

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Л. Епископсян

### Изучение кинетики процесса цементации меди железом из растворов $\text{CuCl}_2$

Хотя осаждение меди железом на гидрометаллургических предприятиях практикуется давно, однако механизм и кинетика процесса вытеснения меди железом как из сульфатных, так и хлоридных растворов изучены мало. Работа наших цементационных установок анализировалась Барабошкиным [1]. Интересна работа Шахова, посвященная исследованию кинетики процесса осаждения меди из хлористых растворов металлическим цинком [2]. Работа по осаждению меди железом из хлористых растворов проводилась также Чижиковым [3]. В целях установления оптимальных условий выделения меди железом из сернокислых растворов кинетика данного процесса изучалась Плаксиным и Суворовской [4]. Ими установлена линейная зависимость скорости реакции от концентрации медных ионов в растворе и влияние различных факторов (температуры, кислотности, интенсивности перемешивания раствора) на скорость цементации.

Цель настоящего исследования заключается в изучении механизма и скорости процесса вытеснения меди железом из растворов  $\text{CuCl}_2$  при различных условиях проведения опыта.

#### Методика

В основу методики проведения исследований был взят метод вращающегося диска [5]. Реакционный сосуд установки (рис. 1) емкостью 2,8 л закрывался пластмассовой крышкой, в которую вставлялся шарикоподшипник стеклянного вала. Особое внимание было обращено на центровку мешалки. Нижняя поверхность мешалки находилась под прямым углом к оси вращения. В центрах текстолитовых дисков, надетых на конец стеклянного вала, были выточены отверстия глубиной 2 мм. Диаметры их равнялись диаметрам растворяемых железных дисков (30—40 мм). Диски вклеивались (клей БФ—2) в углубления так, что их поверхности были в одной плоскости с поверхностью текстолитовых дисков-держателей. Для приготовления раствора применялась как готовая соль  $\text{CuCl}_2$ , так и катодная медь (содержание  $\text{Cu}$ —99,97%) Алавердского меднохимического комбината. Диски для цементации готовились из малоуглеродистой листовой стали. Скорость реакции определялась путем периодического отбора проб из раствора до и после цементации. Анализ на медь прово-

дился йодометрическим методом. В очищенный от железа раствор добавляли йодистый калий и выделившийся йод титровали раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Расчет скорости осаждения меди производился по количеству меди, цементируемой каждым  $\text{см}^2$  поверхности диска в секунду:

$$v = Q/st \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \text{ сек}^{-1} \quad (1)$$

Такая скорость реакции не зависит от общего объема раствора и называется удельной скоростью.

При правильной центровке вала на поверхности вращающегося диска после растворения металла должны появляться своеобразные фигуры травления, соответствующие, по Левичу [5], линиям движения жидкости (рис. 2). В наших многократных опытах также наблюдалось это явление (рис. 3). Винтообразные линии на растворяющемся

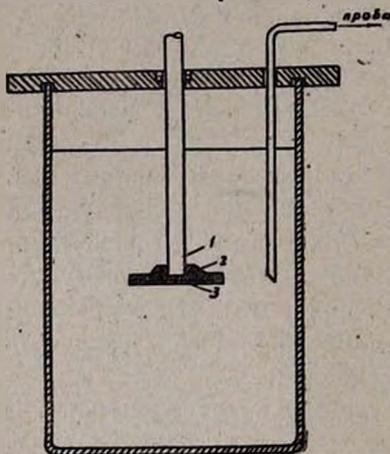


Рис. 1. Реакционный сосуд: 1—стеклянный вал, 2—текстолитовый диск, 3—железный диск.

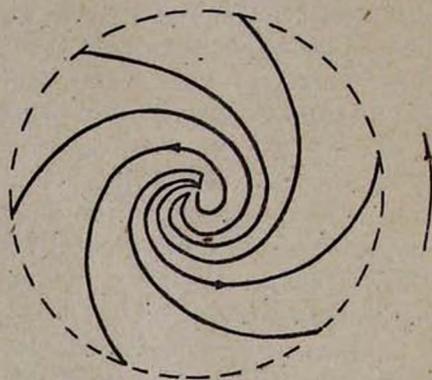
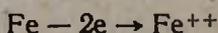
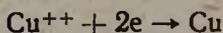


Рис. 2. Схема движения жидкости у поверхности вращающегося диска (по Левичу).

железе являются траекториями частиц жидкости, находящихся в сложном движении (вертикальном, круговом, радиальном) у поверхности диска. Для проверки влияния обработки поверхности железного диска на скорость цементации меди было поставлено два опыта. В первом опыте поверхность диска была отшлифована и отполирована, а во втором—обработана грубой наждачной бумагой. Скорость цементации в обоих случаях была одинакова. Следовательно, микроструктура поверхности не влияет на скорость реакции.

### Результаты опытов

*Зависимость скорости цементации от концентрации меди в растворе.* Скорость процесса цементации меди железом в основном должна зависеть от двух факторов: скорости реакции окисления—восстановления, т. е.



и скорости диффузии окислителя (ионов меди) к металлу (железу). Какой из этих факторов является решающим для данного процесса, можно определить только экспериментально. Для установления зависимости скорости реакции от концентрации меди в растворе был проведен ряд опытов при следующих условиях:

а) Постоянство числа оборотов мешалки (950 об/мин), кислотности исходного раствора (0,25 г/л) и температуры процесса цементации (30°C).

б) Содержание меди в исходном растворе 2,54; 0,968; 0,479; 0,245 г/л.

в) Диаметр диска 3,6 см и объем раствора 2,8 л.

Результаты опытов, характеризующие зависимость скорости цементации от времени и исходных концентраций меди в растворе, приводятся в таблице 1. Из таблицы видно, что скорость реакции в зависимости от концентрации меди в растворе изменяется по закону

Таблица 1  
Зависимость скорости цементации от времени и исходных концентраций меди в растворе

Исходная концентрация меди в растворе в г/л	Время цементации в часах	Концентрация меди в конце цементации в г/л	Количество осажденной за период цементации меди в г	Средняя константа скорости реакции $K/\text{л}\cdot\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$
0,245	2	0,193	0,155	$9,145\cdot 10^{-6}$
	4	0,153	0,278	$8,850\cdot 10^{-6}$
	6	0,120	0,327	$9,178\cdot 10^{-6}$
	8	0,093	0,419	$9,178\cdot 10^{-6}$
0,479	2	0,381	0,283	$8,671\cdot 10^{-6}$
	4	0,298	0,5281	$9,086\cdot 10^{-6}$
	6	0,238	0,695	$8,920\cdot 10^{-6}$
	8	0,185	0,824	$9,086\cdot 10^{-6}$
0,968	2	0,767	0,588	$8,756\cdot 10^{-6}$
	4	0,605	1,051	$9,040\cdot 10^{-6}$
	6	0,479	1,381	$9,125\cdot 10^{-6}$
	8	0,385	1,656	$8,887\cdot 10^{-6}$
2,667	2	2,100	1,584	$9,067\cdot 10^{-6}$
	4	1,696	2,718	$8,612\cdot 10^{-6}$
	6	1,367	3,782	$8,544\cdot 10^{-6}$
	8	1,062	4,484	$8,739\cdot 10^{-6}$

мономолекулярной реакции, т. е. для процесса осаждения меди железом из раствора  $\text{CuCl}_2$  справедливо выражение:

$$K = \frac{2,3V}{St} \lg \frac{C_0}{C} \quad (\text{формула Богуски}) \quad (2)$$

где  $K$  — константа скорости реакции,  $t$  — время от начала реакции в сек,  $C_0$  — исходная концентрация меди в растворе в г/л,  $C$  — концентрация меди в момент  $t$  в г/л,  $S$  — поверхность железного диска в см<sup>2</sup>,  $V$  — объем раствора в л. Константа скорости цементации в пределах 8 часов для четырех различных исходных концентраций колеблется от  $8,739 \cdot 10^{-6}$  до  $9,178 \cdot 10^{-6}$  л·см<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Отклонение крайних пределов от среднего значения  $K$  ( $8,995 \cdot 10^{-6}$ ) не превышает 3%. Кроме этого, данные экспериментов показывают, что количество осажденной меди есть функция второго порядка от времени (т. е.  $Q = At + Bt^2$ ) и линейно зависит от исходной концентрации меди в растворе:

$$A = aC_0 \quad B = bC_0$$

где  $a$  и  $b$  постоянные для концентрации 1 г/л. Следовательно, выражение  $Q$  можно представить так:  $Q = (at + bt^2) C_0$ .

Значения  $a$  и  $b$  в условиях наших экспериментов (до концентрации меди в исходном растворе 2,667 г/л) соответственно составляют  $0,3200$  л·час<sup>-1</sup> и  $0,0141$  л·час<sup>-2</sup>, тогда:

$$Q = (0,3200t + 0,0141t^2) C_0 \quad (3)$$

где  $Q$  выражено в г,  $t$  — в часах,  $C_0$  — в г/л.

*Зависимость скорости цементации от числа оборотов диска.*

Опыты по определению влияния числа оборотов диска на скорость реакции проводились при следующих условиях: концентрация меди в исходном растворе — 12,68 г/л, кислотность раствора — 0,25 г/л, температура 25°. Число оборотов вала менялось от 100 до 950 об/мин. Полученные результаты показаны в таблице 2.

Данные таблицы 2 подтверждают применимость уравнения Левича к реакции осаждения меди железом из раствора  $\text{CuCl}_2$ : скорость цементации строго пропорциональна числу оборотов в степени 0,5. Эта зависимость графически выражена на рисунке 4, где на оси ординат отложена  $K \cdot 10^6$ , а на оси абсцисс  $\sqrt{n}$ .

*Зависимость скорости цементации от температуры.* В целях определения аналитической зависимости скорости осаждения меди от температуры раствора было проведено пять опытов при температурах 25, 35, 45, 55, 65°. Кислотность (своб. HCl 0,25 г/л) и число оборотов диска (скорость вращения мешалки 100 об/мин) для всех опытов оставались постоянными.

Таблица 2

Зависимость скорости цементации от числа оборотов диска

Число оборотов диска в минуту	Константа скорости реакции $K/\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
100	$2,618 \cdot 10^{-6}$
250	$4,282 \cdot 10^{-6}$
500	$5,684 \cdot 10^{-6}$
625	$6,528 \cdot 10^{-6}$
950	$7,784 \cdot 10^{-6}$

Результаты опытов сведены в таблицу 3. На основании данных таблицы построен график Аррениуса (рис. 5). По тангенсу угла наклона

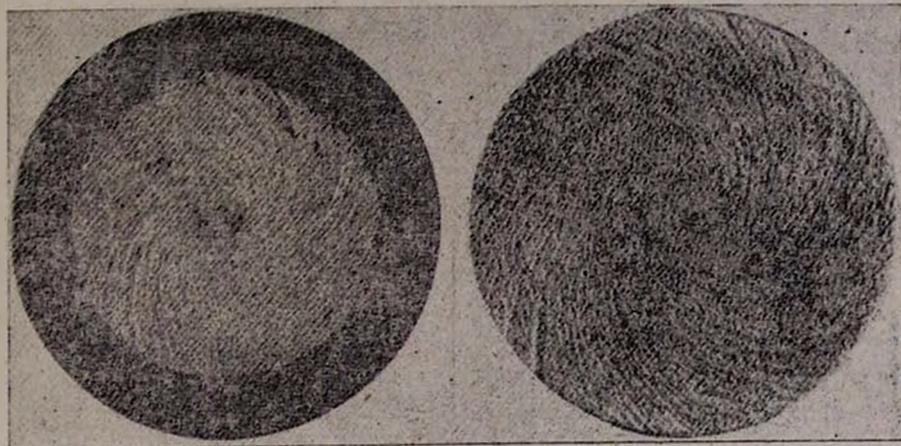


Рис. 3. Поверхность железного диска после цементации.

прямой (659,7) вычислено соотношение между скоростью реакции и температурой:

$$\lg K = -3,365 - 659,7/T \quad (4)$$

Таблица 3

Зависимость константы скорости реакции от температуры

Т. в °С	$\frac{1000}{T^\circ \text{ К}}$	$\frac{K \cdot 10^6}{\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}}$	$\lg K$	Избыток растворен- ного железа (против теории) в г	Примечание
25	3,3539	2,622	-5,577	0,683	Константа скорости реакции вычислялась по формуле $K = \frac{2,3V}{St} \lg \frac{C_0}{C}$ Концентрация меди в исход- ном растворе 13,844 г/л
35	3,2451	3,163	-5,500	0,115	
45	3,1443	3,706	-5,432	0,155	
55	3,0488	4,257	-5,371	0,285	
65	2,9585	4,810	-5,317	0,6464	

Отклонение экспериментальных точек от вычисленных по этому уравнению не превышает 2%. Энергия активации (кажущаяся) изучаемого процесса равна  $659,7 \cdot 4,5757 = 3018$  кал/г-моль. Температурный коэффициент скорости реакции равен 1,281 (в интервале температур 25—35°) и постепенно снижается с повышением температуры (для интервала 55—65°) до 1,146. Сравнительно низкое значение энергии активации говорит о том, что данная гетерогенная реакция идет в диффузионной области. Было установлено также, что температурный фактор положительно влияет и на скорость растворения железа в свободной соляной кислоте в растворе  $\text{CuCl}_2$ . С повышением температуры увеличивается расход сверхэквивалентного количества железа. Кривая

зависимости скорости растворения железа в свободной соляной кислоте от температуры приводится на рисунке 6.

*Влияние кислотности раствора на скорость реакции.* Следующая серия опытов проводилась для установления зависимости константы скорости цементации от концентрации свободной кислоты в растворе. Опыты были проведены при следующих условиях: температура раствора  $25^\circ$ , число оборотов вращения диска 150 об/мин, концентрация меди в исходном растворе 12,5 г/л. Кислотность раствора постепенно

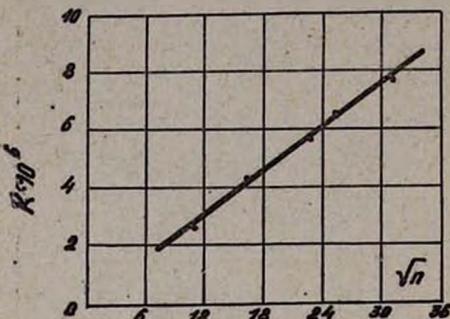


Рис. 4. Зависимость константы скорости цементации от числа оборотов вращающегося диска.

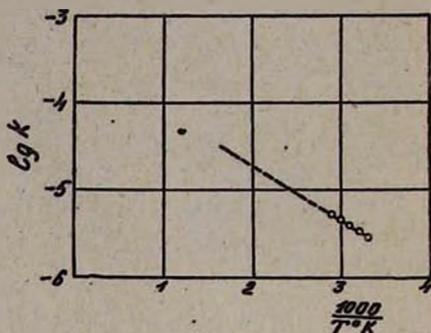


Рис. 5. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$ .

увеличивалась от 0 до 87 г/л. Константа скорости реакции вычислялась по формуле (2).

На основании полученных данных была построена кинетическая кривая, состоящая из трех участков (рис. 7). Первый участок является наклонной прямой, изображающей линейную зависимость скорости реакции от концентрации соляной кислоты, причем на этом участке с повышением кислотности раствора константа скорости цементации растет до  $4,812 \cdot 10^{-6}$  (предельная концентрация  $\text{HCl}$  8,5 г/л). Аналитически эту зависимость можно выразить следующим уравнением:

$$K = K_n (1 + 0,58C) \quad (5)$$

где  $K_n$  константа скорости реакции для нейтрального раствора,  $C$ —концентрация соляной кислоты в г/л.

Дальнейшее повышение кислотности до 15 г/л  $\text{HCl}$  не оказывает никакого влияния на  $K$ . Этому положению соответствует горизонтальный участок кривой. Дальнейшее повышение кислотности раствора вызывает резкое падение значения  $K$ . Этому участку соответствует отрезок кривой, являющийся, видимо, графиком показательной функции:

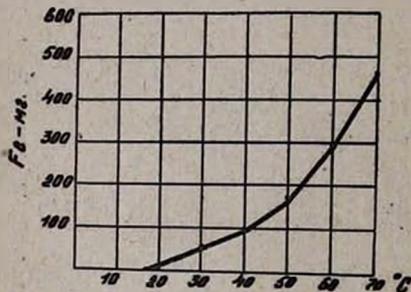


Рис. 6. Кривая зависимости растворения железа (в свободной соляной кислоте) от температуры.

$$K = 4,798 \cdot 0,5^{\frac{C-15}{5}} \cdot 10^{-6} \quad (6)$$

где  $C$  концентрация соляной кислоты в г на л раствора.

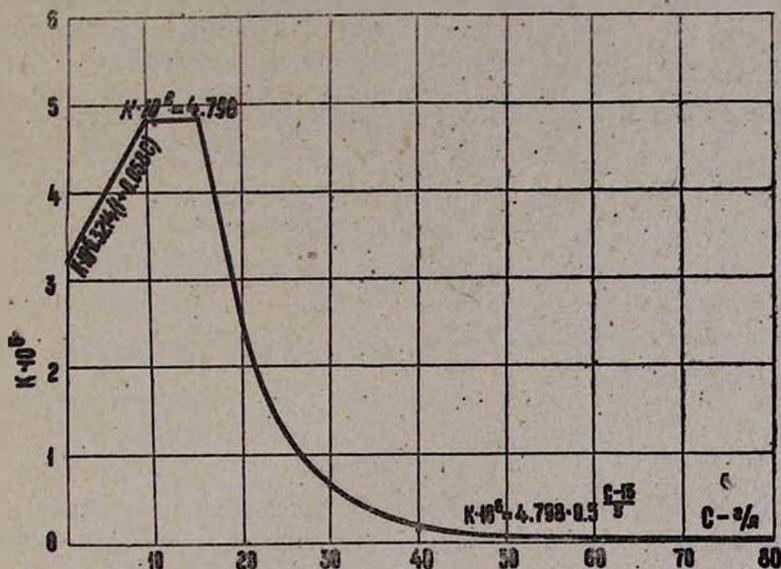


Рис. 7. Кривая зависимости скорости реакции от концентрации HCl в растворе.

Падение скорости реакции с повышением кислотности раствора после предельной концентрации (15 г/л) связано, очевидно, с выделением водорода и поляризацией поверхности железного диска, аналогично тому, как это бывает при работе гальванического элемента. На данном участке кривой скорость реакции постепенно переходит из диффузивной области в кинетическую. Первоначальное повышение константы скорости цементации с увеличением концентрации HCl (до предельной) можно объяснить воздействием хлорного иона соляной кислоты на скорость диффузии.

*Зависимость скорости цементации от концентрации хлористого натрия в растворе.* Опыты по изучению влияния NaCl на скорость реакции были проведены при следующих условиях: температура 25°, число оборотов диска 150 об/мин, концентрация HCl в растворе 0,25 г/л. Концентрация поваренной соли менялась от 0 до предела насыщения (26,8%). Из таблицы 4 видно, что добавление NaCl к раствору  $\text{CuCl}_2$  вызывает повышение константы скорости цементации меди, которая достигает максимального значения ( $K = 10,048 \cdot 10^{-6}$ ) при 15%-ной концентрации NaCl в растворе.

Такое резкое повышение скорости цементации с увеличением содержания NaCl в растворе подтверждается теорией Аррениуса для

диффузии солевых смесей [7] и связано с однотипностью анионов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{NaCl}$ . Аррениусом установлено, что если к водному раствору

в) Таблица 4

Концентрация $\text{NaCl}$ в %	$K \cdot 10^3 / \text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$
0	3,262
2,5	5,813
5,0	7,371
7,5	8,604
10,0	9,585
12,7	9,844
15,0	10,048
20,0	9,147
25,0	7,652
26,8	7,000

соляной кислоты добавлять  $\text{KCl}$  или  $\text{NaCl}$ , то скорость диффузии  $\text{HCl}$  возрастает. Увеличение скорости диффузии при этом пропорционально отношению молярных концентраций солей к кислоте. Так, например, добавление  $\text{KCl}$  к водному раствору соляной кислоты из расчета девятикратного соотношения увеличивает скорость диффузии в 2,5 раза [7]. Для нашего случая десятикратное соотношение приводит к увеличению константы скорости реакции примерно в 2,8 раза.

### Обсуждение результатов

Проведенные по методике вращающегося диска, т. е. на равнодоступной поверхности, опыты показали, что реакция осаждения

меди из хлоридных растворов в изученных условиях происходит в диффузивной области, а концентрация меди в период цементации в зависимости от времени изменяется по закону реакции первого порядка. Период полураспада реакции:

$$t^{1/2} = 0,693V/KS \quad (7)$$

Если объем раствора ( $V$ ) выразить в л,  $K$  в  $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , а  $S$  в  $\text{см}^2$ , то время полураспада выразится в секундах. Для нашего случая, (кислотность раствора  $\text{CuCl}_2$  0, температура  $25^\circ$  и число оборотов железного диска — 1 в секунду):

$$t^{1/2} = 0,693V/1,574 \cdot 10^{-6} S = 0,440 \cdot 10^6 V/S \quad (8)$$

Значение константы скорости для формулы (8) при других температурах можно вычислить, используя уравнение:

$$\lg K = -3,365 - \frac{659,7}{T}$$

С повышением концентрации  $\text{HCl}$  в растворе до предельного его содержания (8,5 г/л) скорость реакции возрастает линейно. Дальнейшее повышение кислотности раствора, начиная от 15 г/л, приводит к постепенной поляризации поверхности железа (вероятно, вследствие выделения водорода) и снижению скорости цементации до нуля. Результаты изучения процесса цементации меди из хлоридных растворов металлическим железом показали, что скорость реакции можно выразить формулой:

$$V = KSCW^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

где  $C$ —концентрация меди в растворе в г/л,  $S$ —площадь поверхности диска в см<sup>2</sup>,  $W$ —скорость вращающегося вала в об/мин. При 25°, числе оборотов диска—1 в секунду и отсутствии соляной кислоты в растворе эта формула принимает вид:

$$V = 1,574 \cdot 10^{-6} SC \quad (10)$$

$$\text{При } W = 1 \text{ рад/сек} \quad V = 0,65 \cdot 10^{-6} CS \quad (11)$$

Согласно уравнению Левича для скорости диффузии нейтральных частиц к поверхности диска, можно написать:

$$V = 0,618 \cdot D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} CSW^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

где  $D$ —коэффициент диффузии,  $\nu$ —кинематическая вязкость,  $W$ —угловая скорость вращения диска в рад/сек,  $C$ —концентрация окислителя в г/см<sup>3</sup>. Если в этой формуле концентрацию выразить в г/л, то получим:

$$V = 10^{-3} \cdot 0,618 D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} CSW^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Легко заметить, что выражение  $10^{-3} \cdot 0,618 D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}}$  соответствует константе скорости реакции (К) и при  $W = 1$  рад/сек оно должно быть равно  $0,65 \cdot 10^{-6}$ . Подставляя значения  $D$  и  $\nu$  в произведение  $10^{-3} \cdot 0,618 D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}}$ , будем иметь:

$$\begin{aligned} K &= 10^{-3} \cdot 0,618 (0,968 \cdot 10^{-5})^{\frac{2}{3}} \cdot (8,843 \cdot 10^{-3})^{-\frac{1}{6}} = \\ &= \frac{10^{-6} \times 0,618 \times 3,162 \times 0,98}{3,05} = 0,626 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Разность между теоретически подсчитанной и экспериментально найденной константами скорости реакции составляет около 4%. Объяснить это явление можно либо увеличением поверхности железного диска в период цементации, либо неточностью определения коэффициента диффузии для  $\text{CuCl}_2$ . Ввиду отсутствия литературных данных, коэффициент диффузии был определен нами экспериментально. Для 16°  $D = 0,71 \cdot 10^{-5}$ . Кинематическая вязкость была определена по соотношению скорости истечения воды и раствора через трубку. Для раствора  $\text{CuCl}_2$  с содержанием меди 10,52 г/л она оказалась равной 0,9881 у воды.

### В ы в о д ы

1. Кинетика исследуемой реакции охватывается уравнением первого порядка; процесс цементации меди железом протекает в диффузионной области.

2. Установлена аналитическая зависимость константы скорости реакции от температуры, кислотности раствора, скорости вращения мешалки и других факторов.

3. Данные экспериментов находятся в хорошем количественном согласии с требованием теории Левича.

4. Установлено влияние температуры на избыток расхода железа при цементации.

Научно-исследовательский  
горно-металлургический институт  
Совнархоза АрмССР

Поступило 11 I 1964

### Մ. Լ. Եպիսկոպյան

## ՊԵՐԵՊՈՒՄ ԵՐԿԱԹՈՎ. $\text{CuCl}_2$ ԼՈՒՇՈՒՅՅՆԵՐԻՑ ՑԵՄԵՆՏԱՑՆԵԼՈՒ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տվյալ աշխատանքում ընդգրկված են հարցեր, որոնք կապված են պղնձի  $\text{CuCl}_2$  լուծույթից հրկաթի միջոցով ցեմենտացման կինետիկայի հետ: Փորձերի մեթոդիկայի հիմք հանդիսանում է պտտվող սկավառակի մեթոդը, որը մշակել է Լեվիչը: Ըստ փորձերի ավյալների դուրս են բերված անակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը լուծույթի թթվայնությունից, պրոցեսի շերտաստիճանից, խառնելու արագությունից և այլ պայմաններից: Ապացուցված է ցեմենտացիայի դիֆուզիոն բնույթը և Բոդուսկու հավասարման  $\left(K = \frac{2,3V}{St} \lg \frac{C_0}{C}\right)$  կիրառելիությունը տվյալ պրոցեսի համար: Կառուցված է Արրենիուսի գրաֆիկը և հաշված է  $\text{CuCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Cu}$  անակցիայի ակտիվացման էներգիան:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Барбошкин, Цвет. металлы 6, 83 (1959).
2. А. С. Шахов, ЖФХ 8, 4 (1936).
3. Д. М. Чижиков, Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, Москва, 1936.
4. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, Цвет. металлы 3, 37 (1948).
5. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика. Физматгиз, Москва, 1952; И. А. Каковский, Ю. Б. Холманских, Изв. АН СССР (металлургия и топливо) 5, 97 (1959).
6. А. В. Раковский, Химическая кинетика и катализ. Госхимиздат, Москва, 1952.
7. Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях. ГОНТИ, Москва—Ленинград, 1939.