

Литература:

1. Бурдаков В. Е., Хазановский П.И. Энергия, век двадцать первый. М: Знание, 1998.
2. Алферов Ж.И. Фотоэлектрическая солнечная энергетика / В сб.: Будущее науки. - М.: Знание, 1978. С. 92 - 101.
3. Бугаев В.И., Мусиенко М.П., Крайнык Я.М. Лабораторный практикум по изучению микроконтроллеров STM32 на базе отладочного модуля STM32F3 Discovery. - Москва-Николаев: МФТИ-ЧГУ, 2014. - 33 с.
4. Бугаев В.И., Мусиенко М.П., Крайнык Я.М. Лабораторный практикум для изучения микроконтроллеров архитектуры ARM Cortex-M4 на базе отладочного модуля STM32F4 Discovery. - Москва-Николаев: МФТИ-ЧГУ, 2013. – 71 с.
5. Бугаев В.И., Мусиенко М.П., Крайнык Я.М. Лабораторный практикум по изучению микроконтроллеров STM32 на базе отладочного модуля STM32F3 Discovery и STM32F4 Discovery. - Москва-Николаев: МФТИ-ЧГУ, 2014. – 26 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, АММОНИЯ В АММИАЧНЫХ СРЕДАХ ЧЕРЕЗ КАТИОНИТОВУЮ МЕМБРАНУ

Омаров Х.Б., д.т.н., профессор проректор по научной работе;
Омаров Н.Х., студент физико-технического факультета
Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

Переработка растворов, выводимых из цикла электролитического рафинирования меди, важна как с точки зрения охраны окружающей среды, но и в плане извлечения из них различных ценных компонентов (медь, никель) в товарную продукцию. Поэтому настоящая работа посвящена изучению переноса ионов в многокомпонентных системах Cu^{2+} - Ni^{2+} - NH_4^+ через катионитовые мембраны, установлению оптимальных условий мембранного электролиза при которых обеспечивается совместное осаждение на катоде меди и никеля.

Ключевые слова: медь, никель, аммиачная среда, катионитовая мембрана, числа переноса.

Методика проведения эксперимента

Для проведения работ была собрана установка, состоящая из электролизера, выпрямителя, амперметра, медного кулометра, напорных и приемных емкостей рабочего раствора.

Числа переноса Cu^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ определяли в ячейке (рисунок 1), имеющей 4 камеры, разделенные катионитовой МК-40 или МФ-4СК и двумя анионитовыми МК-41 мембранами. Мембраны зажимались между блоками из оргстекла, а прокладками между ними служили резиновые листы толщиной 1мм. Рабочая площадь каждой мембраны составляла 16 см². Анодом служила свинцовая пластинка, а катодом - медная. В первую камеру заливали раствор щелочи (40 г/л), а в третью и четвертую камеры - раствор серной кислоты (50 г/л). Вторая камера - проточная, в ней циркулирует рабочий раствор, содержащий определяемые ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ . На протяжении всего эксперимента состав циркулирующего раствора практически не меняется, так как его объем в 20-30 раз превышает объем растворов 1,3,4 камер. Третья камера является исследуемой на содержание перенесенных через мембрану катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ . В нее заливают точный объем серной кислоты (50 мл) и после окончания опыта определяют числа переноса по уравнениям:

$$t_{\text{NH}_4^+} = V_{\text{p-ра}} \cdot C_{\text{NH}_4^+} \cdot 1,78 / a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$t_{\text{Cu}^{2+}} = V_{\text{p-ра}} \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$t_{\text{Ni}^{2+}} = V_{\text{p-ра}} \cdot C_{\text{Ni}^{2+}} \cdot 1,09 / a_{\text{Cu}^{2+}}$$

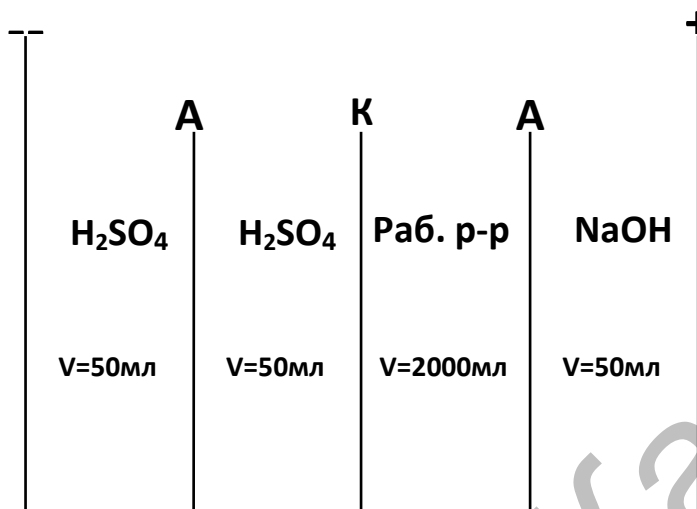
$V_{\text{p-ра}}$ – объем раствора в третьей камере; C - концентрация Cu^{2+} , Ni^{2+} , NH_4^+ г/л; $a_{\text{Cu}^{2+}}$ - привес медного катода после опыта; 1,09- пересчетный коэффициент Ni^{2+} ; 1,78- пересчетный коэффициент NH_4^+ .

Аналитическое определение никеля проводили трилометрическим методом, меди - иодометрическим и аммония-методом отгонки [1].

В работе использовались ионитовые мембраны гетерогенного типа (МК-40, МФ-4СК). В качестве связующего материала для обоих марок применялся полиэтилен. Анионитовая мембрана армирована лавсановой, а катионитовая - капроновой тканью. Для приготовления рабочих растворов

использованы гидроокиси меди и никеля, полученные по методике Карякина [2], концентрированный аммиак, гранулированная NaOH марки х.ч. и концентрированный раствор серной кислоты ($d = 1,83 \text{ г/см}^3$).

Рисунок 1 - Схема ячейки для определения чисел переноса



Числа переноса ионов меди и никеля, а также аммиака определяли в зависимости от плотности тока ($100 \div 1000 \text{ А/м}^2$), количества электричества $0,16-0,7 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Результаты опытов приведены в таблицах 1-3. Главной особенностью их является то, что суммарное значение чисел переноса значительно превышает единицу и колеблется в интервалах $2,2-2,4$. Это связано с существованием аммиачных комплексов металлов, которые, как видно из этих данных, не подвергаются разрушению или неполностью разрушаются при переносе через мембрану. Медь и никель образуют с аммиаком целый ряд комплексов, координационные числа металлов в этих соединениях и показатели их констант нестойкости сведены в таблицу 4.

Как видно из этих данных, с каждым ионом металла может переноситься до 6 молекул аммиака. В то же время, в полученных нами результатах соотношение $\text{NH}_3/\text{Me}^{2+}$ при переносе, как правило, превышает 6. Это вероятно, можно объяснить существованием в растворе равновесия диссоциации аммиака:

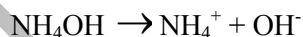


Таблица 1 - Результаты опытов по определению чисел переноса в двухкомпонентной системе $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{NH}_4\text{OH}$

№	Концентрация в рабочем растворе, моль/л		$i, \text{ А/м}^2$	$Q, \text{ А} \cdot \text{ч}$	$\tau, \text{ мин}$	Числа переноса		Соотношение $\tau_{\text{NH}_4^+} / \tau_{\text{Cu}^{2+}}$
	Cu^{2+}	NH_4^+				Cu^{2+}	NH_4^+	
1	12,55	109,8	1000	0,7	26	5,254	2,335	1,42
2			100	0,7	263	2,911	2,138	4,95
3			200	0,7	131	1,45	0,893	2,82
4	9,53		100	0,165	66	1,548	1,17	3,08
5			500	0,165	13	2,387	2,05	10
6			1000	0,165	6	3,383	2,99	7,5
7	7,4		1000	0,35	13	3,20	2,75	6,12
8			1000	0,35	13	3,124	2,75	6,4
9			500	0,35	26	2,75	2,31	5,19
10			500	0,35	26	3,13	2,72	6,09
11	6,8		400	0,35	32	3,19	2,84	8
12			300	0,35	43	2,69	2,35	7,02
13			100	0,35	131	2,46	2,08	5,55

Таблица 2 - Результаты опытов по определению чисел переноса в двухкомпонентной системе Ni(OH)₂- NH₄OH

№	Концентрация в рабочем растворе, моль/л		i, А/м ²	Q, А·ч	τ, мин	Числа переноса		Соотношение $\tau_{NH_4^+} / \tau_{Ni^{2+}}$
	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺				Ni ²⁺	NH ₄ ⁺	
1	6,75	120,6	100	0,7	263	3,39	2,96	6,25
2			200	0,7	131	2,18	1,91	7,2
3			300	0,7	88	2,81	2,57	8,8
4			400	0,7	65	2,68	2,42	9,2
5			500	0,7	49	2,07	1,88	10,2
6	5,58	117	1000	0,7	26	2,06	1,87	10,08
7			100	0,35	131	1,57	1,43	10
8			200	0,35	65	4,24	3,49	8,7
9			300	0,35	43	2,65	2,41	10
10			400	0,35	32	2,73	2,5	10,3
11	4,7	108	1000	0,35	13	1,46	1,34	11,1
12						2,33	2,14	11,3

Таблица 3 - Результаты опытов по определению чисел переноса в трехкомпонентной системе Cu(OH)₂-Ni(OH)₂- NH₄OH

№	Концентрация в рабочем растворе, моль/л			i, А/м ²	Q, А·ч	τ, мин	Числа переноса, доли еЭ			Соотношение	
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺				Cu ²⁺	Ni ²⁺	NH ₄ ⁺	$\tau_{NH_4^+} / \tau_{Cu^{2+}}$	$\tau_{NH_4^+} / \tau_{Ni^{2+}}$
1	4,1	5,87	118,8	100	0,7	263	0,16	2,95	2,05	12,8	7,1
2				200	0,7	131	0,17	2,18	1,81	10,6	9,0
3	3,02	4,23	112,8	300	0,7	88	0,16	2,14	1,98	12,5	12,5
4				400	0,7	65	0,15	2,08	1,74	11,8	9
5				500	0,7	49	0,15	2,19	1,85	12,6	10
6	2,95	3,23	102,6	1000	0,7	26	0,19	3,24	2,78	15,2	10,4
7				100	0,35	131	0,2	2,75	2,31	11,5	9,7
8	2,5	3,2	93,6	200	0,35	65	0,19	2,41	1,97	10,4	8,7
9				300	0,35	43	0,21	2,45	1,91	9,3	8,3
10				400	0,35	32	0,18	2,29	1,9	10,4	9,2
11	11,7	2,79	87,4	500	0,35	25	0,15	2,23	1,88	12	9

Таблица 4 – Константы нестойкости некоторых металлов

Координационное число Ион металла	1	2	3	4	5	6
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,0 6	12,0 3	11,4 3	8,9
Ni ²⁺	2,67	4,79	6,40	7,47	8,10	8,01

При этом образовавшийся ион аммония может непосредственно переноситься через катионитовую мембрану. Для проверки этого предложения исследовали перенос аммиака из несодержащих ионы металлов аммиачных растворов. В этих условиях числа переноса аммиака не превышали 0,82 и находились в интервале 0,64-0,82 (таблица 5).

Эти данные подтверждают правильность сделанного предположения. Изучение переноса в двухкомпонентной системе Ni(OH)₂-Cu(OH)₂-NH₄OH (рисунок 2) показало, что эквивалентное

соотношение $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ с уменьшением протекающего через ячейку количества электричества смещается в более высокие области значения, что объясняется зависимостью избирательных свойств мембраны от мощности протекающего через систему электрического тока. В системе $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-NH}_4\text{OH}$ (рисунок 3) при $Q=0,7 \text{ A}\cdot\text{ч}$ эквивалентное отношение $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$ понижается с увеличением плотности тока до 1,5. Вероятно, образующийся во время электролиза на мембране осадок гидроокиси меди блокирует свободную площадь мембраны, изменяет ее транспортные характеристики, взаимодействуя с переносимыми через мембрану комплексами. При уменьшении количества электричества до $Q=0,35; 0,65 \text{ A}\cdot\text{ч}$ наблюдается повышение эквивалентного отношения $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$, где его значения проходят через максимум при плотности тока в области $400\text{-}500 \text{ A}/\text{м}^2$.

Таблица 5 - Результаты опытов по определению чисел переноса аммония из аммиачного раствора

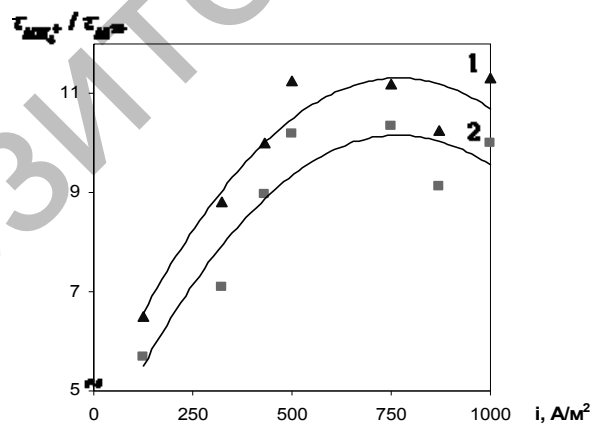
№	Концентрация в рабочем растворе, моль/л NH_4^+	$i, \text{ A}/\text{м}^2$	$\tau, \text{ мин}$	Числа переноса NH_4^+
1	30,6	1000	13	0,68
2	-//-	500	25	0,82
3	-//-	100	131	0,68
4	-//-	200	65	0,7
5	-//-	3000	43	0,64
6	-//-	400	32	0,64

Трехкомпонентная система $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Cu}(\text{OH})_2\text{-NH}_4\text{OH}$.

Присутствие ионов Ni^{2+} в этой системе препятствует образованию гидроксида меди в результате чего, доля связанных ионов аммония резко сократилась и эквивалентное отношение $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$ быстро возрастает, изменяясь в пределах от 10 до 15 (рисунок 4). Присутствие Cu^{2+} напротив совершенно не влияет на характер поведения ионов Ni^{2+} , на значение $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$, форма зависимости которого от плотности тока остается таким же, что и в присутствии меди (рисунок 2). Значения $\text{NH}_3/\text{Me}^{2+}$ изменяются от 6 до 10.

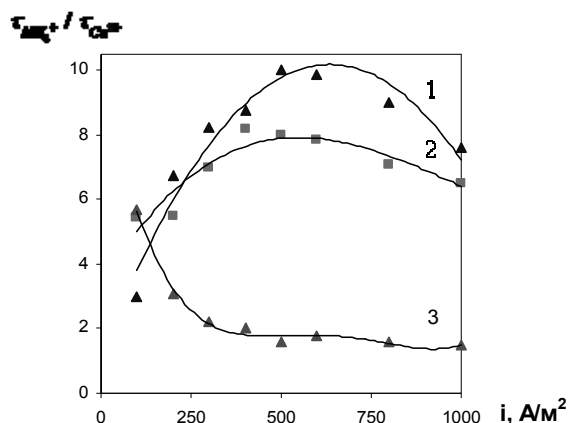
Двухкомпонентная система $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-NH}_4\text{OH}$. Количество электричества, $\text{A}\cdot\text{ч}$: 1-0,35; 2-0,7

Рисунок 2 - Зависимость соотношения $\tau_{\text{NH}_4^+} / \tau_{\text{Ni}^{2+}}$ от плотности тока



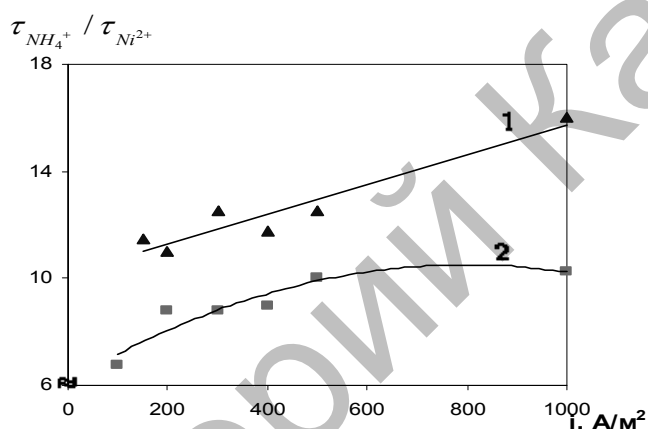
Двухкомпонентная система $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-NH}_4\text{OH}$. Количество электричества, $\text{A}\cdot\text{ч}$: 1-0,165; 2-0,35; 3-0,7

Рисунок 3 - Зависимость соотношения $\tau_{\text{NH}_4^+} / \tau_{\text{Cu}^{2+}}$ от плотности тока



Трехкомпонентная система $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-NH}_4\text{OH}$. Эквивалентное отношение: 1- $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$, 2- $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ ($Q=0,7 \text{ A}\cdot\text{ч}$).

Рисунок 4 - Зависимость соотношения $\tau_{\text{NH}_4^+}/\tau_{\text{Cu}^{2+}}$ и $\tau_{\text{NH}_4^+}/\tau_{\text{Ni}^{2+}}$ от плотности тока.

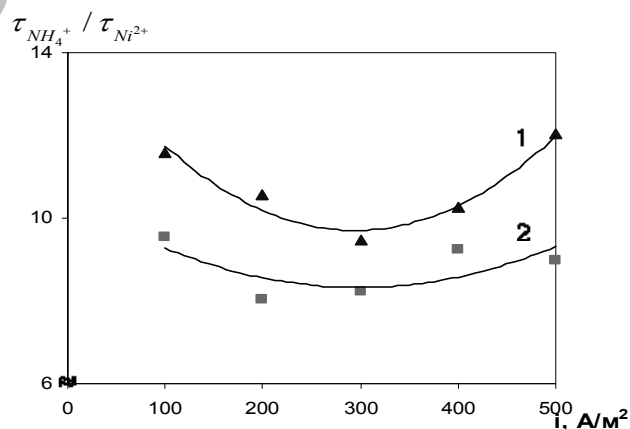


При $Q=0,35$ (рисунок 5) эквивалентные соотношения $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$, $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$ не зависят от изменения плотности тока и их значения колеблются в пределах единицы.

Из табличных данных видно, что в аммиачных растворах числа переноса меди и никеля находятся на уровне 0,30-0,70, что можно оценить как высокий, так как перенос осуществляется в присутствии значительного избытка постороннего электролита.

Трехкомпонентная система $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2\text{-NH}_4\text{OH}$. Эквивалентное отношение: 1- $\text{NH}_3/\text{Cu}^{2+}$, 2- $\text{NH}_3/\text{Ni}^{2+}$ ($Q=0,35 \text{ A}\cdot\text{ч}$)

Рисунок 5 - Зависимость соотношения $\tau_{\text{NH}_4^+}/\tau_{\text{Cu}^{2+}}$ и $\tau_{\text{NH}_4^+}/\tau_{\text{Ni}^{2+}}$ от плотности тока



Перенос металлов через мембрану без разрушения комплекса позволяет использовать этот факт для оценки переноса через мембрану гидратной воды, что представляет собой сложную задачу, имеющую большое теоретическое и практическое значение.

Таким образом, исследованы числа переноса ионов меди и никеля через катионитовые мембраны МК-40 и МФ-4СК из аммиачных и цитратных растворов. Главной особенностью полученных результатов является то, что суммарное значение чисел переноса значительно превышает единицу.

Из многих отличий сульфокатионитовых мембран – гетерогенной МК-40 и гомогенной МФ-4СК на показатели переноса ионов определяющее влияние оказывает различие в их гидрофобности. На более гидрофобной мембране МФ-4СК соотношение $t(\text{NH}_4^+)/t(\text{Me}^{2+})$ выше чем на МК-40.

Литература:

1. Файнберг С. Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. - Москва: Химия, 1974. – 406 с.
2. 23. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – Москва: Химия, 1974. – 406 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ С УЧЕТОМ ФАКТОРА ВРЕМЕНИ

Омаров А.М., доцент

кафедры прикладной математики и информатики;

Попова Н.В., ст. преподаватель; Есендаулетова Ж.Т., ст. преподаватель
 Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова
 г. Караганда, Республика Казахстан

В статье рассмотрены две задачи распределительного типа. Первая задача связана с промежуточными пунктами, а вторая - минимизация функции с учетом доставки груза по времени. С помощью математических преобразований задача сводится к транспортной и реализуется с помощью известных методов.

Ключевые слова: транспортная задача, экстремум функции, время, метод потенциалов, поставщик, потребитель

На практике при перевозке грузов могут возникнуть различные дополнительные условия, которые необходимо учитывать при планировании. Одним из таких условий может стать невозможность поставок продукции некоторым потребителям определенными поставщиками по дорожным условиям, из-за договорных отношений, ввиду специальных требований к продукции или подвижному составу. Простейшими модификациями классической распределительной задачи являются транспортные задачи с ограниченными пропускными способностями коммуникаций и транспортные задачи с запретами. Такое ограничение можно учесть при решении, если в клетку, которая лежит на пересечении строки соответствующего потребителя и столбца соответствующего поставщика, вместо фактического расстояния между пунктами записать расстояние, значительно большее любого другого расстояния в заданной матрице.

Многие задачи транспортного типа, такие, как, например, транспортная задача с перевалочными пунктами (или с промежуточной обработкой), транспортная задача с резервированием, могут быть в ряде случаев с помощью искусственных преобразований сведены к классической транспортной задаче.

В ряде случаев перевозки грузов могут осуществляться в несколько этапов. Так, сельскохозяйственные продукты из фермерских и крестьянских хозяйств вначале поступают на приемные пункты, затем или на элеваторы, или непосредственно потребителям, или в торговую сеть. Если приемные пункты, которые в данном случае являются промежуточными, имеют резервные мощности, то целесообразно совместное решение задачи о перевозках из начальных на промежуточные пункты и из промежуточных на конечные. Такое совместное решение на минимум транспортной работы производится в матрице специального вида.

Покажем это на примере решения задачи о перевозке зерна из дальних фермерских хозяйств на хлебоприемные пункты и с них на элеваторы. Зерно можно перевозить и непосредственно из фермерских хозяйств на элеваторы.

В таблице 1 представлена матрица такой многоэтапной транспортной задачи [1]. В итоговом столбце указаны количество зерна, которое нужно вывезти из каждого фермерского хозяйства, и возможный вывоз зерна из каждого приемного пункта. Так как мощность элеваторов по приему зерна (750 т) больше, чем предполагается заготовить в фермерских хозяйствах (650 т), то введен фиктивный поставщик с объемом поставок 100 т. В итоговой строке указаны объемы, которые можно завозить на каждый приемный пункт и каждый элеватор. Так как количество зерна, заготавливаемого в