

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.334

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЦЕМЕНТАЦИИ НИКЕЛЯ
 МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ
 РАСТВОРОВ

Л. И. ПАХЛЕВАНЯН, А. С. СУҚИАСЯН и М. Л. ЕПИСКОПОСЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт (Ереван)

Поступило 7 IX 1970

Процесс цементации никеля из хлоридных растворов изучен методом вращающегося диска. Доказано, что данная реакция описывается уравнением первого порядка и протекает в диффузионной области.

Выведено уравнение зависимости константы скорости реакции от температуры:

$$\lg K = -3,73 - \frac{577,4}{T}. \text{ Вычислена экспериментальная энергия активации. } \Delta H = 2,64 \text{ ккал/моль.}$$

Рис. 4, библи. ссылок 4.

Осаждение никеля железом из хлоридных растворов известно давно, однако детальным изучением кинетики и механизма этого процесса не занимались. Цель настоящего исследования—изучение механизма и скорости процесса в гидродинамических условиях, поддающихся расчету.

Методика проведения опытов и обработки
 экспериментальных данных

Для проведения настоящего исследования был применен метод вращающегося диска, разработанный Левичем [1]. Преимуществом его является не только возможность получения воспроизводимых результатов, но и проведения исследования в условиях, поддающихся гидродинамическому расчету, а также вычисления абсолютных величин констант скоростей реакций.

Установка для проведения опытов (рис. 1) состоит из стеклянного реакционного сосуда (объем раствора—0,65 л), вращающегося вала мешалки с укрепленным на конце эбонитовым держателем для железного диска (диаметр 20 мм), электродвигателя (МШ-2) и автотрансформатора. Для поддержания постоянной температуры в реакционный сосуд помещался змеевик с поступающей в него водой из термостата. В

реакционный сосуд вводился термометр через отверстие в плотно пригнанной на сосуд эбонитовой крышке. Для точного измерения числа оборотов был установлен электромагнитный тахометр. Химический анализ растворов проводился атомно-абсорбционным методом.

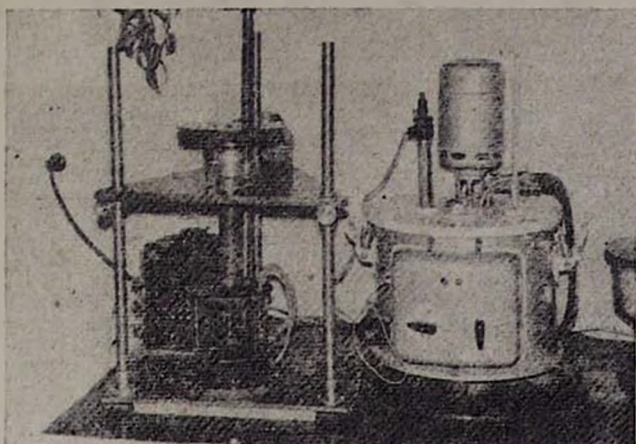


Рис. 1. Установка для исследования кинетики цементации никеля на железные диски.

Поскольку реакция цементации никеля железом протекает на границе раздела фаз (твердой и жидкой), на которой происходит превращение и потребление веществ этих фаз, для обработки экспериментальных данных было использовано уравнение диффузии Нернста-Богуски.

$$K = \frac{2,303 \cdot v}{S \tau} \cdot \lg \frac{C_0}{C}, \quad (1)$$

где K — константа скорости реакции, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$; C_0 — концентрация растворителя в начале растворения, г/л ; C — концентрация растворителя в конце растворения, г/л ; S — поверхность диска, см^2 ; τ — время цементации, сек ; v — объем раствора, л .

Уравнение (1) справедливо для процесса, осуществляемого без перемешивания раствора. Согласно гидродинамической теории Левича, при изучении кинетики процесса методом вращающегося диска в уравнение константы скорости цементации нужно включить также скорость вращения диска в степени 0,5 ($n^{0,5}$).

Таким образом, окончательное выражение константы скорости цементации примет следующий вид:

$$K = \frac{2,303 \cdot v}{S \cdot n^{0,5}} \cdot \lg \frac{C_0}{C}. \quad (2)$$

Поскольку ориентир был взят на диффузионный механизм [2, 3], протекающий согласно уравнению реакции первого порядка, для графического изображения экспериментальных данных было использовано преобразованное основное уравнение (2) в виде $\lg C = f(\tau)$

$$\lg C = \lg C_0 - \frac{KSn^{0.5}}{2,303 \cdot v} \cdot \tau = a - b\tau \quad (3)$$

Если отложить на оси X время, а на оси Y логарифмы концентраций цементируемого металла, то получим прямую линию, свободный член которой равен логарифму исходной концентрации металла в растворе, а тангенс угла наклона — « b » равен $\frac{KSn^{0.5}}{2,203 \cdot v}$. Следовательно, зная величину « K », можно вычислить « b » и получить уравнение для вычисления концентрации металла в растворе как функции времени, или, найдя графическим путем « b », можно вычислить « K ».

Экспериментальная часть

Для определения зависимости концентрации никеля в растворе от продолжительности цементации были поставлены опыты при 70 и 90°C, 80 об/мин, $S = 3,14 \text{ см}^2$, $v = 0,65 \text{ л}$, pH = 4,5.

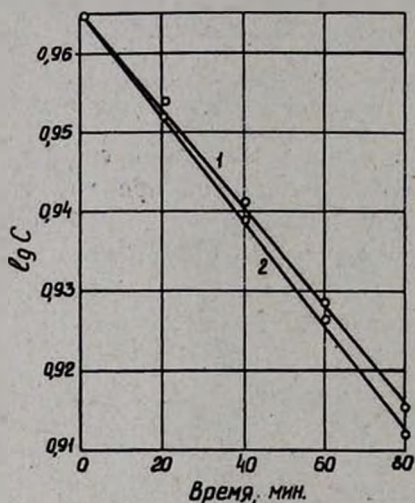


Рис. 2. Зависимость логарифма остаточной концентрации никеля в растворе от продолжительности цементации при 70° (1) и 90° (2).

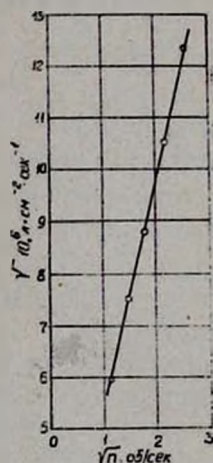


Рис. 3. Зависимость скорости цементации никеля от числа оборотов диска.

На рис. 2 приводится графическое изображение зависимости $\lg C$ от τ . Из данных опытов следует, что $\lg C = f(\tau)$ есть прямая линия; следовательно, процесс цементации никеля железом из исследуемого раствора является реакцией первого порядка и может быть описан уравнениями (2) и (3).

Для изучения влияния числа оборотов диска на скорость цементации никеля были поставлены серии опытов при $n = 80, 140, 200, 290$ и 400 об/мин , $T = 90^\circ$, исходной концентрации $9,216 \text{ г/л}$, поверхности диска

3,14 см² и рН=4,5. Удельные скорости реакции были вычислены по формуле:

$$V = \frac{2,30}{S\tau} \cdot \lg \frac{C_0}{C}$$

Результаты опытов приведены на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что зависимость подтверждается гидродинамической теорией вращающегося диска, т. е. удельная скорость реакции цементации никеля железом пропорциональна числу оборотов диска в степени 0,5.

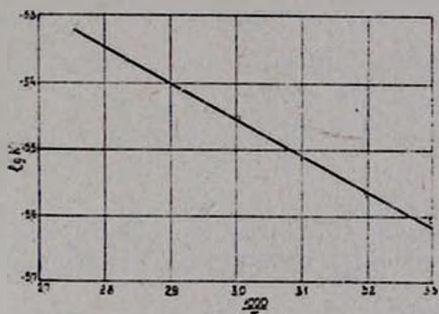


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции никеля от $\frac{1}{T}$.

Повышение температуры является одним из основных факторов интенсификации процесса цементации. Для установления аналитической зависимости между константой скорости реакции и температурой были поставлены опыты в следующих условиях: концентрация никеля 9,216 г/л, рН=4,55; $n=80$ об/мин; $v=0,65$ л, $S=3,14$ см²; температура — 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°.

На основании результатов опытов был построен график Аррениуса (рис. 4), по которому было найдено уравнение температурной зависимости величины константы скорости реакции цементации

$$K = -3,73 - \frac{577,40}{T} \quad (4)$$

Экспериментальная энергия активации процесса цементации никеля железом из хлоридных растворов была найдена по тангенсу угла наклона кривой Аррениуса

$$\Delta H = \frac{4,5757 \cdot 577,40}{1000} = 2,64 \text{ ккал/моль.}$$

Зависимость скорости цементации никеля от интенсивности перемешивания раствора и невысокое значение экспериментальной энергии активации свидетельствуют о том, что процесс цементации протекает в

диффузионной области. Для подтверждения вышеизложенного приводится сравнение экспериментальной и теоретически рассчитанной величины констант скорости реакции цементации никеля из хлоридного раствора.

Коэффициент диффузии для NiCl_2 в литературе отсутствует, поэтому вычисляли его по известному уравнению Нернста [4] с использованием электропроводностей составляющих ионов: $D = 1,28 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ при 25° .

$$K = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{1/2} D^{2/3}}{v^{1/6}} = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} (2\pi)^{1/2} (1,28 \cdot 10^{-5})^{2/3}}{(8,98 \cdot 10^{-3})^{1/6}} =$$

$$= 1,90 \cdot 10^{-6} \text{ } \partial \text{м}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1/2} \cdot \text{об}^{-1/2}$$

Экспериментальная величина, вычисленная из уравнения (4), равна $2,16 \cdot 10^{-6} \text{ } \partial \text{м}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1/2} \cdot \text{об}^{-1/2}$.

Совпадение этих величин можно считать хорошим.

ՆԻԿԵԼԸ ԵՐԿԱԹՈՎ NiCl_2 ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՅ ՑԵՄԵՆՏԱՑՆԵԼՈՒ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ի. ՓԱԼԵՎԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՅԱՆ

Ա. մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքում ընդգրկված են այն հարցերը, որոնք կապված են նիկելի NiCl_2 լուծույթից երկաթի միջոցով ցեմենտացման կինետիկայի հետ: Փորձերի մեթոդիկայի հիմքը հանդիսանում է պտտվող սկավառակի մեթոդը, որը մշակել է Լեիլը:

Ապացուցված է և դուրս է բերված ռեակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը պրոցեսի ջերմաստիճանից և խառնելու արագությունից: Գտնված է հաստատունի հավասարումը՝ կախված ռեակցիայի ջերմաստիճանից ($\lg K = -3,73 - \frac{577,4}{T}$), որի օգնությամբ հնարավոր է հաշվել ցանկացած ջերմաստիճանի համար ($20-90^\circ$) ցեմենտացման հաստատունը:

Կառուցված է Արրենիուսի գրաֆիկը և հաշվված է $\text{NiCl}_2 + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{Ni}$ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան՝ $\Delta H = 2,84$ կկալ/մոլ: Հետևապես հաստատված է, որ տվյալ պրոցեսն ընդունում է դիֆուզիոն բնույթ, համաձայն առաջին կարգի ռեակցիայի հավասարման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Левиц, Физико-химическая гидродинамика, АН СССР, Москва, 1952.
2. М. Л. Епископсян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 1965, стр. 15.
3. М. Л. Епископсян, И. А. Каковский, Цветная металлургия, № 1, 1966, стр. 34.
4. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, Москва, 1963.