

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. Г. БАБАЯН, Г. С. ЧТЯН, Г. С. ПАНОСЯН и К. А. ДЕРЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VI 1971

Установлены кинетические параметры взаимодействия в диффузионной области окислов железа и меди с серной кислотой. Выведены эмпирические выражения зависимости констант скорости взаимодействия от температуры.

Рис. 2, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Кинетические параметры, определяющие скорость и механизм процессов взаимодействия окислов железа и меди с серной кислотой, помимо теоретического, представляют практический интерес при гидрометаллургической переработке металлургических пылей в меднохимических предприятиях.

Установлено, что количество этих соединений превалирует в содержании пылей; их склонностью к растворению определяется общая скорость гидрометаллургической переработки.

Из общей постановки вопроса целесообразно установить кинетические параметры именно в диффузионной области взаимодействия. Решение такой задачи дает возможность уравнение (1)

$$K = \frac{2,303}{S \cdot n^{1/2}} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (1)$$

где K — константа скорости взаимодействия; C_0 — концентрация раствора в начале взаимодействия; C — текущая концентрация раствора; V — объем раствора; n — число оборотов диска, приготовленного из исследуемого вещества; S — поверхность диска.

Экспериментальная часть

Кинетические данные взаимодействия меди с серной кислотой. Убыль концентрации серной кислоты установлена по концентрации меди колориметрическим методом [2]. В табл. 1 приведены значения константы скорости при различных начальных концентрациях и исходного объема серной кислоты.

Таблица 1

Изменение концентрации серной кислоты в зависимости от продолжительности времени выщелачивания окиси меди. Площадь диска $7,065 \text{ см}^2$, температура в реакторе 25°

Объем раство- ров, л	Число оборо- тов диска, об/мин	Исходная кон- центрация, N	Время выщела- чивания, сек	Концентра- ция в конце выщелачи- вания, N	Константа скорости взаимодействия за данный период времени, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, $\text{об}^{-1/2} \cdot 10^7$	Среднее значение константы скорости взаимодействия за период выделения, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, $\text{об}^{-1/2} \cdot 10^7$
0,30	60	1,380	9300	0,132	1,99	0,202
			12900	0,130	1,95	
			16500	1,270	1,98	
			20100	1,260	2,20	
			7200	0,720	2,10	
0,14	120	0,844	20700	0,630	2,11	0,216
			41700	0,263	2,33	

В пределах допускаемой ошибки измерения постоянство численного значения константы скорости выщелачивания при различных исходных концентрациях серной кислоты, объем раствора, число оборотов диска и четкая линейная зависимость функции логарифма концентрации серной кислоты от продолжительности выщелачивания окиси меди доказывают справедливость расчетного выражения константы выщелачивания. Установлено также влияние температуры на скорость реакции. Выявление такой закономерности позволит не только интенсифицировать процесс выщелачивания, но и выбрать такие температурные условия, при которых в раствор перейдет минимальное количество соединений, присутствие которых осложняет процесс выделения ценных элементов из маточного раствора.

Экспериментальные данные влияния температуры на скорость выщелачивания окиси меди приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость влияния температуры на скорость выщелачивания. Объем раствора 0,30 л, исходная концентрация кислоты 1,38 N

$1/T, ^\circ\text{K}$	Среднее значение констант скорости выщелачивания при данной температуре, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, $\text{об}^{-1/2} \cdot 10^7$
0,00335	2,02
0,00314	8,80
0,00307	16,20
0,00289	30,30
0,00283	36,70

На основании данных табл. 2 построен график зависимости логарифма константы скорости выщелачивания от обратного значения температуры (рис. 1).

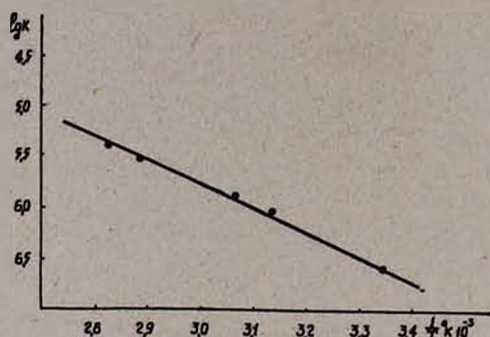


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания от обратного значения температуры при взаимодействии окиси меди с серной кислотой.

Данные табл. 2 дают возможность рассчитать константы уравнения Аррениуса:

$$\lg K = -5,94 - \frac{2613}{T}, \quad (2)$$

значение экспериментальной энергии активации процесса

$$E = \frac{2613 \cdot 1,987}{1000} = 5,19 \text{ ккал/моль.}$$

Сравнительно невысокие значения температурного коэффициента и энергии активации [3] подтверждают, что изучаемый процесс протекает в диффузионной области взаимодействия.

Кинетические данные взаимодействия окиси железа с серной кислотой. Убыль концентрации серной кислоты установлена по количеству окиси железа, определенному меркурометрическим методом [4]. В табл. 3 приведены значения константы скорости реакции при различной начальной концентрации кислоты, исходного объема и числа оборотов диска. Постоянство значения константы взаимодействия и в этом случае доказывает справедливость выбранного уравнения (табл. 3).

Значение зависимости в логарифмах константы скорости от обратного значения температуры ($\lg K$) приведено в табл. 4, данные нанесены на график (рис. 2).

Четкая линейная зависимость значений логарифма константы скорости реакции от обратного значения температуры доказывает не только оправданность выбранного выражения, но и дает возможность определить область данного взаимодействия. Эмпирическое значение ло-

гарифма константы скорости в зависимости от температуры имеет следующий вид:

$$\lg K = -2,70 - \frac{1417}{T} \quad (3)$$

Энергия активации процесса

$$E = \frac{1,982 \cdot 1417}{1000} = 2,81 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 3

Изменения концентрации серной кислоты в зависимости от продолжительности времени выщелачивания окиси железа. Площадь диска $7,0877 \text{ см}^2$, температура реактора — 25°

Объем раствора, л	Число оборотов диска, об/мин	Исходная концентрация, N	Время выщелачивания, сек	Концентрация в данный период времени, N	Константа скорости взаимодействия за данный период времени, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$	Среднее значение константы скорости реакции за весь период выщелачивания, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$
0,25	60	1,650	3600	1,644	3,70	3,9
			7500	1,640	4,30	
			2850	1,600	3,80	
0,3	120	2,50	3600	2,487	3,80	
			7200	2,479	3,54	
			9000	2,474	3,95	

Таблица 4

Зависимость влияния температуры на скорость взаимодействия. Объем раствора 0,25 л, исходная концентрация 1,65 N

$1/T, ^\circ\text{K}$	Среднее значение констант скорости выщелачивания при данной температуре, $\text{л} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot 10^3$
0,00333	4,30
0,00324	4,97
0,00313	5,76
0,00305	6,28
0,00294	7,07
0,00287	8,38

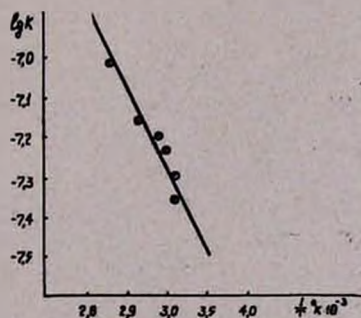


Рис. 2. Зависимость логарифма константы скорости выщелачивания от обратного значения температуры при взаимодействии окиси железа с серной кислотой.

Обсуждение результатов

Из пяти основных этапов, определяющих суммарную скорость гетерогенного взаимодействия, в обсуждаемых случаях скорость реакции:

окислов с серной кислотой не является доминирующей, ибо установлен диффузионный характер взаимодействия в обоих случаях.

Ионы гидроксония и сульфата в водных растворах обладают сравнительно высоким диффундирующим свойством. Коэффициент диффузии сульфат иона $= 13,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ [5]. Растворимость сульфатов железа и меди [6] даже при обычных температурах настолько велика, что оба соединения после образования, а также скорость диффузии исходных ионов не могут иметь определяющего значения на величину суммарной скорости взаимодействия. Очевидно, доминирующим могут являться скорость десорбции образовавшихся ионов железа и меди или скорость диффузии этих ионов в раствор.

Экспериментальные значения констант скорости взаимодействия окиси меди с серной кислотой при 25° приблизительно в 20 раз больше взаимодействия окиси железа с серной кислотой. Данные табл. 2 и 4 показывают, что с увеличением температуры это расхождение сравнительно уменьшается. Расхождения экспериментального значения констант скорости взаимодействия окислов меди и железа с серной кислотой обусловлены различием скорости диффузии этих ионов после образования и десорбцией от твердой поверхности окислов.

ԾՄՄՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՀԵՏ ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ՊՂՆՁԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Գ. Ս. ԶԹՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Բ. Ա. ԴԵՐԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պղնձաքիմիական ձեռնարկությունների արտադրման փոշիներում երկաթի և պղնձի զգալի մասը գտնվում է օքսիդների վիճակում:

Ծծմբական թթվի հետ նրանց փոխազդման հակումով էլ բնորոշվում է փոշիների հիդրոմետալուրգիական մշակման գումարային արագությունը. Փոխազդման կինետիկական չափումները ներկա աշխատանքում կատարվել են պտտվող սկավառակի եղանակով: Ցույց է տրված, որ փոխազդումը երկու դեպքում էլ կինետիկական առումով ենթարկվում է առաջին կարգի օրինաչափությանը: Հաշվարկված են երկու առանձին փոխազդումների արագությունների հաստատունների արժեքները և նրանց կախումը ջերմաստիճանից՝

$$\lg K_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -2,70 - \frac{1417}{T}, \quad \lg K_{\text{CuO}} = -5,94 - \frac{2613}{T},$$

Փոխազդման հաստատունների ջերմաստիճանային գործակիցների, ինչպես նաև գործնական ակտիվացման էներգիայի թվական արժեքները հաստատել են, որ կինետիկական չափումները կատարվել են դիֆֆուզիոն տիրույթում:

Համառոտակի քննարկված են անմիջական չափումների տվյալները:

THE KINETICS OF THE REACTION OF SULFURIC ACID
WITH THE OXYDES OF COPPER AND IRON

H. G. BABAYAN, G. S. TCHTIAN, G. S. PANOSSIAN and K. A. DERZIAN

It has been established that the reaction of sulfuric acid with the oxydes of copper and iron occurs by the way of diffusion controlled intermediate formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Левич, «Физико-химическая гидродинамика», Физматгиз, М., 1959, стр. 61.
2. И. Кольгоф, Е. Сендел, «Количественный анализ», М., Госхимиздат, 1943, стр. 697.
3. М. С. Захаревский, Кин. и кат., Ленингр. ун-т, 1963, стр. 106.
4. В. М. Тараян, «Меркуроредуктометрия», Ереван, Ер. гос. ун-т, 1958, стр. 113.
5. С. Г. Бабаян, И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Ж., радиохимии, IV, 381 (1962).
6. В. И. Перилман, «Краткий справочник химика», Гсс. науч. тех. изд-во, хим. лит., Л., 1951, стр. 88, 90.