у внутрішній дифузійній області.

Якщо оболонка твердого продукту не утворюється, а константа швидкості хімічної реакції достатньо велика, процес може відбуватися у зовнішньодифузійній області, тобто швидкість вилуговування визначається чинниками, що впливають на дифузію крізь шар розчину, яку називають зовнішньою дифузією.

У разі, якщо найповільнішою стадією є хімічна реакція, швидкість процесу визначається закономірностями хімічної кінетики. Процес вилуговування відбувається у кінетичній області.

Якщо немає стадії, опір якої значно більший, ніж усіх останніх, процес відбуватиметься у так званій проміжній області. Характер такого процесу, залежно від умов його здійснення, може змінюватися і визначатися закономірностями як дифузії, так і хімічної кінетики.

Перебіг процесу вилуговування в дифузійних і кінетичній областях підпорядковується певним закономірностям.

Закономірності зовнішньої дифузії:

а) швидкість процесу вилуговування залежить від швидкості руху рідини вздовж поверхні твердих частинок. Ця ознака є визначальною;

б) швидкість процесу вилуговування лінійно залежить від концентрації реагенту, тобто процес вилуговування має перший порядок за реагентом;

в) загальний опір процесу вилуговування ($1/\beta_{\Sigma}$) не залежить від часу за сталої концентрації реагенту;

г) швидкість процесу вилуговування відносно мало залежить від температури, оскільки і коефіцієнт дифузії і кінематична в'язкість дещо змінюються з температурою. Тому експериментальна уявна енергія активації процесу мала ($E_a = 6-18$ кДж/моль).

Закономірності внутрішньої дифузії:

а) спостерігається зменшення питомої швидкості вилуговування в міру збільшення його тривалості (за сталих концентрацій реагенту і продуктів реакції);

б) швидкість процесу прямо пропорційна концентрації реагенту;

в) швидкість порівняно мало залежить від температури, уявна енергія активації процесу становить 8–20 кДж/моль [1].

Залежності швидкості вилуговування від концентрації реагенту і температури приблизно однакові для обох дифузійних областей. Тому для визначення лімітувальної стадії слід з'ясувати, чи впливають на швидкість умови перемішування і тривалість вилуговування.

Закономірності перебігу процесу в кінетичній області:

а) немає залежності питомої швидкості вилуговування від умов перемішування і тривалості (за сталих концентрацій реагентів і продуктів реакції);

б) швидкість реакції значно залежить від температури. Енергія активації перебуває в межах 40–300 кДж/моль;

в) процес вилуговування може мати порядок, що відрізняється від одиниці, за розчиненим реагентом (більший або менший за одиницю, дробове число, нульовий і навіть від'ємний).

Слід мати на увазі, що дві останні ознаки не дають можливості однозначно характеризувати кінетичний режим. По-перше, деякі хімічні реакції можуть мати невелику уявну енергію активації і перший порядок за реагентом, якщо реакція складається з одного елементарного акту першого порядку. По-друге, ці самі ознаки можуть відповідати перехідному режиму.

Приклади розрахунків

Приклад 2.1. При 288 К константа рівноваги реакції дорівнює 0,02 моль·дм³/с, а при 325 К – 0,38 моль·дм³/с. Визначити температурний коефіцієнт і константу рівноваги реакції при 303 К.

Розв'язання

Визначаємо температурний коефіцієнт γ за формулою (2.3):

$$\lg \gamma = \frac{10}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{10}{325 - 288} \cdot \lg \frac{0,38}{0,02} = 0,346;$$

звідки $\gamma = 2,22$.

Розраховуємо константу рівноваги при 303 К:

$$\lg K_{303} = \frac{303 - 288}{10} \cdot \lg \gamma + \lg 0,02 = 1,5 \cdot 0,346 - 1,699 = -1,180 ;$$

звідки $K_{303} = 0,066$.

Відповідь. Температурний коефіцієнт і константа рівноваги реакції при 303 К дорівнюють відповідно 2,22 і 0,066.

Приклад 2.2. За 23 хвилини 0,01 н. розчин сульфату кобальту (II) окиснено 0,002 н. розчином гіпохлориту натрію при 360 К на 90 %. Визначити час, упродовж якого буде досягнуто того самого ступеня окиснення, якщо: а) зменшити концентрації реагуючих речовин у 10 разів; б) підвищити температуру на 15°, температурний коефіцієнт $\gamma = 2$.

Розв'язання

Кінетичне рівняння процесу:

$$K = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{1}{[Co^{2+}]_0 - [NaClO]_0} \cdot \lg \frac{([Co^{2+}]_0 - [Co^{2+}]_r) \cdot [NaClO]_0}{([NaClO]_0 - [Co^{2+}]_r) \cdot [Co^{2+}]_0}.$$

Для $[Co^{2+}]_r = 0,1 \cdot [Co^{2+}]_0 = 0,001$ н. маємо:

$$K = \frac{2,303}{23} \cdot \frac{1}{0,01 - 0,002} \cdot \lg \frac{(0,01 - 0,001) \cdot 0,002}{(0,002 - 0,001) \cdot 0,01} = 3,19.$$

У разі зменшення концентрацій у 10 разів маємо: $[Co^{2+}]_0 = 0,001$ н., $[NaClO]_0 = 0,0002$ н. і $[Co^{2+}]_r = 0,0001$ н. Оскільки $K = 3,19$, то використовуючи кінетичне рівняння, знайдемо потрібну тривалість процесу окиснення:

$$3,19 = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{1}{(0,001 - 0,0002)} \cdot \lg \frac{(0,001 - 0,0001) \cdot 0,0002}{(0,0002 - 0,0001) \cdot 0,001},$$

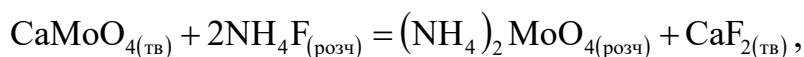
звідки $\tau = 230$ хв.

Враховуючи, що $K_2/K_1 = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$, для вихідних даних можемо записати: $K_2/3,19 = 2^{15/10} = 2^{1,5}$. Звідки $K_2 = 9,02$.

Оскільки зі збільшенням температури вигляд кінетичного рівняння не змінюється, то величини всіх його членів, крім τ та K , також не змінюються. Тоді $K_1 \cdot \tau_1 = K_2 \cdot \tau_2$, звідки $\tau_2 = K_1 \cdot \tau_1 / K_2 = 3,19 \cdot 23 / 9,02 = 8,1$ хв.

Відповідь. Час, упродовж якого буде досягнуто того самого ступеня окиснення, якщо зменшити концентрації реагуючих речовин у 10 разів або підвищити температуру на 15 °С, дорівнює відповідно 230 хв і 8,1 хв.

Приклад 2.3. Під час вилуговування відбувається взаємодія речовин за обмінною реакцією



для якої відома температурна залежність константи рівноваги:

$$\lg K_T = -\frac{3267}{T} + 10,024.$$

При підвищенні температури від $T_1=333$ К до $T_2=373$ К для реакції вилуговування визначити:

- а) константи рівноваги реакції за температур T_1 і T_2 ;
- б) уявну енергію активації, якщо відомі константи рівноваги реакції за цих температур;
- в) у скільки разів збільшиться швидкість процесу вилуговування.

Розв'язання

Розраховуємо константи рівноваги за температур 333 К і 373 К:

$$\lg K_{333} = -\frac{3267}{333} + 10,024 = 0,213,$$

звідки $K_{333} = 10^{0,213} = 1,633$ моль·дм³/с;

$$\lg K_{373} = -\frac{3267}{373} + 10,024 = 1,265,$$

звідки $K_{373} = 10^{1,265} = 18,408$ моль·дм³/с.

Визначаємо уявну енергію активації за формулою (2.4):

$$E_a = 2,303 \cdot 8,314 \cdot \lg \frac{18,408}{1,633} \left/ \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{373} \right) \right. = 62,549 \text{ кДж/моль.}$$

Визначаємо температурний коефіцієнт γ за формулою (2.3):

$$\lg \gamma = \frac{10}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{10}{373 - 333} \cdot \lg \frac{18,408}{1,633} = 0,263;$$

звідки $\gamma = 1,83$.

Відповідь. Константи рівноваги реакції за температур 333 К і 373 К відповідно дорівнюють 1,633 моль·дм³/с і 18,408 моль·дм³/с. Уявна енергія активації процесу вилуговування становить 62,549 кДж/моль, отже процес вилуговування відбувається в кінетичній області. При підвищенні температури від 333 К до 373 К швидкість процесу вилуговування збільшиться у 1,83 рази.

Приклад 2.4. При вилуговуванні через 2, 4, 6, 8, 10 хв визначено концентрації металу в лужному розчині. Розрахувати уявну енергію активації, якщо концентрація металу в розчині відповідає формулі $C_{Me} = 2,0^{T \cdot \tau / 1200}$, а температура розчину збільшилася від $T_1=300$ К до $T_2=340$ К.

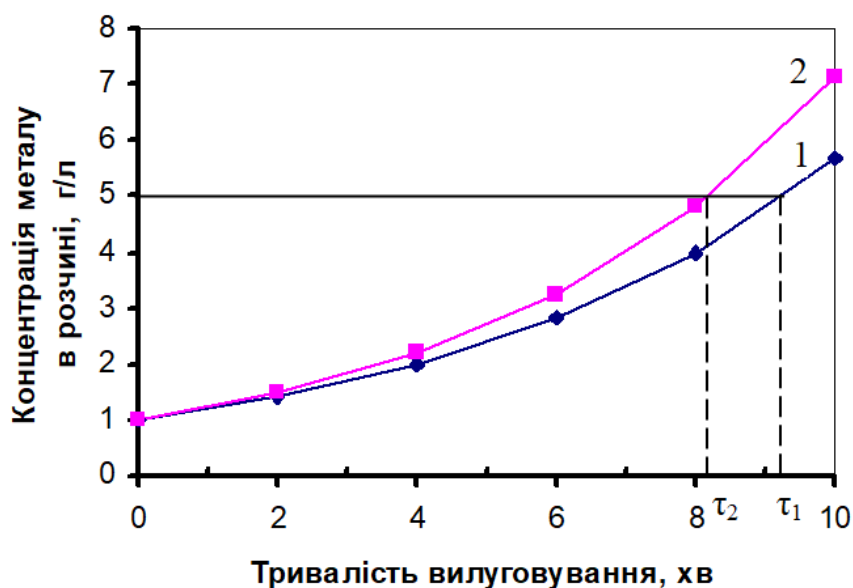
Розв'язання

Обчислюємо концентрації металу в лужному розчині за температур 300 К і 340 К через 2, 4, 6, 8, 10 хв і записуємо дані в таблицю (табл.2.1).

Таблиця 2.1 – Змінення концентрації металу в лужному розчині

Температура розчину, К	Концентрація металу в розчині, г/л, залежно від тривалості вилугування, хв				
	2	4	6	8	10
300	1,41	2,00	2,83	4,00	5,66
340	1,48	2,19	3,25	4,81	7,13

За обчисленими концентраціями металу в лужному розчині при заданих температурах будуюмо графічні залежності змінення концентрації металу від тривалості вилугування (рис.2.1).



1 – $T_1=300$ К; 2 – $T_2=340$ К

Рисунок 2.1 – Концентрація металу в розчині залежно від часу

Реакція досягає однакового ступеня вилугування ($C_{Me} = 5$ г/л) за температур 300 К і 340 К відповідно за $\tau_1 = 9,4$ хв та $\tau_2 = 8,3$ хв (рис.2.1).

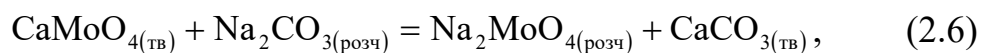
Розраховуємо уявну енергію активації за формулою (2.5):

$$E_a = 8,314 \cdot \ln \frac{9,4}{8,3} \left/ \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{340} \right) \right. = 62,335 \text{ кДж/моль.}$$

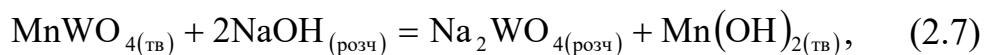
Відповідь. Уявна енергія активації процесу вилугування дорівнює 62,335 кДж/моль, отже, процес вилугування відбувається у кінетичній області.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 2.1. Під час вилугування відбувається взаємодія речовин за обмінною реакцією:



або



для якої відома температурна залежність константи рівноваги:

для реакції (2.6)
$$\lg K_C = -\frac{830,1}{T} + 2,875 ;$$

для реакції (2.7)
$$\lg K_C = -\frac{2325}{T} + 6,652 .$$

При підвищенні температури від T_1 до T_2 (табл.2.1) для заданої реакції вилуговування визначити:

- а) константи рівноваги реакції за температур T_1 і T_2 ;
- б) уявну енергію активації, якщо відомі константи рівноваги реакції при цих температурах;
- в) у скільки разів збільшиться швидкість процесу вилуговування.

Завдання 2.2. При вилуговуванні через 2, 4, 6, 8, 10 хвилин визначено концентрації металу в лужному розчині (табл.2.1). Розрахувати уявну енергію активації, якщо концентрація металу в розчині відповідає формулі $C_{Me} = a^{T \cdot \tau / 1200}$, а температура розчину збільшилася від T_1 до T_2 ;

Завдання 2.3. При вилуговуванні через 2, 4, 6, 8, 10 хвилин визначено концентрації металу в лужному розчині (табл.2.1). Розрахувати порядок реакції за рідким реагентом (лугом), якщо концентрація металу в розчині відповідає формулі $C_{Me} = b^{C \cdot \tau / 150}$, а початкова концентрація його змінилася від C_1 до C_2 .

Контрольні запитання

1. Яке теоретичне і прикладне значення має металургійна кінетика?
2. Що описує рівняння потоку вилуговування?
3. Яке рівняння описує залежність швидкості реакції від температури?
4. Що розуміють під поняттям «уявна енергія активації»?
5. Які існують методи розрахунку енергії активації процесу вилуговування?
6. Які види енергії можуть бути енергією активації?
7. Як обчислити порядок процесу вилуговування за речовиною?
8. Як визначити стадію, що лімітує процес вилуговування?
9. Які ознаки характеризують перебіг процесу вилуговування у внутрішній дифузійній області?
10. Які ознаки характеризують перебіг процесу вилуговування в кінетичній області? Як інтенсифікувати процес вилуговування в такому разі?

Таблиця 2.1 – Вихідні дані для розрахунку завдання 2.1 – завдання 2.3

Номер варі- анта	Завдання 2.1			Завдання 2.2			Завдання 2.3		
	номер реак- ції	T_1 , К	T_2 , К	a	T_1 , К	T_2 , К	b	C_1 , %	C_2 , %
1	2.6	303	318	2,0	300	320	2,0	10	20
2	2.6	308	320	2,5	305	335	2,5	15	30
3	2.6	313	323	3,0	290	315	3,0	30	50
4	2.6	318	338	3,4	280	310	3,4	25	55
5	2.6	323	368	3,8	300	340	3,8	30	45
6	2.6	328	358	4,0	300	320	4,0	10	20
7	2.6	333	373	4,5	305	335	4,5	15	30
8	2.6	338	351	5,0	290	315	5,0	30	50
9	2.6	343	357	5,5	280	310	5,5	25	55
10	2.6	348	373	6,0	300	340	6,0	30	45
11	2.6	353	371	2,0	305	335	2,0	15	30
12	2.6	358	368	2,5	290	315	2,5	30	50
13	2.6	363	383	3,0	280	310	3,0	25	55
14	2.7	368	393	3,4	300	340	3,4	30	45
15	2.7	373	388	3,8	300	320	3,8	10	20
16	2.7	383	405	4,0	305	335	4,0	15	30
17	2.7	393	423	4,5	290	315	4,5	30	50
18	2.7	303	318	5,0	280	310	5,0	25	55
19	2.7	308	320	5,5	300	340	5,5	30	45
20	2.7	313	323	6,0	300	320	6,0	10	20
21	2.7	318	338	2,0	290	315	2,0	30	50
22	2.7	323	368	2,5	280	310	2,5	25	55
23	2.7	328	358	3,0	300	340	3,0	30	45
24	2.7	333	373	3,4	300	320	3,4	10	20
25	2.7	338	351	3,8	305	335	3,8	15	30

Практичне заняття № 3

ТЕРМОДИНАМІКА ОСАДЖЕННЯ МАЛОРОЗЧИННИХ СПОЛУК

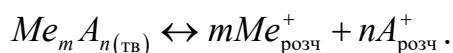
Мета заняття:

- вивчити основні кількісні характеристики термодинамічної рівноваги між малорозчинною сполукою і розчином;
- опанувати методиками проведення розрахунків термодинамічних характеристик процесу осадження малорозчинних сполук (розчинністю, добутком розчинності).

Теоретична частина

Основними кількісними термодинамічними характеристиками рівноваги між малорозчинною сполукою і розчином є розчинність і добуток розчинності.

Припустимо, що в рівновазі перебувають кристали твердої речовини Me_mA_n та її насичений розчин:



Добуток активностей йонів під час рівноваги системи насичений розчин – тверда речовина є сталою величиною, яку називають *добутком розчинності* (ДР):

$$ДР_a = a_{Me^+}^m \cdot a_{A^-}^n = [Me^+]^m \cdot \gamma_{Me^+}^m \cdot [A^-]^n \cdot \gamma_{A^-}^n, \quad (3.1)$$

де $ДР_a$ – добуток розчинності, виражений через активності;

γ_{Me^+} , γ_{A^-} – коефіцієнти активності катіона та аніона відповідно;

$[Me^+]$, $[A^-]$ – концентрації катіона і аніона відповідно;

n , m – величини заряду катіона та аніона відповідно.

Якщо тверда речовина є малорозчинною у воді, то її насичений розчин буде дуже розбавленим і активності можна замінювати концентраціями, припускаючи для розрахунків з допустимим ступенем точності, що $\gamma_{Me^+} \approx \gamma_{A^-} \approx 1$. Тоді ДР виражають через рівноважні концентрації йонів у розчині:

$$ДР = [Me^+]^m \cdot [A^-]^n, \quad (3.2)$$

$$pДР = -\lg ДР.$$

Добуток розчинності – це та межа, вище за яку добуток активностей або рівноважних молярних концентрацій у розчині за заданої температури неможливий.

Якщо в розчині концентрація твердої речовини вища за значення $ДР$, то надмірна кількість речовини випадає в осад. Тому умовою осадження для солі Me_mA_n буде співвідношення

$$[Me^+]^m \cdot [A^-]^n > ДР. \quad (3.3)$$

Концентрація речовини, що перейшла в розчин, може змінюватися від нуля до значення, що відповідає насиченому розчину. Граничну концентрацію

речовини, яку можна отримати за заданої температури і яка відповідає насиченому розчину, називають *розчинністю* речовини [1,2].

Розчинність P залежить від природи розчинника і розчиненої речовини та температури. На розчинність солей впливають йонна сила розчину, рН розчину, гідроліз і комплексоутворення.

Розчинність P , виражена молярною концентрацією, зв'язана з добутком розчинності DP виразом:

$$P = \sqrt[m+n]{\frac{DP}{m^m \cdot n^n}}. \quad (3.4)$$

У разі надлишку аніона розчинність речовини зменшується:

$$P = \sqrt[m]{\frac{DP}{m^m \cdot [A]^n}}. \quad (3.5)$$

Зі зміною йонної сили розчину змінюються коефіцієнти активності всіх йонів в розчині. Змінення коефіцієнтів активності впливає на розчинність солі. Остання, в разі відсутності загального йона, обернено пропорційна коефіцієнтам активності йонів або середньому коефіцієнту активності йонів солі в розчині:

$$P_1/P_2 = (\gamma_{\pm})_2/(\gamma_{\pm})_1, \quad (3.6)$$

де P_1, P_2 – розчинності солі у двох розчинах;

$(\gamma_{\pm})_1, (\gamma_{\pm})_2$ – середні йонні коефіцієнти активності солі у двох розчинах.

Середній йонний коефіцієнт активності солі розраховують за значенням розчинності P для відповідної йонної сили за формулою:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{DP/P}.$$

Розчинність солі MeA_n за певної концентрації йонів H^+ обчислюють за формулою:

$$DP = [Me^{n+}] \cdot [A^-]^n = [Me^{n+}] \cdot \alpha^n \cdot C_A^n, \quad (3.7)$$

де $C_A = [A^-] + [HA]$ – загальна концентрація аніонів A^- у розчині;

α – мольна частка аніона у вільному стані або дисоціації, що дорівнює:

а) для одноосновної кислоти:

$$\alpha_1 = K_1 / (K_1 + [H^+]); \quad (3.8)$$

б) для двохосновної кислоти:

$$\alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot [H^+] + [H^+]^2}; \quad (3.9)$$

в) для трьохосновної кислоти:

$$\alpha_3 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] + K_1 \cdot [H^+]^2 + [H^+]^3}, \quad (3.10)$$

де K_1, K_2, K_3 – відповідні константи ступінчатої дисоціації кислоти;

$[H^+]$ – концентрація йонів H^+ в розчині.

У разі гідролізу аніона розчинність солі MeA визначають за формулою:

$$P = \sqrt{DP/\alpha},$$

а за гідролізу катіона – за формулою:

$$P = \sqrt[n+1]{DP/(n^n \cdot \alpha)},$$

де α – мольна частка йона (аніона або катіона) у вільному стані;

n – заряд катіона металу.

Малорозчинна сіль може утворювати комплекс з надлишком аніона-осаджувача. У цьому випадку в міру збільшення концентрації аніона розчинність солі спочатку зменшується внаслідок дії загального йона, який стримує дисоціацію солі, а потім зростає завдяки утворенню розчинної комплексної солі.

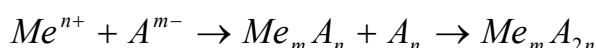
За наявності в розчині комплексоутворювача-ліганду X розчинність малорозчинної солі MeA зростає, і її обчислюють за формулою:

$$P = [Me] = \sqrt{DP \cdot (1 + \beta_1 \cdot [X] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [X]^2 + \dots + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \dots \cdot \beta_n \cdot [X]^n)}, \quad (3.11)$$

де $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ – ступінчасті константи стійкості комплексів;

$[X]$ – концентрація вільного ліганду.

При утворенні комплексу малорозчинною сіллю $Me_m A_{2n}$ з надлишком аніона-осаджувача для процесів типу



розчинність солі розраховують за формулою:

$$P = [Me] = DP \cdot ([A]^{-1} + \beta_1 + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot [A] + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot [A]^2 + \dots + \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \dots \cdot \beta_n \cdot [A]^{n-1}),$$

де $[A]$ – рівноважна концентрація вільного аніона-осаджувача.

Для вищого комплексу при $n=2$ типу MeA_2 мінімальну розчинність обчислюють за формулою:

$$P_{\min} = DP \cdot K_1 + 2 \cdot DP \cdot \sqrt{K_2},$$

де K_1, K_2 – відповідні константи ступінчастої дисоціації кислоти.

Величину pH початку осадження малорозчинних сполук розраховують за формулою:

а) при утворенні гідроксидів:

$$pH = \frac{1}{n} \cdot \lg DP - \lg K_w - \frac{1}{n} \cdot \lg a_{Me^{n+}}; \quad (3.12)$$

б) при температурах, що відрізняються від стандартної:

$$pH_T = pH_{298} + \frac{1}{n} \cdot \left[\frac{\Delta H_{298}}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1000}{T} - \frac{1000}{298} \right) - \lg \frac{K_w}{K_{wT}} - \frac{1}{n} \cdot \ln \frac{a_{Me}^{n+}}{a_{MeT}^{n+}} \right]; \quad (3.13)$$

в) при утворенні основної солі:

$$pH = \frac{1}{2 \cdot y} \cdot \lg DP - \lg K_w - \frac{x+y}{2 \cdot y} \cdot \lg a_{Me^{2+}} - \frac{x}{n \cdot y} \cdot \lg a_{A^{n-}}, \quad (3.14)$$

де x, y – стехіометричні коефіцієнти при солі і гідроксиді металу, що входять до складу основної солі;

г) при осадженні йонів двовалентних металів у формі сульфідів:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (\lg DP - \lg K_{H_2S} - \lg a_{Me^{2+}} - \lg a_{H_2S}), \quad (3.15)$$

де K_{H_2S} – константа дисоціації сірководневої кислоти, 10^{-20} ;

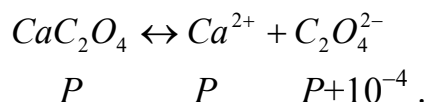
a_{H_2S} – активність сірководню, розчиненого у водному середовищі.

Приклади розрахунків

Приклад 3.1. Визначити молярну розчинність осаду CaC_2O_4 в 10^{-4} М розчині $(NH_4)_2C_2O_4$, якщо $DP(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ моль-іон/л.

Розв'язання

Записуємо рівняння рівноважної реакції та молярні концентрації кожного з компонентів:



Визначаємо величину добутку розчинності за формулою (3.2):

$$DP = 2,3 \cdot 10^{-9} = P \cdot (P+10^{-4}).$$

Тоді знаходимо молярну розчинність осаду:

$$P = -\frac{1}{2} \cdot 10^{-4} + \sqrt{\left(\frac{1}{2} \cdot 10^{-4}\right)^2 + 2,3 \cdot 10^{-9}} = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Відповідь. Молярна розчинність осаду CaC_2O_4 дорівнює $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Приклад 3.2. До розчину, що містить $20 \text{ г/м}^3 Ba^{2+}$ і $500 \text{ г/м}^3 Pb^{2+}$ додають амоній сульфат. Який катіон осаджуватиметься першим і за якої концентрації сульфат-іона почнеться утворення іншого осаду, якщо $DP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$ моль-іон/л, $DP(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ моль-іон/л?

Розв'язання

Визначаємо молярні концентрації катіонів:

$$20:137=0,15 \text{ г-іон/м}^3 Ba^{2+} \text{ та } 500:207=2,41 \text{ г-іон/м}^3 Pb^{2+}.$$

Осадження почнеться за концентрації $[SO_4^{2-}]$:

а) для $BaSO_4$

$$DP(BaSO_4) = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 0,15 \cdot [SO_4^{2-}],$$

звідки

$$[SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / 0,15 = 7,33 \cdot 10^{-10} \text{ г-іон/м}^3;$$

б) для $PbSO_4$

$$DP(PbSO_4) = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2,41 \cdot [SO_4^{2-}],$$

звідки

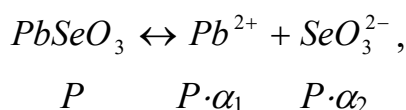
$$[SO_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-8} / 2,41 = 6,64 \cdot 10^{-9} \text{ г-іон/м}^3.$$

Відповідь. Першим осаджується йон Ba^{2+} , що потребує меншої концентрації сульфат-іона. Осадження солі $PbSO_4$ почнеться при $[SO_4^{2-}] \geq 6,64 \cdot 10^{-9} \text{ г-іон/м}^3$.

Приклад 3.3. Розрахувати розчинність осаду $PbSeO_3$ в його насиченому водному розчині з урахуванням гідролізу аніона і катіона. Прийняти, що $DP(PbSeO_3) = 3 \cdot 10^{-12}$ моль-іон/л, $[H^+] = 10^{-7}$, для селенистої кислоти $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-9}$, для гідроксокомплексів Плюмбуму $\beta_1 = 10^{7,52}$, $\beta_2 = 10^{10,54}$, $\beta_3 = 10^{13,95}$.

Розв'язання

Записуємо рівняння дисоціації солі та молярні концентрації кожного з компонентів:



де P – розчинність осаду $PbSeO_3$, моль/л;

α_1, α_2 – мольні частки катіонів і аніонів відповідно.

Розраховуємо величини α_1 і α_2 за формулами (3.10) і (3.9):

$$\alpha_1 = \left(1 + 10^{13,95} \cdot 10^{-7} + 10^{13,95} \cdot 10^{10,54} \cdot (10^{-7})^2 + 10^{7,52} \cdot 10^{10,54} \cdot 10^{13,95} \cdot (10^{-7})^3 \right)^{-1} = 9,77 \cdot 10^{-12},$$

$$\alpha_2 = \frac{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 3,2 \cdot 10^{-9}}{1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 3,2 \cdot 10^{-9} + 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-7} + (10^{-7})^2} = 0,03.$$

З урахуванням величини DP розраховуємо величину P :

$$DP = [Pb^{2+}] \cdot [SeO_3^{2-}] = 3 \cdot 10^{-12} = P \cdot 9,77 \cdot 10^{-12} \cdot P \cdot 0,03,$$

$$P = \sqrt{3 \cdot 10^{-12} / (9,77 \cdot 10^{-12} \cdot 0,03)} = 3,2 \text{ моль/л.}$$

Відповідь. Розчинність осаду $PbSeO_3$ в його насиченому розчині з дорівнює 3,2 моль/л.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 3.1. Яку кількість речовини (табл.3.1) можна розчинити в 10 л води для утворення її насиченого розчину, якщо відомо її добуток розчинності?

Завдання 3.2. До розчину, що містить $C_1 \text{ г/м}^3 Pb^{2+}$ і $C_2 \text{ г/м}^3 Ca^{2+}$ добавляють амоній сульфат. Який катіон осаджуватиметься першим і за якої концентрації сульфат-іона почнеться утворення іншого осаду, якщо $DP(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$ моль-іон/л, $DP(CaSO_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$ моль-іон/л?

Таблиця 3.1 – Вихідні дані для розрахунку завдання 3.1 та завдання 3.2

Номер варіанта	Завдання 3.1		Завдання 3.2	
	речовина	ДР, моль-іон/л	C_1 , г/м ³	C_2 , г/м ³
1	AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	10	200
2	Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	20	250
3	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$	30	300
4	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	40	350
5	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	50	400
6	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$	60	450
7	Co(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-15}$	70	500
8	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	80	550
9	Fe(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-38}$	90	600
10	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	100	650
11	Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$	110	700
12	MgF ₂	$6,5 \cdot 10^{-9}$	120	750
13	Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$	130	800
14	Li ₂ CO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$	140	850
15	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	150	900
16	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	160	950
17	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	$4,1 \cdot 10^{-36}$	170	100
18	Mn(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-36}$	180	950
19	La ₂ S ₃	$2,0 \cdot 10^{-13}$	190	900
20	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	200	850
21	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	210	800
22	Tl(OH) ₄	$3,0 \cdot 10^{-54}$	220	750
23	Tl ₂ S	$5,0 \cdot 10^{-21}$	230	700
24	In ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-88}$	240	650
25	Zn(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-18}$	250	600

Контрольні запитання

1. У вигляді яких малорозчинних сполук вилучають метал з розчину?
2. Які основні термодинамічні характеристики описують рівновагу між малорозчинною сполукою та розчином?
3. За яким рівнянням розраховують рН гідратоутворення?
4. Як зміниться рН початку осадження гідроксиду, якщо активність йона металу буде зменшено на два порядки?
5. Чи зміниться залишкова концентрація йона металу, що осаджується, з підвищенням температури?
6. Як обчислюють середній йонний коефіцієнт активності солі?

Практичне заняття № 4

ВІДСТОЮВАННЯ НЕОДНОРІДНИХ СИСТЕМ

Мета роботи:

- вивчити закономірності і кількісні характеристики процесу відстоювання пульп;
- опанувати методиками проведення розрахунків процесу відстоювання.

Теоретична частина

Відстоювання застосовують у промисловості для згущення пульп або класифікації за фракціями часточок твердої фази суміші. Процеси відстоювання мають дуже велике значення в гідрометалургії кольорових металів. Так, у цехах вилуговування цинкових недогарків площа, зайнята під згущувачами, становить понад половину площі цеху. На фабриках, які застосовують процес ціанування для вилучення з руд золота, згущувачі займають близько 25 % загальної площі підприємства.

Процес відстоювання полягає в розділенні суспензій (пульп), що складаються з рідин і твердих часточок, на прояснену рідину і осад. В ідеалі прояснена рідина не повинна містити твердих часточок. Вологий осад складається з твердих часточок, між якими залишається та чи інша кількість рідини. Межа згущення залежить від крупності, щільності та фізико-хімічних властивостей подрібнених часточок оброблюваної руди.

Сутність відстоювання полягає в тому, що суспензію (пульпу) пропускають через камеру, на дно якої під дією сили тяжіння осідають завислі часточки. Часточки, що містяться в пульпі, зазвичай дуже різняться за розмірами. Більші часточки осідають швидше, а дрібні утримуються в завислому стані впродовж тривалого часу.

Розрізняють *вільне осадження*, коли осідаючі часточки під час руху не стикаються одна з одною, і *стиснуте*, або солідарне (*колективне*) *осадження* часточок, що супроводжується тертям між часточками і їх зіткненнями.

Сталу швидкість вільного осадження, якої набуває сферична часточка при урівноваженні дії сили тяжіння опором середовища, можна визначити для найпоширенішого випадку ламінарного осадження за *законом Стокса*:

$$\omega_{oc} = d^2 \cdot (\rho_{тв} - \rho_{рід}) \cdot g / (18 \cdot \mu_{см}), \quad (4.1)$$

де ω_{oc} – швидкість вільного осадження часточок, м/с;

d – діаметр часточки, м;

$\rho_{тв}$, $\rho_{рід}$ – густина твердої фази та чистої рідини відповідно, кг/м³;

g – прискорення сили тяжіння, м/с²;

$\mu_{см}$ – динамічна в'язкість суміші, Па·с.

Величину $\mu_{см}$ можна визначити залежно від об'ємної концентрації твердої фази в суміші за формулами:

при $\varphi \leq 0,1$

$$\mu_{см} = \mu_c \cdot (1 + 2,5 \cdot \varphi), \quad (4.2)$$

при $\varphi > 0,1$

$$\mu_{см} = \mu_c \cdot (1 + 4,5 \cdot \varphi), \quad (4.3)$$

де φ – об’ємна концентрація твердої фази в суміші, частки;

μ_c – динамічна в’язкість чистої рідини, Па·с.

Мінімальний розмір часточок, що осідають за законом Стокса, дорівнює $1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$ см (критерій Рейнольдса $Re = 10^{-4}$). Максимальний розмір часточок визначають за формулою, отриманою з рівняння (4.1), підставляючи в нього значення швидкості з виразу критерію Рейнольдса:

$$Re = \omega_{ос} \cdot d \cdot \rho_{рід} / \mu_{см}. \quad (4.4)$$

Швидкість стиснутого осадження часточок завжди менша від швидкості вільного осадження часточок тих самих розмірів, оскільки в першому випадку виникає додатковий опір, пов’язаний з тертям і зіткненням часточок. Під час стиснутого осадження швидкості осадження часточок різного розміру зближуються, однак різняться швидкості руху часточок по висоті апарата, осадження сповільнюється одночасно з ущільненням суспензії.

У промисловості відстоювання проводять в апаратах, які називають відстійниками або згущувачами. Конструктивно відстійники, згущувачі та класифікатори виготовляють аналогічно, але під час розрахунку процесу відстоювання у згущувачах ґрунтуються на швидкості осадження найдрібніших часточок суміші, які необхідно відділити на даній стадії. У промисловості широко застосовуються згущувачі безперервної дії з гребковою мішалкою (табл.4.1).

Таблиця 4.1 – Основні розміри згущувачів безперервної дії з гребковою мішалкою

Діаметр, м	1,8	3,6	4,0	6,0	9,0	12,0	15,0	18,0	24,0	30,0
Висота, м	1,8	1,8	2,5	3,0	3,6	3,5	3,6	3,2	3,6	3,6
Поверхня, м ²	2,54	10,2	12,0	28,2	63,9	113	176,6	254	452	706,5

Технологічний розрахунок відстійника, згущувача або прояснювача складається з визначення площі осадження чи діаметра апарата, а також його висоти.

Під час розрахунку згущувачів і відстійників основною розрахунковою величиною є поверхня осадження, яку визначають за формулою:

$$F_{ос} = K_3 \cdot \frac{G_{см}}{\rho_{проясн} \cdot \omega_{ст}} \cdot \left[\frac{x_{ос} - x_{см}}{x_{ос} - x_{проясн}} \right], \quad (4.5)$$

де $F_{ос}$ – поверхня осадження (площа поперечного перетину апарата), м²;

K_3 – коефіцієнт запасу поверхні, який враховує нерівномірність розподілу вихідної суміші з усієї площі осадження, вихроутворення та інші фактори, які виявляються у виробничих умовах (зазвичай $K_3 = 1,3 - 1,35$);

$G_{см}$ – масова витрата вихідної суміші, кг/с;

$\rho_{проясн}$ – густина проясненої рідини, кг/м³;

$\omega_{см}$ – швидкість стиснутого осадження часточок суміші, м/с;

$x_{см}$, $x_{ос}$, $x_{проясн}$ – вміст твердих часточок відповідно у вихідній суміші, осаді та проясненій рідині, частки.

Якщо $x_{проясн} = 0$, то для практичного застосування використовують формулу:

$$F_{ос} = \frac{1,33 \cdot G_{см} \cdot (1 - x_{см}/x_{ос})}{\rho_{проясн} \cdot \omega_{см}}. \quad (4.6)$$

Швидкість стиснутого осадження суміші, що складається з часточок, наближено можна розрахувати за швидкістю вільного осадження часточок залежно від об'ємної частки рідини в суміші за формулами:

при $\varepsilon \leq 0,7$

$$\omega_{см} = 0,123 \cdot \omega_{ос} \cdot \psi \cdot \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon}, \quad (4.7)$$

при $\varepsilon > 0,7$

$$\omega_{см} = \omega_{ос} \cdot \psi \cdot \varepsilon^2 \cdot 10^{-1,82 \cdot (1 - \varepsilon)}, \quad (4.8)$$

де $\omega_{ос}$ – швидкість вільного осадження часточок, м/с;

ε – об'ємна частка рідини в суміші;

ψ – коефіцієнт форми часточок, який визначається за дослідними даними (зокрема, для часточок округлої форми приймають $\psi = 0,77$; для кутастих $\psi = 0,66$, для довгастих $\psi = 0,58$, для пластинчатих $\psi = 0,43$, для кулястих $\psi = 1,0$).

Для визначення об'ємної частки рідини в суміші ε застосовують співвідношення:

$$\varepsilon = 1 - x_{см} \cdot \rho_{см} / \rho_{тв}, \quad (4.9)$$

де $\rho_{см}$, $\rho_{тв}$ – густина суміші та твердої фази в суміші відповідно, кг/м³.

Густину суміші $\rho_{см}$ (кг/м³) можна визначити за формулою:

$$\rho_{см} = \frac{1}{\frac{x_{см}}{\rho_{тв}} + \frac{1 - x_{см}}{\rho_{рід}}}, \quad (4.10)$$

де $\rho_{рід}$ – густина чистої рідини, кг/м³.

Швидкість вільного осадження частинок $\omega_{ос}$ (м/с) розраховують за формулою:

$$\omega_{ос} = \frac{\mu_{см} \cdot Re}{d \cdot \rho_{рід}}, \quad (4.11)$$

де $\mu_{см}$ – динамічна в'язкість суміші, Па·с;

Re – критерій Рейнольдса при осадженні часточки;

d – діаметр часточки, м.

Величину $\mu_{см}$ можна визначити залежно від об'ємної концентрації твердої фази в суміші за формулами:

при $\varphi \leq 0,1$

$$\mu_{см} = \mu_c \cdot (1 + 2,5 \cdot \varphi), \quad (4.12)$$

при $\varphi > 0,1$

$$\mu_{см} = \mu_c \cdot (1 + 4,5 \cdot \varphi), \quad (4.13)$$

де φ – об'ємна концентрація твердої фази в суміші, частки;

μ_c – динамічна в'язкість чистої рідини, Па·с.

Значення критерію Рейнольдса Re враховують залежно від режиму осадження, який визначається за допомогою критерію Архімеда:

$$Ar = \frac{d^3 \cdot (\rho_{тв} - \rho_{рід}) \cdot \rho_{рід} \cdot g}{\mu_c^2}, \quad (4.14)$$

при $Ar \leq 36$

$$Re = Ar/18 = 0,056 \cdot Ar, \quad (4.15)$$

при $36 < Ar \leq 8,3 \cdot 10^4$

$$Re = 0,152 \cdot Ar^{0,715}, \quad (4.16)$$

при $Ar > 8,3 \cdot 10^4$

$$Re = 1,74 \cdot \sqrt{Ar}. \quad (4.17)$$

Приклади розрахунків

Приклад 4.1. Розрахувати характеристики процесу відстоювання водної суміші і підібрати згущувач за такими даними:

витрата суміші $G_{см} = 19000$ кг/год;

вміст твердих часточок у суміші $x_{см} = 0,1$,

в осаді $x_{ос} = 0,5$,

у проясненій рідині $x_{проясн} = 0,0001$;

часточки мають округлу форму;

мінімальний розмір часточок, які потрібно відокремити $d = 35$ мкм;

щільність часточок $\rho_{тв} = 2600$ кг/м³;

осадження відбувається при 5 °С;

об'ємна концентрація твердої фази в суміші $\varphi = 0,08$.

Розв'язання

Визначаємо величину критерію Архімеда за формулою (4.14):

$$Ar = \frac{(35 \cdot 10^{-6})^3 \cdot (2600 - 1000) \cdot 1000 \cdot 9,81}{(1,519 \cdot 10^{-3})^2} = 0,29 ,$$

де $\mu_c = 1,519 \cdot 10^{-3}$ Па·с (додаток А).

Оскільки $Ar < 36$, визначаємо Re за формулою (4.15):

$$Re = 0,29/18 = 0,0161.$$

Розраховуємо μ_{cm} , використовуючи формулу (4.12):

$$\mu_{cm} = 1,519 \cdot 10^{-3} \cdot (1 + 2,5 \cdot 0,08) = 1,8228 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с.}$$

Швидкість вільного осадження часточок визначаємо за формулою (4.11):

$$\omega_{oc} = \frac{1,8228 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0161}{35 \cdot 10^{-6} \cdot 1000} = 8,38 \cdot 10^{-4} \text{ м/с.}$$

Визначаємо густину суміші за формулою (4.10):

$$\rho_{cm} = \frac{1}{\frac{0,1}{2600} + \frac{1-0,1}{1000}} = 1065,6 \text{ кг/м}^3.$$

За формулою (4.9) визначаємо величину ε :

$$\varepsilon = 1 - 0,1 \cdot 1065,6/2600 = 0,959 .$$

Оскільки $\varepsilon > 0,7$, то для розрахунку швидкості стиснутого осадження використовуємо формулу (4.8):

$$\omega_{cm} = 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot 0,77 \cdot 0,959^2 \cdot 10^{-1,82 \cdot (1-0,959)} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м/с.}$$

За формулою (4.5) визначаємо поверхню осадження, прийнявши $K_3 = 1,33$ та враховуючи, що густина проясненої рідини дорівнює густині чистої рідини:

$$F_{oc} = 1,33 \cdot \frac{19000}{3600 \cdot 1000 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{0,5 - 0,1}{0,5 - 0,0001} = 11,23 \text{ м}^2,$$

звідки

$$D = \sqrt{4 \cdot 11,23 / \pi} = 3,78 \text{ м.}$$

За наведеними в табл.4.1 даними обираємо згущувач діаметром 4,0 м, висотою 2,5 м.

Відповідь. Розрахункова поверхня осадження дорівнює 11,23 м². За обчисленими характеристиками процесу відстоювання обираємо згущувач безперервної дії з гребковою мішалкою з поверхнею осадження 12 м², що має діаметр 4,0 м і висоту 2,5 м.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 4.1. Розрахувати характеристики процесу відстоювання пульпи за даними, наведеними в табл.4.2, і підібрати згущувач безперервної дії з гребковою мішалкою.

Таблиця 4.2 – Вихідні дані для розрахунку процесу відстоювання

Номер варі- анта	d , мкм	$\rho_{тв}$, кг/м ³	Форма частинок	t , °C	φ	$x_{см}$	$x_{ос}$	$x_{проясн}$	$G_{см}$, т/год
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	35	2650	куляста	3	0,02	0,25	0,70	0,0001	80
2	40	2600	округла	4	0,03	0,28	0,71	0,0001	45
3	30	2710	кутаста	5	0,04	0,24	0,70	0,0001	52
4	20	2200	довгаста	6	0,05	0,26	0,70	0,0001	23
5	20	1400	пластинчата	7	0,06	0,27	0,70	0,0001	4
6	10	7560	куляста	8	0,07	0,23	0,75	0,0002	40
7	10	8500	округла	9	0,08	0,22	0,72	0,0001	38
8	40	2700	кутаста	10	0,09	0,21	0,70	0,0001	50
9	15	11400	довгаста	11	0,10	0,20	0,75	0,0002	25
10	15	8800	пластинчата	12	0,11	0,25	0,70	0,0002	28
11	50	7560	округла	13	0,12	0,22	0,74	0,0002	100
12	100	8500	довгаста	14	0,13	0,07	0,88	0,0002	300
13	350	2710	пластинчата	15	0,14	0,08	0,30	0,0001	80
14	20	2650	пластинчата	16	0,15	0,08	0,26	0,0001	56
15	28	2200	округла	17	0,16	0,17	0,54	0,0002	92
16	24	1400	куляста	18	0,17	0,18	0,61	0,0001	24
17	10	8800	кутаста	19	0,18	0,24	0,73	0,0001	30
18	20	2710	округла	20	0,19	0,21	0,76	0,0002	46
19	26	8500	довгаста	2	0,02	0,06	0,62	0,0001	55
20	18	2710	куляста	3	0,03	0,26	0,64	0,0001	47
21	25	2200	кутаста	4	0,04	0,10	0,50	0,0004	10
22	24	7560	пластинчата	5	0,05	0,09	0,54	0,0001	75
23	44	1400	довгаста	6	0,06	0,12	0,60	0,0001	14
24	20	8800	кутаста	7	0,07	0,07	0,31	0,0002	63
25	30	1400	пластинчата	8	0,15	0,12	0,73	0,0001	21,3

Контрольні запитання

1. Які процеси належать до процесів розділення неоднорідних дисперсних систем?
2. Який процес називають відстоюванням?
3. Що покладено в основу класифікації суспензій?
4. Які спільні властивості мають суспензії і колоїди?
5. Які розрізняють способи відстоювання?
6. Який закон описує швидкість вільного осадження часточок сферичної форми?
7. Як інтенсифікують процес відстоювання пульп?
8. За якою формулою розраховують поверхню осадження відстійника?

Практичне заняття № 5

ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТА ВИПАРЮВАННЯ

Мета роботи:

- вивчити кількісні характеристики процесу кристалізації з водних розчинів та випарювання водних розчинів, термодинаміку і кінетику процесу кристалізації з водних розчинів;
- опанувати методиками проведення розрахунків термодинамічних і кінетичних характеристик процесів кристалізації з розчинів та випарювання, методиками складання матеріальних балансів процесів кристалізації з розчинів та випарювання.

Теоретична частина

5.1 Кристалізація з водних розчинів

Для кристалізації з водного розчину обов'язковою умовою є його пересичення. Пересичення розчину можна створити, варіюючи температуру (ізогідрична кристалізація), випарюючи (за сталої температури) або зв'язуючи (добавлянням висолювачів) воду (ізотермічна кристалізація). При цьому утворюються центри кристалізації – зародки, здатні до подальшого самостійного росту. Цей процес супроводжується зняттям пересичення і перекристалізацією: дрібні кристали розчиняються, а великі ростуть.

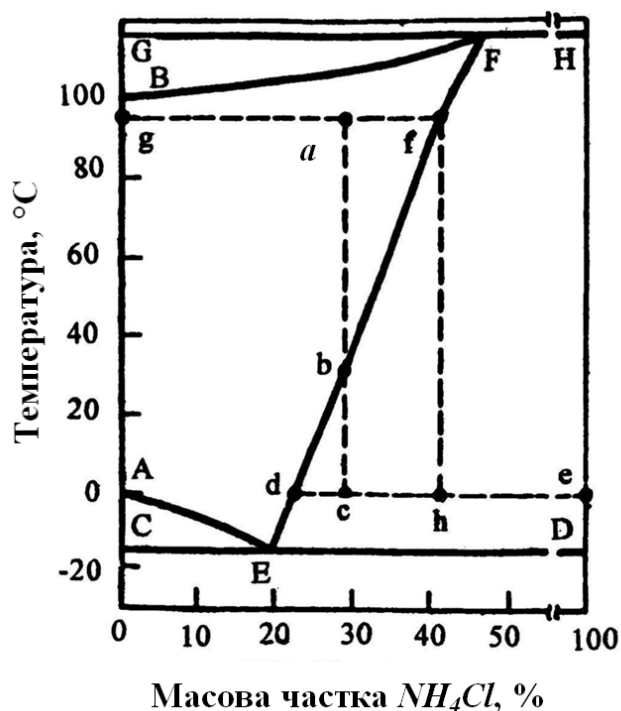
Термодинаміка кристалізації відображує умови рівноваги в системі «кристал – вода» і описується у формі діаграм розчинності, які є окремим випадком діаграм плавкості, коли одним з компонентів є вода.

Кількісні розрахунки процесу кристалізації з водних розчинів проводять за допомогою діаграм розчинності. Найчастіше для розрахунків використовують правило важеля, рівняння матеріального балансу і розрахунок за компонентом, що не випадає в осад [1-3,7-9].

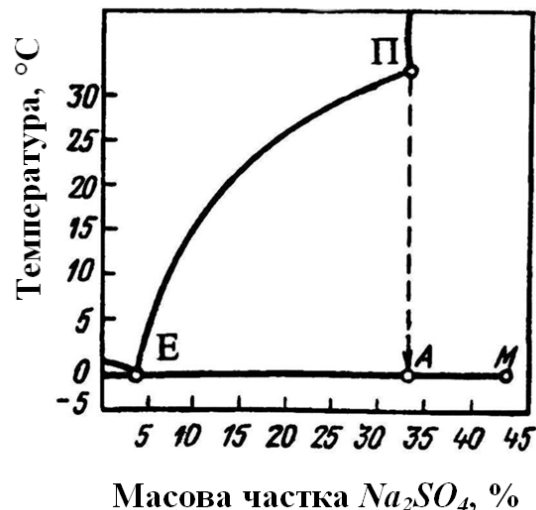
Правило важеля: відношення кількості розчину P_1 до кількості кристалів P_2 обернено пропорційне відношенню довжин відрізків, розміщених ліворуч і праворуч від фігуративної точки системи c до фігуративних точок розчину d і кристалів e (див. рис.5.1, а), тобто

$$P_1/P_2 = ce/dc . \quad (5.1)$$

Під час складання рівняння матеріального балансу виходять з рівності всіх вихідних речовин (ліва частина) і кінцевих продуктів реакції (права частина). Склад фаз установлюють за діаграмою для кінцевого стану системи. Кількість фаз визначають спільним розв'язуванням системи рівнянь, складених для кожного компонента. Для одержання відсутніх рівнянь використовують кількісні співвідношення, наприклад про склад кристалогідрату, подвійної солі.



а



б

Рисунок 5.1 – Діаграми розчинності склад – температура системи $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ (а) і системи $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (б)

Припустимо, що розчин містить b кг солі B та a кг води. Після кристалізації отримано m кг маточного розчину, що містить K % солі і n % води, і тверду фазу, що складається з X кг солі і Y кг води. Для цих умов запишемо рівняння матеріального балансу:

$$b + a = m \cdot [K/100 + n/100] + (X + Y); \quad (5.2)$$

Рівняння для кожного компонента розчину мають такий вигляд:

для солі B

$$b = m \cdot (K/100) + X, \quad (5.3)$$

для води

$$a = m \cdot (n/100) + Y; \quad (5.4)$$

додаткове рівняння

$$X/Y = M_c / M_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (5.5)$$

де M_c та $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – масові кількості солі і води в кристалогідраті.

Спільне розв'язування цих рівнянь дає відомості про кількісні зміни, що відбуваються у цій системі.

Якщо під час кристалізації із суміші солей одна з них не випадає в осад, то за цією сіллю визначають кількості інших солей, що переходять в осад:

$$c/c_1 = (a - 100 \cdot X_1/M)/a_1, \quad (5.6)$$

$$c/c_1 = (b - 100 \cdot X_2/M)/b_1, \quad (5.7)$$

де M – маса вихідного розчину, кг;

a, b, a_1, b_1 – масова частка солей А і В у вихідному й маточному розчині, %;

c, c_1 – масова частка у вихідному і маточному розчинах солі С, що не випадає в осад, %;

X_1, X_2 – кількість солей А і В в осаді, кг.

Рівняння матеріального балансу процесу кристалізації з видаленням частини розчинника має вигляд

$$G_1 = G_{кр} + G_2 + W, \quad (5.8)$$

де $G_1, G_{кр}, G_2$ – маса вихідного розчину, кристалів і маточного розчину відповідно, кг;

W – маса випареного розчинника (води), кг.

Рівняння матеріального балансу за абсолютно сухою речовиною, що міститься в розчині:

$$G_1 \cdot x_1 = G_{кр} \cdot x_{кр} + G_2 \cdot x_2, \quad (5.9)$$

де x_1, x_2 – концентрація безводної солі у вихідному та маточному розчинах, %;

$x_{кр} = M_c / M_{кр}$ — відношення мольних мас безводної солі і кристалогідрату.

Масу отриманих кристалів визначають сумісним розв'язуванням рівнянь (5.8) і (5.9):

$$G_{кр} = \frac{G_1 \cdot (x_2 - x_1) - W \cdot x_2}{x_2 - x_{кр}}. \quad (5.10)$$

У разі ізогідричної кристалізації ($W = 0$) кількість отриманих кристалів визначають за рівнянням:

$$G_{кр} = G_1 \cdot \frac{x_1 - x_2}{x_{кр} - x_2}. \quad (5.11)$$

Масову частку твердої речовини визначають за рівнянням:

$$\sigma = 100 \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) / (100 - \sigma_2),$$

де σ_1, σ_2 – масова частка твердої фази кека і солей, що утворюються під час випарювання рідини, %.

Маса осаду, що утвориться при одержанні одиниці фільтрату визначають за рівнянням:

$$g = \frac{\sigma \cdot \rho \cdot (100 - w)}{100 \cdot (100 - (w + \sigma))},$$

де ρ, ρ_o – щільність осаду і густина маточного розчину відповідно, кг/м³;

w – вологість осаду, %.

Щільність вологого осаду визначають за формулою:

$$\rho_{oc} = 100 \cdot \rho \cdot \rho_o / [100 \cdot \rho_o + (\rho - \rho_o) \cdot w].$$

5.2 Випарювання

Випарювання – процес концентрування рідких розчинів нелетких речовин за допомогою видалення частини розчинника випаровуванням під час кипіння рідини.

Випарювання застосовують для:

- концентрування розчинів нелетких речовин, водних розчинів лугів, солей тощо;
- виділення з розчину чистого розчинника (дистиляція): при опрісненні морської води випарюванням водяну пару, що утворюється, конденсують і отриману воду використовують для питних або технічних потреб;
- кристалізації розчинених речовин, тобто виділення нелетких речовин у твердому стані;
- регенерації різних розчинів для повернення їх у технологічний цикл, термічного знешкодження промислових стоків тощо.

Випарюванню піддають переважно водні розчини нелетких або малолетких речовин. Концентровані розчини і тверді речовини, отримані в результаті випарювання, легше і дешевше переробляти, зберігати і транспортувати.

Випарювання відбувається завдяки підведенню теплоти ззовні і безперервному видаленню пари, що утворюється під час кипіння розчину і має назву *вторинної*. Якщо вторинну пару відбирають на сторону (тобто використовують для інших теплотехнічних цілей), то її називають *екстра-парою*.

Теплоту для випарювання можна підводити будь-якими теплоносіями. Однак найчастіше застосовують водяну пару, що характеризується високою питомою теплотою конденсації і високим коефіцієнтом тепловіддачі. Пару, яку використовують для нагрівання випарного апарата, називають *нагрівною* або *первинною*.

Рушійною силою випарювання є різниця температур нагрівної пари й киплячого розчину, яку називають корисною Δt_n .

Розрізняють такі способи випарювання: а) під вакуумом; б) за атмосферного тиску; в) за підвищеного тиску.

Процес випарювання проводять у випарних апаратах. Під час роботи з невеликими кількостями розчинів за атмосферного тиску, а іноді й під вакуумом застосовують одиночні випарні апарати, що мають назву *однокорпусних випарних установок*. У цьому випадку теплота нагрівної пари використовується одноразово, а теплота вторинної пари зазвичай не використовується.

Для економії нагрівної пари застосовують *багатокорпусні випарні установки*, що складаються з кількох випарних апаратів (або корпусів), де вторинна пара, що надходить з будь-якого попереднього корпусу, є нагрівною

парою для наступного корпусу, в якому розчин кипить за нижчого тиску. При цьому тиск у послідовно з'єднаних корпусах знижується так, щоб зберегти достатню різницю температур між киплячим розчином і нагрівною парою в кожному корпусі, тобто створити необхідну рушійну силу процесу випарювання.

Матеріальний і тепловий баланси випарювання.

Рівняння матеріального балансу процесу випарювання має такий вигляд:

$$G_{\Pi} = G_K + W, \quad (5.12)$$

де G_{Π} , G_K – масові витрати початкового (вихідного) і кінцевого (концентрованого) розчину, кг/с;

W – масова витрата випареної води, кг/с.

Рівняння матеріального балансу за абсолютно сухою речовиною, що міститься в розчині:

$$G_{\Pi} \cdot x_{\Pi} = G_K \cdot x_K, \quad (5.13)$$

де x_{Π} , x_K – початкова і кінцева концентрації розчину відповідно, %.

З цих рівнянь визначають:

а) кількість концентрованого розчину:

$$G_K = G_{\Pi} \cdot x_{\Pi} / x_K;$$

б) кінцеву концентрацію розчину:

$$x_K = G_{\Pi} \cdot x_{\Pi} / (G_{\Pi} - W); \quad (5.14)$$

в) кількість випареної води:

$$W = G_{\Pi} - G_K = G_{\Pi} - G_{\Pi} \cdot x_{\Pi} / x_K = G_{\Pi} \cdot (1 - x_{\Pi} / x_K). \quad (5.15)$$

Рівняння теплового балансу має вигляд:

$$Q + G_{\Pi} \cdot C_{\Pi} \cdot t_{\Pi} = G_K \cdot C_K \cdot t_K + W \cdot I_{\text{вп}} + Q_{\text{вт}}, \quad (5.16)$$

або

$$Q = G_{\Pi} \cdot C_{\Pi} \cdot (t_K - t_{\Pi}) + W \cdot (I_{\text{вп}} - C_{\text{в}} \cdot t_K) + Q_{\text{вт}}, \quad (5.17)$$

де Q – витрата теплоти на випарювання (теплове навантаження апарата), кВт;

C_{Π} , C_K – питомі теплоємності відповідно початкового (вихідного) і кінцевого (концентрованого) розчинів у корпусі, кДж/(кг·К);

t_{Π} , t_K – температури відповідно початкового розчину на вході його в апарат і кінцевого розчину на виході його з апарата, °С;

$I_{\text{вп}}$ – питома ентальпія вторинної пари на виході її з апарата, кДж/кг;

$Q_{\text{вт}}$ – витрата теплоти на компенсацію втрат у навколишнє середовище, кВт;

$C_{\text{в}}$ – питома теплоємність води при t_K , кДж/(кг·К).

Загальна різниця температур $\Delta t_{\text{заг}}$ – різниця між температурою пари, що обігріває перший корпус, і температурою пари, що йде з останнього корпусу в барометричний конденсатор, тобто різниця температури теплоносія і температури кипіння чистого розчинника:

$$\Delta t_{\text{заг}} = t_{\Gamma} - t_{\text{ок}}, \quad (5.18)$$

де t_r – температура нагрівної пари, °C;

$t_{\text{бк}}$ – температура вторинної пари в барометричному конденсаторі, °C.

Корисна різниця температур $\Delta t_{\text{п}}$ завжди менша від загальної різниці температур на величину температурних втрат $\Sigma \Delta t_{\text{вт}}$:

$$\Delta t_{\text{п}} = \Delta t_{\text{заг}} - \Sigma \Delta t_{\text{вт}}. \quad (5.19)$$

Температурні втрати складаються з температурної Δ' , гідростатичної Δ'' і гідродинамічної Δ''' депресій:

$$\Sigma \Delta t_{\text{вт}} = \Delta' + \Delta'' + \Delta'''. \quad (5.20)$$

Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається *температурною депресією*. Вона залежить від властивостей розчинника і розчиненої речовини, концентрації розчину і тиску.

Підвищення температури кипіння розчину, пов'язане з гідростатичним ефектом, називають *гідростатичною депресією* Δ'' :

$$\Delta'' = t_{\text{ср}} - t_{\text{вп}}, \quad (5.21)$$

де $t_{\text{ср}}$ – температура кипіння води за тиску $P_{\text{ср}}$, °C;

$P_{\text{ср}}$ – тиск у середньому шарі киплячого розчину, Па;

$t_{\text{вп}}$ – температура вторинної пари в сепараторі випарного апарата, °C.

Гідродинамічну депресію Δ''' або зміну температури вторинної пари на ділянці сепаратор – барометричний конденсатор, спричинену втратою тиску пари на подолання гідравлічних опорів паропроводів вторинної пари (тертя і місцеві опори) при переході з корпусу в корпус, визначають за формулою:

$$\Delta''' = t_{\text{вп}} - t_{\text{бк}}. \quad (5.22)$$

Температура кипіння розчину з урахуванням температурних втрат $\Sigma \Delta t_{\text{вт}}$ становить:

$$\Delta t_{\text{к}} = t_{\text{бк}} + \Sigma \Delta t_{\text{вт}}. \quad (5.21)$$

Приклади розрахунків

Приклад 5.1. Розрахувати вилучення кристалів NH_4Cl , що випали з 1 кг розчину складу, який відповідає точці a (29 % NH_4Cl), під час його випарювання за температури 95 °C до насичення і наступного охолодження насиченого розчину до 0 °C (рис.5.1, а).

Розв'язання

Процес випаровування води з розчину зображують лінією af . Використовуючи правило важеля, визначаємо частку води, що випарувалася, від кількості вихідного розчину при зміні складу системи за конодою (лінія, що сполучає рівноважні склади фаз за сталої температури) від точки a до точки f , яка відповідає складу насиченого розчину:

$$af / gf = (41,2 - 29,0) / (41,2 - 0) = 0,296.$$

Отже. з 1 кг вихідного розчину випаровується 0,296 кг води. Насиченого розчину утвориться

$$1,0 - 0,296 = 0,704 \text{ кг.}$$

Кількість кристалів NH_4Cl , що випали при охолодженні до $0^\circ C$ 0,704 кг розчину, насиченого при $95^\circ C$, визначаємо за співвідношенням:

$$0,704 \cdot dh/de = 0,704 \cdot (41,2 - 22,7)/(100 - 22,7) = 0,168 \text{ кг.}$$

Вилучення NH_4Cl у кристали з вихідного розчину після випарювання становить

$$0,168/0,29 \cdot 100 = 57,9 \text{ \%}.$$

Відповідь. Вилучення NH_4Cl у кристали з вихідного розчину після випарювання дорівнює 57,9 %.

Приклад 5.2. Вихідний розчин у точці Π при $32^\circ C$ містить 33,2 % Na_2SO_4 (рис.5.1, б). Скільки мірабіліту ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, що містить 44,1 % Na_2SO_4) виділиться з 200 кг розчину під час його охолодження до $-1,2^\circ C$? Визначити склад осаду мірабіліту, що містить 5 % маточного розчину.

Розв'язання

Під час охолодження розчину від $32^\circ C$ до $-1,2^\circ C$ склад системи (рис.5.1, б) переміститься з точки Π в точку A , у якій система складається з мірабіліту складу M (44,1 % Na_2SO_4) і розчину складу E (4 % Na_2SO_4).

Визначаємо вміст мірабіліту за правилом важеля:

$$C = 100 \cdot EA/EM = 100 \cdot (33,2 - 4,0)/(44,1 - 4,0) = 72,8 \text{ \%},$$

Масу мірабіліту визначаємо за формулою:

$$M_1 = 200 \cdot 72,8/100 = 145,6 \text{ кг.}$$

Маса осаду вологого мірабіліту дорівнює:

$$M_2 = 145,6 \cdot 100/(100 - 5) = 153,3 \text{ кг, або на 7,7 кг більше,}$$

де 5,0 – масова частка маточного розчину в осаді мірабіліту, %.

Масова частка Na_2SO_4 у вологому осаді становить

$$C_2 = (44,1 \cdot 145,6 + 4,0 \cdot 7,7)/153,3 = 42,1 \text{ \%}.$$

Відповідь. У вологому осаді міститься 42,1 % Na_2SO_4 .

Приклад 5.3. Скільки кристалів $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ виділиться при ізогідричній кристалізації 15 т водного розчину поташу за температур від $80^\circ C$ до $35^\circ C$, якщо концентрація насичених розчинів за вказаних температур дорівнює 10 моль/1000 г води і 8,15 моль/1000 г води?

Розв'язання

Враховуючи, що мольні маси для K_2CO_3 і $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ дорівнюють 138 і 174 відповідно, визначаємо масову частку K_2CO_3 у вихідному, маточному розчинах та у кристалогідраті:

$$x_{80} = 10 \cdot 138 / (1000 + 10 \cdot 138) = 0,58 \text{ кг/кг};$$

$$x_{35} = 8,15 \cdot 138 / (1000 + 8,15 \cdot 138) = 0,53 \text{ кг/кг};$$

$$x_{кр} = 138 / 174 = 0,793 \text{ кг/кг}.$$

Визначаємо масу кристалів за формулою (5.11):

$$G_{кр} = 15000 \cdot (0,58 - 0,53) / (0,793 - 0,53) = 2852 \text{ кг}.$$

Відповідь. При ізогідричній кристалізації з 15 т водного розчину поташу виділиться 2,852 т кристалів $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 5.1. Визначити кількість води, яку потрібно випарувати з розчину NH_4Cl , що має концентрацію X_1 , за температури t_1 для одержання насиченого розчину, і вилучення NH_4Cl у кристали (рис. 5.1, а), які випали з отриманого насиченого розчину під час його охолодження до температури t_2 (табл.5.1).

Завдання 5.2. Визначити витрату нагрівної пари для концентрування G_n т/год розчину $NaOH$ в однокорпусній випарній установці, якщо концентрація розчину змінюється від x_n до x_k (табл.5.1), температура нагрівної пари $t_{гп}$, тиск вторинної пари 1 кгс/см², теплові втрати в апараті 62 кВт, температура вихідного розчину 20 °С.

Таблиця 5.1 – Вихідні дані для розрахунку завдання 5.1 та завдання 5.2

Номер варіанта	Завдання 5.1			Завдання 5.2			
	$X_1, \%$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$G_n, \text{ т/год}$	$x_n, \%$	$x_k, \%$	$t_{гп}, ^\circ\text{C}$
1	25	80	-2	2,0	11	22	145
2	22	70	-10	2,2	12	25	146
3	27	90	10	2,4	13	27	147
4	24	55	-8	2,6	14	24	148
5	30	100	17	2,8	15	26	149
6	36	95	40	3,0	16	28	150
7	31	60	14	3,2	17	29	151
8	28	45	-10	3,4	18	32	152
9	33	102	18	3,6	19	35	153
10	40	100	30	3,8	20	34	154
11	35	102	20	4,0	11	22	155
12	32	80	10	4,2	12	25	156

Продовження таблиці 5.1

Номер варіанта	Завдання 5.1			Завдання 5.2			
	$X_1, \%$	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	$G_n, \text{т/год}$	$x_n, \%$	$x_k, \%$	$t_{ep}, ^\circ\text{C}$
13	37	100	55	4,4	13	27	157
14	30	65	5	4,6	14	24	158
15	39	104	45	4,8	15	26	159
16	26	75	15	5,0	16	28	160
17	25	60	-5	5,2	17	29	161
18	34	85	25	5,4	18	32	162
19	27	80	-10	5,6	19	35	163
20	28	70	5	5,8	20	34	164
21	30	90	10	6,0	11	25	165
22	24	75	-12	6,2	12	27	166
23	33	60	5	6,4	13	24	167
24	42	103	-8	6,8	14	26	168
25	35	70	-5	7,0	15	28	170

Контрольні запитання

1. Який процес називають кристалізацією з розчинів? Де і як використовують кристалізацію в гідрометалургії?
2. З яких стадій складається процес виділення твердої фази з розчину?
3. Від яких чинників залежить швидкість кристалізації?
4. Які розрізняють види кристалізації з водних розчинів?
5. У чому відмінність ізогідричної та ізотермічної кристалізації?
6. В якому випадку політерма розчинності має злами?
7. Що таке випарювання? Для чого застосовують процес випарювання?
8. Які теплоносії використовують під час випарювання?
9. Яку пару називають нагрівною? Яку пару називають екстра-парою?
10. Як називають пару, що утворюється з розчинника протягом випарювання?
11. За яким рівнянням розраховують матеріальний баланс процесу випарювання за абсолютно сухою речовиною, що міститься в розчині?
12. За яким рівнянням розраховують тепловий баланс процесу випарювання? Які складові до нього входять?
13. Що таке корисна різниця температур? Чому вона завжди менша від загальної різниці температур?
14. Які чинники впливають на температурну депресію?
15. Чому виникає гідростатична депресія?
16. Як розрахувати гідродинамічну депресію?
17. Чим визначається температура кипіння розчину?

Практичне заняття № 6

ОСНОВИ ЕКСТРАКЦІЙНИХ І ЙОНООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ

Мета роботи:

- вивчити кількісні характеристики екстракційних процесів, типи екстрагентів, термодинаміку і кінетику процесу екстракції, закономірності катіонообмінної екстракції;
- вивчити кількісні характеристики йонообмінних процесів, типи йонітів, термодинаміку і кінетику йонного обміну, методики складання технологічного розрахунку процесу сорбції та матеріального балансу процесу йонного обміну;
- опанувати методиками проведення розрахунків термодинамічних і кінетичних характеристик процесів рідинної екстракції і йонного обміну.

Теоретична частина

6.1 Екстракційні процеси

Основні кількісні характеристики процесу екстракції:

– *коефіцієнт розподілу D* – відношення загальних концентрацій елемента в органічній і водній фазах під час рівноваги:

$$D = \frac{\sum C_{i \text{ орг}}}{\sum C_{i \text{ вод}}} = \frac{C_{1 \text{ орг}} + C_{2 \text{ орг}} + C_{3 \text{ орг}} + \dots + C_{n \text{ орг}}}{C_{1 \text{ вод}} + C_{2 \text{ вод}} + C_{3 \text{ вод}} + \dots + C_{n \text{ вод}}}, \quad (6.1)$$

де $\sum C_{i \text{ орг}}$, $\sum C_{i \text{ вод}}$ – сума концентрацій елемента в різних його хімічних формах в органічній і водній фазах;

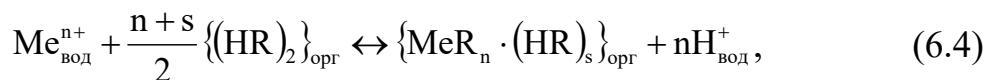
– *коефіцієнт поділу β* – відношення коефіцієнтів розподілу для двох металів, які розділяють:

$$\beta = D_1 / D_2; \quad (6.2)$$

– *ступінь екстракції E* – відсоток вилучення речовини в органічну фазу від її загальної кількості в обох фазах (тобто частка металу, вилучена в екстракт, від його загальної кількості):

$$E = \frac{C_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} + C_{\text{вод}} \cdot V_{\text{вод}}} = \frac{C_{\text{орг}} \cdot 100}{C_{\text{орг}} + C_{\text{вод}} \cdot V_{\text{вод}} / V_{\text{орг}}} = \frac{100 \cdot D}{D + V_{\text{вод}} / V_{\text{орг}}}. \quad (6.3)$$

Якщо у водній і органічній фазах немає полімерних форм, то екстракція катіонів органічною кислотою з урахуванням димеризації екстрагенту, сольватації солі молекулами кислоти, а також його гідратації описується рівнянням:



де $\text{Me}_{\text{вод}}^{n+}$ – гідратований катіон металу у водній фазі;

n – заряд катіона металу;

$(\text{HR})_2$ – екстрагент (димеризована молекула органічної кислоти);

s – кількість додатково сольватованих молекул кислоти;

MeR_n – сіль органічної кислоти;

$H_{\text{вод}}^+$ – гідратований протон.

Концентраційна константа рівноваги реакції (6.4) має вигляд:

$$K_C = \frac{[MeR_n(HR)_s]_{\text{орг}} \cdot [H^+]_{\text{вод}}^n}{[Me^{n+}]_{\text{вод}} \cdot [(HR)_2]_{\text{орг}}^{(n+s)/2}} = \frac{D \cdot [H^+]_{\text{вод}}^n}{[(HR)_2]_{\text{орг}}^{(n+s)/2}}, \quad (6.5)$$

оскільки в цьому виразі $[MeR_n(HR)_s]_{\text{орг}} / [Me^{n+}]_{\text{вод}} = D$.

Тоді коефіцієнт розподілу і константа рівноваги зв'язані співвідношенням:

$$\lg D = \lg K_C + \frac{n+s}{2} \cdot \lg[(HR)_2] + n \cdot pH. \quad (6.6)$$

У разі багаторазової періодичної екстракції, якщо відомий коефіцієнт розподілу, можна знайти оптимальне число операцій екстракції і об'єм екстрагенту в кожній з них для досягнення максимального вилучення.

Якщо прийняти $D = \text{const}$, то рівняння матеріального балансу за металом для першої операції екстракції набуде вигляду

$$C_{\text{орг}}^I \cdot V_{\text{орг}} + C_{\text{вод}}^I \cdot V_{\text{вод}} = C_{\text{вод}}^{\text{вих}} \cdot V_{\text{вод}}, \quad (6.7)$$

де $V_{\text{орг}}$, $V_{\text{вод}}$ – об'єми органічної і водної фаз при кожній екстракції;

$C_{\text{вод}}^I$, $C_{\text{орг}}^I$ – концентрації після однієї операції екстракції;

$C_{\text{вод}}^{\text{вих}}$ – вихідна концентрація у водному розчині.

Після n числа операцій екстракції відповідно отримаємо:

$$C_{\text{вод}}^n = C_{\text{вод}}^{\text{вих}} \cdot \left(\frac{V_{\text{вод}}}{V_{\text{вод}} + D \cdot V_{\text{орг}}} \right)^n. \quad (6.8)$$

З рівняння (6.8) для n послідовних екстракцій випливає, що найбільше зменшення концентрації речовини, що переноситься у водній фазі, досягається за великого значення n і малого $V_{\text{орг}}$, тобто в разі багатоступінчастої екстракції малими порціями екстрагенту. На практиці зазвичай використовують протитечіну екстракцію.

Найприйнятнішим є спосіб безперервної протитечіної екстракції, коли замість руху порціями використовують безперервний рух фаз. Як апаратуру для безперервної екстракції застосовують вертикальні колони з насадкою або тарілчасті колони з пульсацією, горизонтальні змішувачі-відстійники та відцентрові екстрактори.

У колонних екстракторах водний розчин і органічна фаза рухаються назустріч один одному. Для збільшення поверхні контакту фаз колону заповнюють насадкою (наприклад, у формі кілець) або встановлюють у ній ряд розподільних перегородок з отворами різної форми (тарілчасті колони).

Під час проектування безперервної протитечіної екстракції потрібно визначити число теоретичних ступенів, необхідне для досягнення заданих показників. Довжину ділянки колонного екстрактора, на якій склад органічної фази, що виходить, перебуває у рівновазі з водною фазою, що виходить з протилежного кінця цієї ділянки, називають *висотою еквівалентного теоретичного ступеня* – ВЕТС (рис.6.1).

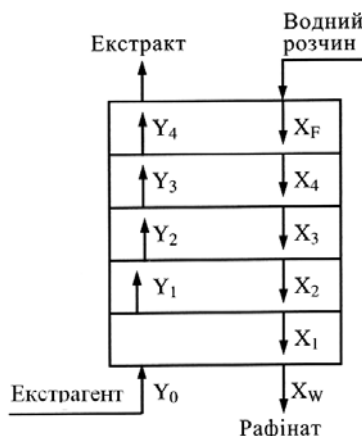


Рисунок 6.1 – Теоретичні ступені 1–4 в екстракційній колоні

Число теоретичних ступенів n , що забезпечує за заданого відношення об'ємних потоків органічної й водної фаз зниження концентрації розчину від X_F на вході каскаду до X_W на виході, можна графічно визначити за допомогою ізотерми OF (рівноважної лінії) і так званої робочої лінії DE (рис.6.2).

При використанні подвійних діаграм (рис. 6.2) на осі абсцис показують концентрацію металу в рафінаті, а на осі ординат – рівноважну концентрацію в екстракті. Залежність між ними описується кривою рівноваги OF . Далі проводять робочу лінію DE , кут нахилу якої дорівнює співвідношенню потоків водної й органічної фаз ($V_{\text{вод}} / V_{\text{орг}}$).

У разі відомої концентрації металу у вихідному розчині X_F задаються концентрацією металу в рафінаті X_W . Хід побудови позначено стрілками (рис. 6.2, а), і його продовжують доти, доки черговий перпендикуляр не опуститься лівіше заданої точки X_W . Побудоване число трикутників (у цьому випадку – три) відповідає теоретичному числу ступенів екстракції.

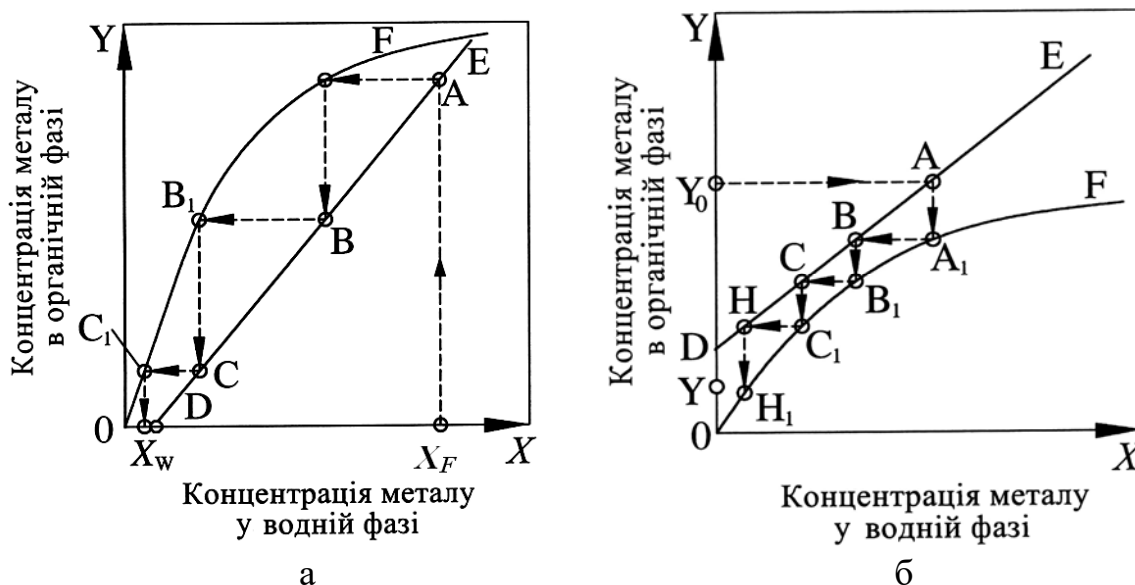


Рисунок 6.2 – Графічний метод визначення числа ступенів екстракції (а) і реекстракції (б)

Під час розрахунку процесу реекстракції на діаграмі (рис. 6.2, б) робоча лінія розміщена над кривою рівноваги. Величини Y_0 , Y – вихідний і кінцевий вміст металу в органічній фазі. Порядок побудови аналогічний, як показано стрілками на рис. 6.2, б. Теоретичне число ступенів $n_{\text{теор}}$ реекстракції відповідає числу трикутників, що вписуються між робочою і рівноважною лініями до досягнення величини Y (у цьому прикладі – три ступені).

Практичне число ступенів під час екстракції й реекстракції $n_{\text{пр}}$ визначають з урахуванням к.к.д. процесу (наприклад, для апарата типу змішувач-відстійник $\eta = 75\text{--}90\%$):

$$n_{\text{пр}} = (n_{\text{теор}} / \eta) \cdot 100.$$

У разі лінійної ізотерми число ступенів за заданих $C_{\text{вод}}^{\text{вих}}$, $C_{\text{вод}}^{\text{н}}$, D і $V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ можна розрахувати безпосередньо за рівнянням Крессера:

$$C_{\text{вод}}^{\text{н}} / C_{\text{вод}}^{\text{вих}} = (\varepsilon - 1) / (\varepsilon^{n+1} - 1),$$

де $\varepsilon = D \cdot V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$ – коефіцієнт екстракції.

Графічні методи розрахунку теоретичного числа ступенів екстракції дають надійніші результати в разі числа ступенів понад три.

6.2 Йонообмінні процеси

Йонообмінні процеси застосовують для селективного вилучення металів з бідних розчинів і отримання більш концентрованого розчину вилучуваного металу; розділення близьких за властивостями металів; отримання високочистої й пом'якшеної води; очищення від домішок виробничих розчинів і знешкодження стічних вод.

Під час контактування йоніту з розчином електроліту відбувається йонний обмін до досягнення рівноваги. Реакція обміну оборотна і протікає в еквівалентних співвідношеннях аналогічно звичайним хімічним реакціям. У загальному вигляді реакція обміну йонів A і B описується рівнянням (фазу йоніту позначено рискою):



де z_A і z_B – заряди йонів A і B .

Основні кількісні характеристики йонообмінних процесів:

– термодинамічна константа рівноваги для цієї реакції за законом дії мас:

$$K_{B/A} = \frac{a_A^{z_B} \cdot \bar{a}_B^{z_A}}{\bar{a}_A^{z_B} \cdot a_B^{z_A}}, \quad (6.9)$$

де $\bar{a}_A$, $\bar{a}_B$, a_A , a_B – активності йонів у смолі і розчині;

– коефіцієнт розподілу – відношення концентрацій обмінюваного йона в смолі і розчині:

$$D_A = \bar{C}_A / C_A = \bar{N}_A / N_A, \quad (6.10)$$

де $\bar{N}_A, N_A$ – концентрація йона в смолі й розчині, атомні частки;

– коефіцієнт поділу (або селективності) йонів A і B – відношення коефіцієнтів розподілу обмінюваних йонів:

$$T_{B/A} = \frac{D_B}{D_A} = \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A} \cdot \frac{C_A}{C_B} = \frac{\bar{N}_B}{\bar{N}_A} \cdot \frac{N_A}{N_B}; \quad (6.11)$$

– ізотерна йонного обміну $\bar{n}_B = f(n_B)$ – залежність між еквівалентною часткою протіона B у йоніті $\bar{n}_B$ та еквівалентною часткою його в розчині n_B при встановленні рівноваги обміну між йонами: $\bar{A} + B \leftrightarrow A + \bar{B}$.

Для йонів, що мають рівні заряди:

$$\bar{n}_B = \tilde{K}_{B/A} \cdot n_B / [1 + (\tilde{K}_{B/A} - 1) \cdot n_B], \quad (6.12)$$

де $\tilde{K}_{B/A}$ – уявна (концентраційна) константа рівноваги, або коефіцієнтом рівноваги.

Ізотерми зображають графічно в координатах $\bar{n}_B - n_B$ (рис.6.3) і використовують для визначення коефіцієнтів розподілу та поділу.

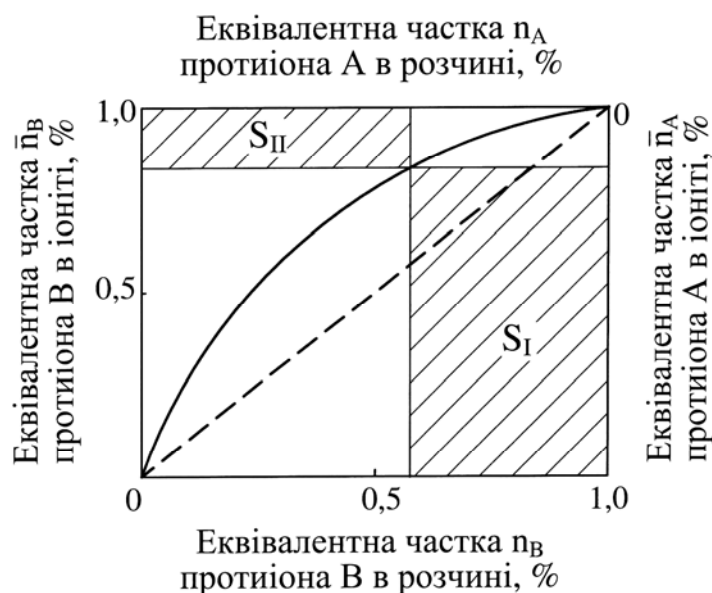


Рисунок 6.3 – Ізотерна йонного обміну

Коефіцієнт поділу $T_{B/A}$ можна визначити за відношенням площ прямокутників під і над ізотерою, дотичних до неї в точці, що відповідає заданому складу (рис. 6.3):

$$T_{B/A} = \frac{\bar{N}_B}{\bar{N}_A} \cdot \frac{N_A}{N_B} = \frac{S_I}{S_{II}}.$$

Експериментальні ізоТЕРМИ обміну різних йонів на фенолформальдегідному сульфокатіоніті в NH_4^+ -формі наведено на рис. 6.4. За наявності вибіркового поглинання ізоТЕРМИ виявляються опуклими ($\tilde{K}_{B/A} > 1$)

або увігнутими ($\tilde{K}_{B/A} < 1$). Чим сильніше різняться ізотерми для йонів, тим вища вибірковість смоли відносно до них.

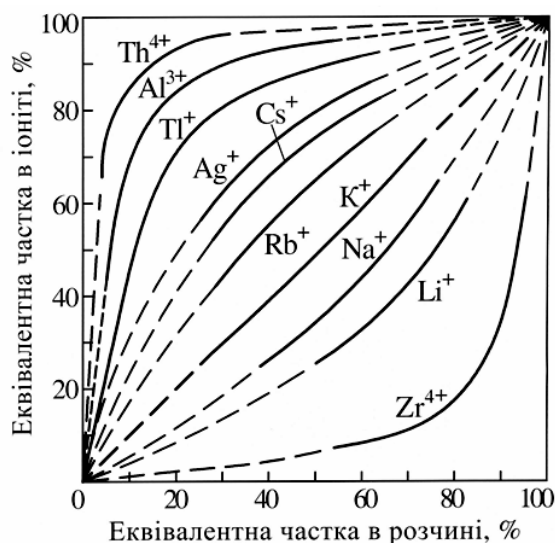


Рисунок 6.4 – Ізотерма обміну на фенолформальдегідному катіоніті між йонами NH_4^+ та йонами деяких металів

Розрахунок сорбційного процесу складається з визначення потоків і складу розчинів для всіх стадій (сорбція, десорбція, регенерація, промивання); витрати основних і допоміжних матеріалів; матеріального і водного балансів; типу, основних розмірів і числа колон.

Необхідний об'єм йоніту в колоні визначають за формулою:

$$V_{\text{cop}} = \frac{1000 \cdot W_K}{\Gamma_0 \cdot \mu \cdot \gamma \cdot \eta}, \quad (6.13)$$

де W_K – маса сорбованого компонента, т;

Γ_0 – повна обмінна ємність йоніту, кг-екв/т;

μ – еквівалентна маса компонента, що вилучається, кг;

γ – об'ємна маса сорбенту, т/м³;

η – коефіцієнт використання повної обмінної ємності йоніту, $\eta=0,7-0,9$.

Масу сухого сорбенту визначають за формулою:

$$G = V_{\text{cop}} / \nu,$$

де ν – питомий об'єм набряклого сорбенту, м³/т.

Тривалість операції сорбції визначають за формулою:

$$\tau_{\text{cop}} = Q/q, \quad (6.14)$$

де Q – об'єм розчину, що пропускається за операцію, м³;

$q = 6 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \omega$ – об'єм розчину, що надходить у колону за одиницю часу, м³/год;

r – радіус колони, м;

ω – умовна лінійна швидкість проходження розчину через колону, м/с.

Тривалість операцій десорбції τ_{∂} , регенерації τ_p , промивання τ_{np} визначають за формулою:

$$\tau_i = P_i / Y_i, \quad (6.15)$$

де P_i , Y_i – об'єми розчинів у розрахунку на 1 м³ сорбенту і питомі навантаження на колону за розчином для відповідних операцій (наприклад, питомі об'єми розчинів при промиванні у 1,1–1,5 раза більші за об'єм сорбенту), м³/м³ та м³/год.

Сумарна тривалість процесу складається з тривалості операцій сорбції τ_{cop} , десорбції τ_{∂} , регенерації τ_p , промивання τ_{np} :

$$\tau_{\Sigma} = \tau_{cop} + \tau_{\partial} + \tau_p + \tau_{np}.$$

За ізотермою сорбції (десорбції) визначають допустиме насичення (регенерацію) йоніту $Y_{роб} = (0,7 - 0,9) \cdot Y_{рівн}$ та співвідношення потоків фаз

$$n = (C_0 - C_K) / (Y_K - Y_{II}) = Q_{cop} / Q_p = \omega_{cop} / \omega_p,$$

де C_0 , C_K – концентрації йона, що вилучається, у вихідному і кінцевому розчинах відповідно, мг-екв/см³;

Y_{II} , Y_K – питомі навантаження на колону за вихідним і кінцевим розчинами відповідно, см³/год.

Допустиму тривалість роботи на стадії сорбції визначають за формулою:

$$\tau_{cop} = V_{cop} \cdot \Gamma_M / (Q_p \cdot C_0),$$

де Γ_M – динамічна обмінна ємність йоніту, кг-екв/т;

Q_p – продуктивність сорбційної колони, м³/год.

Величину Γ_M визначають за вихідною кривою або за ізотермою ($\Gamma_M = 0,8 \cdot \Gamma_0$). У промисловості прийнято тривалості сорбції близько 24, 12, 8 год. Якщо розрахункова величина близька до одного зі значень, що рекомендуються, то розрахунок закінчують. Якщо τ_{cop} виявилася меншою за необхідну, то використовують меншу швидкість розчину, більшу кількість йонітів, варіюючи перерізом і висотою апарата.

Приклади розрахунків

Приклад 6.1. Під час екстракції з розчину, що містить 0,5 г/дм³ Ni^{2+} і 1,5 г/дм³ Fe^{3+} , кінцеві водні розчини містили 0,1 г/дм³ Ni^{2+} і 1,45 г/дм³ Fe^{3+} . Нехтуючи можливими втратами, розрахувати величини коефіцієнтів розподілу, поділу і ступені екстракції, якщо об'єми водної і органічної фаз однакові.

Розв'язання

Визначаємо вміст металів в органічній фазі:

$$0,5 - 0,1 = 0,4 \text{ г/дм}^3 \text{ } Ni^{2+} \text{ та } 1,5 - 1,45 = 0,05 \text{ г/дм}^3 \text{ } Fe^{3+}.$$

Розраховуємо значення коефіцієнтів розподілу металів за формулою (6.1):

$$D_{Ni} = 0,4/0,1 = 4,0;$$

$$D_{Fe} = 0,05/1,45 = 0,034.$$

Визначаємо коефіцієнт поділу металів за формулою (6.2):

$$\beta = 4,0/0,034 = 117,6.$$

Визначаємо ступені екстракції металів за формулою (6.3):

$$E_{Ni} = [4,0/(4,0+1)] \cdot 100 = 80,0 \%,$$

$$E_{Fe} = [0,034/(0,034+1)] \cdot 100 = 3,3 \%.$$

Відповідь. Коефіцієнти розподілу нікелю і заліза становлять 4,0 та 0,034 відповідно; коефіцієнт поділу цих металів дорівнює 117,6. В органічну фазу під час екстракції вилучається 80,0 % нікелю і 3,3 % заліза.

Приклад 6.2. Розрахувати матеріальний баланс екстракції молібдену з нітратного розчину, якщо на екстракцію надходить 200 м³/добу розчину (густина 1,05 кг/дм³), який містить 5 г/дм³ молібдену у формі MoO_2^{2+} . Вилучення при екстракції становить 99,5 %. Екстрагентом є 8%-й розчин Д2ЕГФК (густина 0,99 кг/дм³) у гасі (густина 0,8 кг/дм³), об'єми водної й органічної фаз однакові; густина рафінату дорівнює 1,01 кг/дм³.

Розв'язання

На екстракцію надходить $200000 \cdot 1,05 = 210000$ кг розчину, що містить $200 \cdot 5 = 1000$ кг молібдену, та $200000 \cdot 0,815 = 163000$ кг екстрагенту, де $0,08 \cdot 0,99 + 0,92 \cdot 0,8 = 0,815$ кг/дм³ – усереднена густина екстрагенту. Отже, загальна маса речовин, що надходять на екстракцію, дорівнює

$$210000 + 163000 = 373000 \text{ кг.}$$

В екстракт переходить $1000 \cdot 0,995 = 995$ кг молібдену або

$$995 \cdot 128/96 = 1327 \text{ кг у формі } MoO_2^{2+},$$

де 128 і 96 – відповідно мольна маса MoO_2^{2+} і атомна маса Mo .

Маса насиченої органічної фази становить $163000 + 1327 = 164327$ кг. Тоді утворюється $210000 - 1327 = 208673$ кг, або $208673/1,01 = 206607$ дм³, рафінату. В рафінаті залишається $1000 - 995 = 5$ кг Mo , що відповідає концентрації $5 \cdot 10^6 / 206607 = 24$ мг/дм³.

Таким чином, маса речовин, що утворюється після екстракції,

$$208673 + 164327 = 373000 \text{ кг}$$

дорівнює масі речовин, що надходить на неї, $210000 + 163000 = 373000$ кг.

Таким чином, маса речовин, що утворюються після екстракції, дорівнює

$$208673 + 164327 = 373000 \text{ кг.}$$

Результати розрахунків зводимо в таблицю (табл.6.1).

Відповідь. Загальна маса речовин, що утворюються після екстракції, дорівнює масі речовин, що надходять на екстракцію.

Таблиця 6.1 – Матеріальний баланс екстракції молібдену

Стаття	Кількість		Маса молібдену кг
	кг	%	
Надходження:			
1. Нітратний розчин	210000	56,30	1000
2. Розчин Д2ЕГФК	163000	47,30	—
Усього	373000	100,00	1000
Витрачання:			
1. Органічна фаза	164327	44,06	995
2. Очищений нітратний розчин	208673	55,94	5
Усього	373000	100,00	1000

Приклад 6.3. У протічній екстракторі безперервної дії обробляють водний розчин солі чистим екстрагентом. Швидкість потоку розчину $10 \text{ м}^3/\text{год}$, початкова й кінцева концентрації в ньому солі відповідно дорівнюють $6,5$ і $1,0 \text{ кг/м}^3$. Рівноважна концентрація солі в органічній фазі 35 кг/м^3 , густина екстрагенту 879 кг/м^3 . Визначити необхідну витрату екстрагенту.

Розв'язання

Складаємо рівняння матеріального балансу екстракції:

$$V_{\text{вод}} \cdot (X_n - X_k) = V_{\text{орг}} \cdot (Y_k - Y_n),$$

де $V_{\text{вод}}$, $V_{\text{орг}}$ – об'єми водного розчину і екстрагенту, що надходять за одиницю часу на екстракцію, $\text{м}^3/\text{с}$;

X_n , X_k – початкова і кінцева концентрації солі у водній фазі, кг/м^3 ;

Y_n , Y_k – початкова і кінцева концентрації солі в органічній фазі, кг/м^3 .

Звідси визначаємо об'єм екстрагенту:

$$V_{\text{орг}} = V_{\text{вод}} \cdot (X_n - X_k) / (Y_k - Y_n)$$

або, підставляючи числові значення, отримаємо:

$$V_{\text{орг}} = 10 \cdot (6,5 - 1,0) / [3600 \cdot (35 - 0)] = 0,00044 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Тоді визначаємо витрату екстрагенту $m_{\text{орг}}$ за формулою:

$$m = \rho_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}} = 879 \cdot 0,00044 = 0,39 \text{ кг/с}.$$

де $\rho_{\text{орг}}$ – густина екстрагенту, кг/м^3 .

Відповідь. У протічній екстракторі безперервної дії витрата екстрагенту дорівнює $0,39 \text{ кг/с}$.

Приклад 6.4. Користуючись ізотермою обміну на катіоніті в NH_4^+ -формі (рис.6.4), визначити коефіцієнти розподілу та коефіцієнт поділу для катіонів Ag^+ і Li^+ , якщо еквівалентна частка йонів у розчині дорівнює 40% і 50% відповідно.

Розв'язання

Визначаємо еквівалентні частки катіонів Ag^+ і Li^+ у йоніті за ізотермою обміну на катіоніті в NH_4^+ -формі (рис.6.5):

$$\overline{N}(Ag^+) = 70 \%,$$

$$\overline{N}(Li^+) = 24 \%.$$

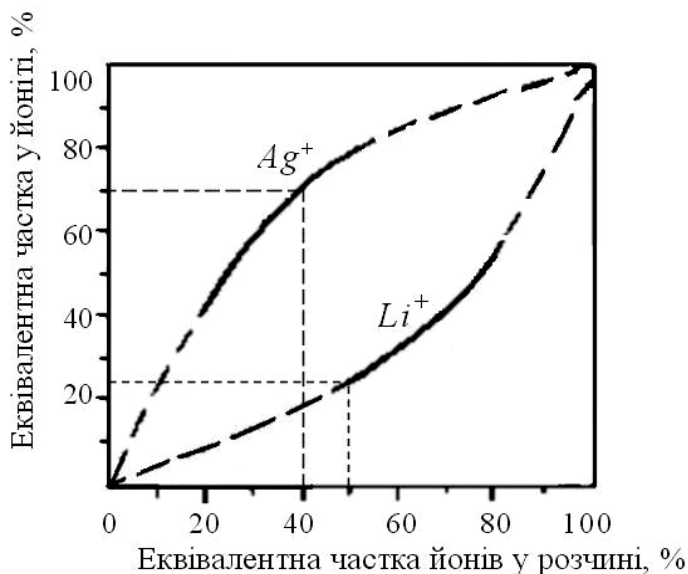


Рисунок 6.5 – Ізотерма обміну на фенолформальдегідному катіоніті між йонами NH_4^+ та йонами срібла, літію

Визначаємо коефіцієнти розподілу для обмінюваних йонів за формулою (6.10):

$$D(Ag^+) = 70/40 = 1,75;$$

$$D(Li^+) = 24/50 = 0,48.$$

Визначаємо коефіцієнт поділу для катіонів Ag^+ і Li^+ за формулою (6.11):

$$T(Ag^+/Li^+) = 1,75/0,48 = 3,6.$$

Відповідь. Коефіцієнт розподілу для йонів Ag^+ дорівнює 1,75. Для йонів Li^+ коефіцієнт розподілу дорівнює 0,48. Коефіцієнт поділу для катіонів Ag^+ і Li^+ дорівнює 3,6. Фенолформальдегідний катіоніт є селективним до йонів срібла.

Приклад 6.5. На сорбцію надходить потік $Q=100$ м³/год розчину, що містить $C_{Me}=40$ мг/дм³ домішок. Ємність сорбенту $q=8$ кг/т, коефіцієнт розподілу $D_{Me}=800$. Операція проводиться протитечею в $n=5$ сорберах об'ємом по $V_i=20$ м³, коефіцієнт заповнення пачуків сорбентом $\varepsilon=0,25$. Визначити середній час перебування розчину і сорбенту в системі, а також ступінь вилучення домішок.

Розв'язання

Визначаємо вільний об'єм сорберів $V = n \cdot V_i = 5 \cdot 20 = 100 \text{ м}^3$, у тому числі незайнятий сорбентом, або об'єм розчину:

$$V_p = V \cdot (1 - \varepsilon) = 100 \cdot (1 - 0,25) = 75 \text{ м}^3.$$

Тривалість перебування розчину знаходимо за формулою:

$$V_p = V \cdot \tau_p,$$

звідки $\tau_p = V_p / V = 75 / 100 = 0,75 \text{ год.}$

На сорбцію з розчином надходить

$$G = C_{Me} \cdot Q = 40 \cdot 100 = 4000 \text{ г/год або 4 кг/год домішок.}$$

Обчислюємо питому масу сорбенту, враховуючи його ємність за домішкою, що вилучається,

$$P = G / q = 4 / 8 = 0,5 \text{ т/год.}$$

Визначаємо об'єм сорбенту в системі

$$V_{cop} = n \cdot V_i \cdot \varepsilon = 5 \cdot 20 \cdot 0,25 = 25 \text{ м}^3$$

і знаходимо його масу, прийнявши питому щільність набряклого сорбенту $\rho = 1 \text{ т/м}^3$,

$$P_{cop} = 25 \cdot 1 = 25 \text{ т.}$$

Тривалість перебування сорбенту дорівнює

$$\tau_{cop} = P_{cop} / P = 25 / 0,5 = 50 \text{ год.}$$

Визначаємо відношення потоків у системі розчин – сорбент:

$$m = Q / P = 100 / 0,5 = 200.$$

Визначаємо коефіцієнт сорбції:

$$K_{cop} = D_{Me} / m = 800 / 200 = 4.$$

Ступінь вилучення домішки обчислюємо за формулою:

$$E = 100 \cdot K_{cop} \cdot (K_{cop}^n - 1) / (K_{cop}^{n+1} - 1) = 100 \cdot 4 \cdot (4^5 - 1) / (4^6 - 1) = 99,93 \text{ \%}.$$

Відповідь. Тривалість перебування сорбенту в системі дорівнює 50 год, ступінь вилучення домішки становить 99,93 %.

Приклад 6.6. На сорбцію надходить потік $Q = 10 \text{ м}^3/\text{год}$ розчину, що містить $C_{Ni}^n = 50 \text{ г/м}^3$ нікелю. Використовують чотири сорбери об'ємом по $V_i = 2,0 \text{ м}^3$, коефіцієнт заповнення сорберів йонітом $\varepsilon = 0,20$. Ємність йоніту за нікелем $q = 10 \text{ кг/т}$, коефіцієнт розподілу $D_{Ni} = 800$, щільність йоніту в набряклому стані $\rho = 1,5 \text{ кг/дм}^3$. Визначити ступінь вилучення нікелю сорбцією, якщо залишковий вміст нікелю в розчині $C_{Ni}^k = 1 \text{ г/м}^3$.

Розв'язання

Визначаємо загальний об'єм розчину, що надходить у сорбери:

$$V_p = n \cdot V_i \cdot (1 - \varepsilon) = 4 \cdot 2,0 \cdot (1 - 0,2) = 6,4 \text{ м}^3.$$

Визначимо загальний час перебування розчину у сорберах:

$$\tau_{\Sigma} = V_p / Q = 6,4 / 10 = 0,64 \text{ год або } 38 \text{ хв.}$$

З вихідним розчином надходить

$$G_{Ni} = Q \cdot C_{Ni}^H = 10 \cdot 50 / 1000 = 0,5 \text{ кг/год нікелю.}$$

Розраховуємо питому масу йоніту:

$$P = G_{Ni} / q = 0,5 / 10 = 0,05 \text{ т/год.}$$

Визначаємо об'єм $V_{\text{сор}}$, зайнятий сорбентом, та його масу $P_{\text{сор}}$:

$$V_{\text{сор}} = 4 \cdot 2,0 - 6,4 = 1,6 \text{ м}^3;$$

$$P_{\text{сор}} = V_{\text{сор}} \cdot \rho = 1,6 \cdot 1,5 = 2,4 \text{ т.}$$

Тоді тривалість перебування сорбенту в апараті дорівнює

$$\tau_{\text{сор}} = P_{\text{сор}} / P = 2,4 : 0,05 = 48 \text{ год.}$$

Визначимо відношення потоків у системі розчин – сорбент:

$$m = Q / P = 10 / 0,05 = 200.$$

Коефіцієнт сорбції дорівнює

$$K_{\text{сор}} = D_{Ni} / m = 800 / 200 = 4.$$

Визначаємо число ступенів сорбції за формулою:

$$n = \lg \left[\frac{C_{Ni}^H}{C_{Ni}^K} - \frac{C_{Ni}^H / C_{Ni}^K - 1}{K_{\text{сор}}} \right] / \lg K_{\text{сор}} = \lg \left(\frac{50}{1} - \frac{50/1 - 1}{4} \right) / \lg 4 = 2,62,$$

приймаємо $n = 3$.

Визначаємо ступінь вилучення нікелю сорбцією:

$$E = 100 \cdot K_{\text{сор}} \cdot (K_{\text{сор}}^n - 1) / (K_{\text{сор}}^{n+1} - 1) = 100 \cdot 4 \cdot (4^3 - 1) / (4^4 - 1) = 98,82 \text{ \%}.$$

Відповідь. Ступінь вилучення нікелю сорбцією становить 98,82 %.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 6.1. При екстракції катіона органічною кислотою коефіцієнт розподілу дорівнює D . Визначити ступінь екстракції металу в екстракт при однакових та різних об'ємах водної і органічної фаз (табл.6.2).

Завдання 6.2. Визначити коефіцієнт розподілу, заряд катіона, ступінь екстракції металу в екстракт при екстракції катіона органічною кислотою, якщо водна й органічна фази мають рівні об'єми, концентрація органічної кислоти дорівнює 900 г/л. Константа рівноваги екстракції K_C , pH розчину, концентрації

металу в органічній $C_{орг}$ і водній $C_{вод}$ фазах надано в табл.6.2.

Завдання 6.3. Користуючись ізотермою обміну на катіоніті в NH_4^+ -формі (рис.6.4) визначити коефіцієнт поділу для двох заданих катіонів Me_1^+ і Me_2^+ , якщо еквівалентна частка йонів у розчині однакова і дорівнює N (табл.6.2).

Таблиця 6.2 – Вихідні дані для розрахунку завдання 6.1 – завдання 6.3

Номер варі- анта	Завдання 6.1		Завдання 6.2				Завдання 6.3		
	D	$\frac{V_{орг}}{V_{вод}}$	K_C	pH	$C_{орг},$ г/л	$C_{вод},$ г/л	Me_1^+	Me_2^+	$N,$ %
1	8,0	2,5	$7,96 \cdot 10^{-4}$	1,7	1,0	0,5	Al^{3+}	Na^+	30
2	9,0	2,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	2,0	0,5	0,5	Ag^+	Li^+	40
3	10,0	3,5	$1,18 \cdot 10^{-4}$	4,2	1,5	0,8	Tl^+	Cs^+	30
4	7,0	1,5	$2,11 \cdot 10^{-1}$	3,3	1,05	0,4	Th^{4+}	K^+	20
5	6,0	2,0	$2,66 \cdot 10^{-5}$	4,7	1,0	0,75	Al^{3+}	Li^+	30
6	5,0	1,8	$1,02 \cdot 10^{-6}$	2,2	1,22	0,3	Ag^+	Na^+	40
7	4,0	1,4	$3,31 \cdot 10^{-5}$	2,6	1,05	0,2	Tl^+	Rb^+	30
8	3,0	0,5	$1,01 \cdot 10^{-7}$	1,9	1,61	0,4	Al^{3+}	K^+	30
9	2,0	1,8	$6,32 \cdot 10^{-4}$	3,5	1,4	0,7	Ag^+	Zr^{4+}	40
10	1,5	0,4	$3,33 \cdot 10^{-7}$	3,5	1,5	0,45	Tl^+	Na^+	30
11	8,5	0,2	$6,35 \cdot 10^{-5}$	5,1	3,2	0,4	Al^{3+}	Zr^{4+}	30
12	2,4	0,75	$1,29 \cdot 10^{-4}$	4,3	0,77	0,3	Tl^+	Li^+	30
13	3,2	2,4	$2,21 \cdot 10^{-3}$	0,8	3,5	1,0	Al^{3+}	Na^+	40
14	4,5	0,8	$6,17 \cdot 10^{-2}$	0,46	3,7	2,5	Tl^+	Zr^{4+}	30
15	5,4	2,8	$9,73 \cdot 10^{-3}$	2,15	0,55	0,4	Ag^+	Na^+	60
16	6,5	0,55	$2,43 \cdot 10^{-4}$	4,0	2,43	1,0	Tl^+	Cs^+	50
17	7,4	3,25	$3,22 \cdot 10^{-3}$	3,0	1,61	0,5	Al^{3+}	Li^+	40
18	8,8	0,2	$2,24 \cdot 10^{-7}$	2,5	3,54	0,5	Ag^+	Li^+	60
19	9,5	1,05	$1,34 \cdot 10^{-5}$	1,3	2,12	1,0	Tl^+	Zr^{4+}	70
20	8,2	0,75	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,1	2,55	2,0	Al^{3+}	K^+	40
21	4,7	2,5	$9,13 \cdot 10^{-7}$	6,2	4,34	3,0	Tl^+	Rb^+	70
22	5,8	0,25	$1,127 \cdot 10^{-4}$	1,4	12,5	7,0	Ag^+	Zr^{4+}	60
23	2,75	0,4	$5,71 \cdot 10^{-3}$	1,4	18,0	5,0	Tl^+	Li^+	70
24	3,5	0,75	$7,33 \cdot 10^{-5}$	2,5	22,0	3,0	Al^{3+}	Zr^{4+}	40
25	5,8	0,25	$2,51 \cdot 10^{-6}$	6,3	5,0	1,0	Tl^+	Na^+	70

Контрольні запитання

1. У чому сутність процесу екстракції? Що таке рідинна екстракція?
2. Що таке екстрагент? Яким вимогам він має відповідати?
3. Що таке екстракт? Що таке рафінат?
4. Які основні показники кількісно характеризують екстракцію?
5. Як розрахувати величину ступеня вилучення за однакових і різних об'ємів водної й органічної фаз?
6. На які групи поділяють екстрагенти? На які групи поділяють екстракційні процеси за типом екстрагенту?
7. Як визначити число операцій для періодичної екстракції?
8. Що таке ВЕТС?
9. Як розрахувати теоретичне число ступенів екстракції під час проектування безперервної екстракції?
10. На чому засновані йонообмінні процеси?
11. Що таке йоногенна або функціональна група?
12. На які групи за знаком йонів, що обмінюються, поділяють йоніти?
13. Які хімічні реакції є катіонообмінними?
14. З яких операцій складається йонообмінний процес?
15. Як класифікують сорбенти? Які основні властивості має йоніт?
16. Що таке статична обмінна ємність йоніту? Що таке повна обмінна ємність йоніту? Як їх визначають?
17. Які показники кількісно характеризують рівновагу йонного обміну?
18. Як обчислити повну обмінну ємність йоніту?
19. Як визначають динамічну обмінну ємність йоніту?
20. Як визначають коефіцієнт поділу йонів A і B за допомогою ізотерми йонного обміну?

ГЛОСАРІЙ

Арреніусівська енергія активації – надлишкова кількість енергії (порівняно з деякою середньою величиною), яку повинні накопичити нормальні молекули, щоб мати можливість прореагувати у даній хімічній реакції.

Вилуговування – процес вибіркового вилучення у водний розчин одного або кількох компонентів з руди, рудного концентрату, напівпродукту (недогарки, штейни, анодні шлами тощо) або іншого виду металовмісної сировини.

Випарювання – процес концентрування рідких розчинів нелетких речовин за допомогою видалення частини розчинника випаровуванням під час кипіння рідини.

Відстоювання – процес розділення суспензій (пульп), що складаються з рідин і твердих часточок, на прояснену рідину і осад.

Воднева цементація – процес витіснення металу з розчину воднем.

Гідратація – сукупність змін, пов'язаних з утворенням розчину певного складу з йонів у газоподібному стані і води.

Добуток розчинності – стала величина, що дорівнює добутку активностей йонів під час рівноваги системи насичений розчин – тверда речовина, тобто це та межа, вище за яку добуток активностей або рівноважних молярних концентрацій у розчині за заданої температури неможливий.

Екстрагент – органічна, як правило, рідка речовина, що створює з вилучуванним металом комплекс або сіль, які здатні розчинятися в органічній фазі.

Екстракт – органічна фаза, що утворилася в результаті проведення екстракції.

Екстракція – процеси вилучення одного або кількох компонентів з розчинів або твердих тіл за допомогою підібраних розчинників – екстрагентів.

Енергія гідратації йонів – енергія, що визначає поведінку йонів (або молей речовини) в процесах вилучення металів із водних розчинів.

Ізотерма йонного обміну – залежність між еквівалентною часткою протийона В в йоніті $\bar{p}_B$ і еквівалентною часткою його в розчині p_B при встановленні рівноваги обміну між йонами: $\bar{A} + B \leftrightarrow A + \bar{B}$.

Йонний обмін – процеси вилучення і очищення металів від домішок засновані на здатності деяких твердих речовин (йонітів) під час контакту з розчином електроліту поглинати з нього й обмінювати йони однакового знака в строго еквівалентних кількостях.

Йоніти – природні або штучні високомолекулярні органічні сполуки, практично не розчинні у воді й водних розчинах кислот, лугів, солей, що містять йоногенні групи, які здатні до обміну з йонами, розчиненими в електроліті.

Кінетичні характеристики – характеристики металургійного процесу, що дозволяють оцінити швидкість процесу (тобто його продуктивність) та зробити висновки про лімітувальні стадії і механізм перебігу процесу, визначити основні напрями його інтенсифікації.

Коефіцієнт розподілу – відношення загальних концентрацій елемента в органічній і водній фазах під час рівноваги.

Коефіцієнт поділу – відношення коефіцієнтів розподілу для двох металів, які розділяють.

Кристали – однорідні тверді тіла різної геометричної форми, обмежені плоскими гранями.

Кристалізація – процес виділення твердої фази у вигляді кристалів з розчину, розплаву, газу або пари.

Кристалогідрати – кристали, що містять молекули води.

Лімітувальна стадія процесу – найповільніша стадія процесу, тобто процес відбувається так, ніби ця стадія є єдиною, решта стадій на сумарну швидкість практично не впливають.

Порядок процесу за речовиною – показник ступеня концентрації певної речовини у рівнянні швидкості процесу.

Потік вилуговування – кількість речовини, що вилуговується і переходить у розчин за одиницю часу з одиниці поверхні твердої фази (тобто питома швидкість вилуговування).

Просте розчинення – вилуговування, що не супроводжується хімічною реакцією (тобто в цьому випадку цінний компонент вилучається в розчин у складі сполуки, наявної у вихідному матеріалі).

Рафінат – водна фаза, що утворилася в результаті проведення екстракції.

Реекстракт – водна фаза, що містить вилучуваний компонент, яка утворилася в результаті реекстракції.

Рідинна екстракція – вилучення речовини (зокрема, сполуки металу) з водного розчину в рідку органічну фазу, що не змішується з водою.

Розчинність речовини – гранична концентрація речовини, яку можна отримати за заданої температури і яка відповідає насиченому розчину.

Стехіометрично необхідна кількість реагенту (СНК) – кількість реагенту, розрахована відповідно до стехіометрії записаної хімічної реакції.

Ступінь екстракції – відсоток вилучення речовини в органічну фазу від її загальної кількості в обох фазах (тобто частка металу, вилучена в екстракт, від його загальної кількості).

Термодинамічно необхідна кількість реагенту (ТНК) – кількість реагенту, що відрізняється від СНК термодинамічним надлишком та визначається з урахуванням значення концентраційної константи рівноваги.

Термодинамічні характеристики – функції металургійного процесу, що дозволяють визначити умови (температуру, тиск, концентрацію реагентів та ін.), за яких можливе його здійснення, та розрахувати енергетичний баланс процесу, теоретичну витрату реагенту і максимальні видобування за певної витрати реагенту.

Цементация – процес контактного відновлення металів з розчину або внутрішнього (без накладання струму) електролізу.

Швидкість вилуговування – кількість речовини, яка переходить у розчин за одиницю часу, або кількість реагенту, що витрачається за одиницю часу.

ВИКОРИСТАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Нестеренко Т. М., Червоний І. Ф., Грицай В. П. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : підручник. Київ : Вища школа, 2013. 408 с.
2. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗНУ, 2021. 104 с.
3. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : метод. вказівки до практичних занять. Запоріжжя : ЗДІА, 2005. 60 с.
4. Halpern Arthur M., Reeves J. H. Experimental physical chemistry : a Laboratory Textbook. Boston ; London : Scott, Foresman and Company, 1988. 387 p.
5. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : метод. вказівки до виконання розрахунково-графічних і контрольних робіт. Запоріжжя : ЗДІА, 2008. 48 с.
6. Temkin O. N., Pozdeev P. P. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms. John Wiley & Sons, 2012. 830 p.
7. Massa W. Crystal Structure Determination / [trans. into eng. by R.O. Gould]. Berlin : Springer, 2004. 210 p.
8. Halpern Arthur M., Reeves J. H. Experimental physical chemistry : a Laboratory Textbook. Boston ; London : Scott, Foresman and Company, 1988. 387 p.
9. Nesterenko T. N., Nesterenko O. N. Degreasing of titanium chips for production of titanium powders by hydrometallurgical deoxidation method. *SWorld Journal*. 2017. Issue 13. P. 220–223.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Нестеренко Т. М., Червоний І. Ф., Грицай В. П. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : підручник. Київ : Вища школа, 2013. 408 с.
2. Теоретичні основи процесів кольорової металургії : підручник / В. С. Ігнат'єв та ін. ; за ред. І. Ф. Червоного. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 199 с.
3. Колобов Г. А., Червоний І. Ф. Теоретичні основи рафінування кольорових металів : підручник. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. 130 с.
4. Байрачний Б. І., Тульський Г. Г., Штефан В. В., Токарева І. А. Технічна електрохімія : підручник у 5 ч. Ч. 5 : Сучасні хімічні джерела струму, електроліз розплавів, електросинтез хімічних речовин. Харків : НТУ «ХП», 2016. 272 с.

Додаткова:

1. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗНУ, 2021. 104 с.
2. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : метод. вказівки до практичних занять. Запоріжжя : ЗДІА, 2005. 60 с.
3. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : метод. вказівки до лабораторних занять. Запоріжжя : ЗДІА, 2006. 48 с.
4. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : метод. вказівки до вивчення розділу «Випарювання». Запоріжжя : ЗДІА, 2003. 44 с.
5. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : метод. вказівки до виконання розрахунково-графічних і контрольних робіт. Запоріжжя : ЗДІА, 2008. 48 с.
6. Миронюк І. Ф., Микитин І. М. Електрохімія та її практичні аспекти : навч. посіб. Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет ім. В. Стефаника, 2016. 174 с.
7. Єгоров С. Г., Червоний І. Ф., Воляр Р. М. Фізико-хімічні процеси виробництва кольорових металів : підручник. Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 201 с.
8. Основи металургійного виробництва металів і сплавів : підручник / Д. Ф. Чернега та ін. ; за ред. Д. Ф. Чернеги, Ю. Я. Готвянського. Київ : Вища школа, 2006. 503 с.
9. Нестеренко Т. М., Скачков В. О., Воденнікова О. С. Теорія і технологія порошкової металургії : навч. посіб. Запоріжжя : ЗДІА, 2016. 192 с.
10. Halpern Arthur M., Reeves J. H. Experimental physical chemistry : a Laboratory Textbook. Boston ; London : Scott, Foresman and Company, 1988. 387 p.
11. Temkin O. N., Pozdeev P. P. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms. John Wiley & Sons, 2012. 830 p.
12. Massa W. Crystal Structure Determination / [trans. into eng. by R.O. Gould]. Berlin : Springer, 2004. 210 p.
13. Нестеренко Т. М., Нестеренко О. М. Дослідження впливу попередньої обробки поверхні стружки титанових сплавів на вибір подальшої технології

рециклювання. Інноваційні підходи до розвитку техніки і технологій. В 2 кн. Кн.2 : монографія. Одеса, 2015. С. 76–88.

14. Лукошніков А. І., Лукошніков І. Є., Нестеренко Т. М. Дослідження змінення потенціалу електрода під час отримання порошків титану. Научный взгляд в будущее. Одеса, 2016. Т. 5, Вип. 4. С. 65–69.

15. Сидоренко С. А., Нестеренко Т. М., Ахінько О. В. Про гідрометалургійну переробку хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану. Научный взгляд в будущее. Одесса, 2018. Т. 1, Вип. 9. С. 71–75.

16. Ivanov V. I., Nesterenko T. N., Moseyko Yu. V., Karpenko A. V. Some aspects of thermogravitational convection at electrolysis of molten salts. Norwegian journal of development of the International Science. Oslo, 2017. Vol. 2, № 7. P. 63–66.

Інформаційні ресурси:

1. Нестеренко Т. М. Теоретичні основи гідрометалургійних процесів : конспект лекцій. Запоріжжя : ЗНУ, 2021. 104 с. URL: <http://ebooks.znu.edu.ua/files/ZII/metodychky/2019/0044103.pdf> (дата звернення: 14.04.2025).

2. Nesterenko T. N., Nesterenko O. N. Degreasing of titanium chips for production of titanium powders by hydrometallurgical deoxidation method. International periodic scientific journal “SWorld Journal”. 2017. Issue 13. P. 220–223. URL: <http://www.sworldjournal.com/e-journal/j13.pdf> (дата звернення: 14.04.2025).

3. Ivanov V. I., Nesterenko T. N., Moseyko Yu. V., Karpenko A. V. Some aspects of thermogravitational convection at electrolysis of molten salts. Norwegian journal of development of the International Science. Oslo, 2017. Vol. 2, № 7. P. 63–66. URL: <http://www.njd-iscience.com/114751.pdf> (дата звернення: 14.04.2025).

4. Сидоренко С. А., Нестеренко Т. М., Ахінько О.В. Про комплексну переробку хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану. Научный взгляд в будущее. Одеса, 2017. Т. 1, Вип. 7. С. 59–63. URL: <https://www.sworld.com.ua/nvvb/7-1.pdf> (дата звернення: 14.04.2025).

5. Сидоренко С. А., Нестеренко Т. М., Ахінько О. В. Про гідрометалургійну переробку хлоридних відходів виробництва тетрахлориду титану. Научный взгляд в будущее. Одесса, 2018. Т. 1, Вип. 9. С. 71–75. URL: <https://www.scilook.eu/index.php/slif/article/view/slif09-01-026/pdf> (дата звернення: 14.04.2025).

6. Шелегін А. В., Нестеренко Т. М. Про випарювання розчинів у глиноземному виробництві. Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України : матеріали II Всеукр. науково-практ. конф. за участю молодих науковців (м. Запоріжжя, 18-20 жовт. 2022 р.). Запоріжжя : ЗНУ, 2022. С.237–238. URL: http://www.znu.edu.ua/ii_znu/nauka/conf2/znirbyk_22.pdf (дата звернення: 14.04.2025).

7. Теоретичні основи виробництва кольорових металів : підручники, монографії, наукові статті. URL: <http://www.twirpx.com> (дата звернення: 14.04.2025).

8. Теоретичні основи виробництва кольорових металів : наукові журнали, період. видання / Національна бібліотека України імені В. І. Вернадського. URL: Режим доступу: <http://www.nbuv.gov.ua/> (дата звернення: 14.04.2025).

ДОДАТОК А

ДОВІДКОВІ МАТЕРІАЛИ

Таблиця А.1 – Радіуси йонів

Йон	Радіус, Å	Йон	Радіус, Å	Йон	Радіус, Å
Ag ⁺	1,13	Cs ⁺	1,65	Mn ⁴⁺	0,52
Al ³⁺	0,57	Cu ²⁺	0,80	Mo ⁴⁺	0,68
As ³⁺	0,69	Cr ³⁺	0,64	Mo ⁶⁺	0,65
Au ⁺	1,37	Cr ⁶⁺	0,35	Na ⁺	0,98
Ba ²⁺	1,38	F ⁻	1,33	NH ₄ ⁺	1,42
Be ²⁺	0,34	Fe ²⁺	0,80	Ni ²⁺	0,74
Bi ³⁺	1,20	Fe ³⁺	0,67	Pb ²⁺	1,25
Br ⁻	1,96	Hg ²⁺	1,12	Pb ⁴⁺	0,86
Ca ²⁺	1,04	I ⁻	2,20	Rb ⁺	1,49
Cd ²⁺	0,99	K ⁺	1,33	Sr ²⁺	1,20
Cl ⁻	1,81	Li ⁺	0,68	Sn ⁴⁺	0,74
Co ²⁺	0,78	Mg ²⁺	0,74	Zn ²⁺	0,83
Co ³⁺	0,64	Mn ²⁺	0,91	Ti ⁴⁺	0,64

Таблиця А.2 – Густина водних розчинів їдкого натру

Концентрація Na ₂ O		Густина, г/см ³	Концентрація Na ₂ O		Густина, г/см ³
%	г/л		%	г/л	
0,775	7,830	1,010	17,05	211,6	1,241
1,550	15,82	1,021	18,60	234,9	1,263
2,325	23,99	1,032	20,15	258,9	1,285
3,100	32,33	1,043	21,70	283,4	1,306
3,875	40,84	1,054	23,25	308,8	1,328
4,650	49,52	1,065	24,80	334,5	1,349
5,425	58,37	1,076	26,35	361,0	1,370
6,200	67,39	1,087	27,90	387,8	1,390
6,975	76,58	1,098	29,45	415,2	1,410
7,750	85,95	1,109	31,00	443,3	1,430
9,300	105,2	1,131	32,55	471,6	1,449
10,85	125,1	1,153	34,10	500,9	1,469
12,40	145,7	1,175	35,65	530,1	1,487
13,95	167,0	1,197	37,20	560,6	1,507
15,50	188,9	1,219	38,75	590,9	1,525

Навчально-методичне видання
(українською мовою)

Нестеренко Тетяна Миколаївна

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ГІДРОМЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

Методичні вказівки
до практичних занять
для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра
спеціальності 136 «Металургія»
освітньо-професійної програми «Металургія»

Рецензент *Ю.О.Бєлоконь*
Відповідальний за випуск *Ю.О. Бєлоконь*
Коректор *Т.М. Нестеренко*