

КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ ВИСМУТА СВИНЦОМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Л. ЕПИСКОПОСЯН, Б. А. БАГДАСАРЯН и Г. М. ГРИГОРЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии
 (Ереван).

Поступило 6 V 1972

Установлено что в пределах 45—85° реакция вытеснения висмута свинцом из хлоридных растворов протекает в диффузионной области. Выявлено влияние температуры, концентрации хлорида натрия и кислотности раствора на константу скорости реакции. Вычислены экспериментальные энергии активации для разных температурных интервалов.

Рис. 4, библиограф. ссылок 8.

Данная работа является продолжением цикла исследований кинетики гидрометаллургических процессов, проводимых с применением методики вращающегося диска [1—5].

Вытеснение висмута другим металлом при переработке тонких пылей пирометаллургического производства меди представляет большой практический интерес.

Кефилян и Анисимов исследования по вытеснению висмута железом из хлоридных растворов [6] проводили в неподдающихся гидродинамическому расчету условиях перемешивания раствора. Нами этот процесс впервые исследован с применением методики вращающегося диска [7].

Установка для изучения процесса осаждения висмута свинцом, как и ранее, состояла из стеклянного сосуда емкостью 2 л, электродвигателя, металлического вала, автотрансформатора и контактного термометра. Более подробно она описана в [1—4].

Константу скорости реакции определяли по формуле:

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

где S — поверхность диска, см^2 ; n — скорость вращения вала, об/сек ; V — объем раствора в реакционном сосуде, дм^3 ; K — константа скорости реакции, $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1/2} \cdot \text{об}^{-1/2}$.

Уравнение (1) после преобразования может быть представлено в таком виде:

$$\lg C = \lg C_0 - \frac{KSn^{1/2}}{2,303V} \tau = a - b\tau, \quad (2)$$

где $b = \frac{KSn^{1/2}}{2,303V}$ (размерность постоянной b — мин^{-1} или сек^{-1}).

Для уточнения порядка и характера реакции были поставлены опыты на растворах, приготовленных из BiCl_3 при 55° , начальной концентрации висмута в растворе $C_0 = 5,25 \text{ г/дм}^3$; $n = 8 \text{ об/сек}$; $S = 12,5 \text{ см}^2$; $V = 2 \text{ дм}^3$ и кислотности раствора 30 г/л (свободной HCl). Результаты опытов показали, что $\lg C = f(\tau)$ является прямой линией. Следовательно, процесс вытеснения висмута свинцом при данных условиях протекает согласно уравнению реакции первого порядка.

Так как процесс проводился в растворе хлорида натрия, то изучение влияния концентрации NaCl в растворе на скорость реакции представляло теоретический интерес. Опыты проводились при равных условиях, но с изменением концентрации хлорида натрия от 25 до 268 г/дм^3 (предел насыщения). Результаты опытов, приведенные на рис. 1, показывают, что с повышением содержания поваренной соли в растворе скорость реакции повышается.

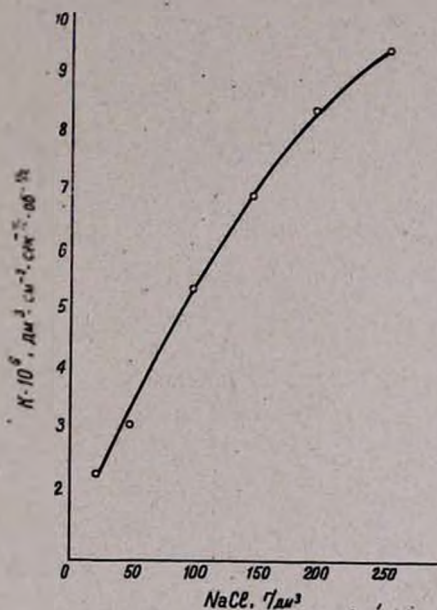


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения висмута свинцом из хлоридных растворов от содержания NaCl в растворе.

Следующая серия опытов проводилась для изучения влияния температуры на константу скорости осаждения висмута при содержании в растворе $50, 150$ и 268 г/дм^3 NaCl и 30 г/дм^3 свободной соляной кислоты.

На основании полученных данных построены графики зависимости $\lg K$ от $1/T$ (рис. 2). Как видим, первые две кривые состоят из трех, а третья — из двух участков.

Энергии активации (экспериментальные), вычисленные по тангенсам углов наклона отрезков к горизонтальной оси:

$E_1 = 4,4$; $E_2 = 11,88$; $E_3 = 4,3$; $E_4 = 7,3$; $E_5 = 16,9$; $E_6 = 2,7$; $E_7 = 7,2$ и $E_8 = 14,6 \text{ ккал/моль}$.

Из приведенных данных видно, что участки 1, 3 и 6 подходят к диффузионному, 4 и 7 — переходному, а 2, 5 и 8 — кинетическому режиму.

Результаты опытов позволили вывести температурную зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры (в пределах 45—85°) для первого участка кривых (рис. 2), т. к. он имеет наибольшее практическое значение.

$$\lg K = -2,09 - 962/T \quad (3)$$

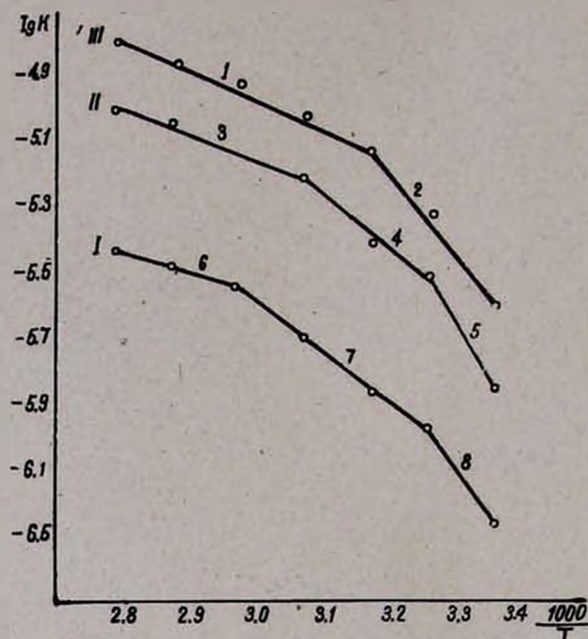


Рис. 2. Зависимость логарифма константы осаждения висмута свинцом от обратной температуры при содержании NaCl в растворе: I — 50; II — 150; III — 268 г/дм³ (насыщ. раствор).

В следующей серии опытов исследовали зависимость между константой скорости осаждения висмута свинцом и концентрацией свободной соляной кислоты в насыщенном растворе поваренной соли. Условия проведения опытов те же, только концентрация висмута в растворе составляла 2,25 г/дм³, а соляной кислоты — от 10 до 160 г/дм³. График, построенный на основании полученных результатов (рис. 3), состоит из трех участков. На первом с повышением кислотности раствора до 50 г/дм³ константа скорости осаждения растет до $12,75 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1}$, повышение до 80 г/дм³ не оказывает существенного влияния на скорость процесса (участок 2), а выше 80 г/дм³ (участок 3) наблюдается снижение «К». Это можно объяснить кинетическими осложнениями, связанными, по всей вероятности, с выпадением в осадок хлорида натрия при повышении содержания свободной соляной кислоты. Дальнейшее повышение концентрации (выше 160 г/дм³) приводило к форсированной кристаллизации NaCl.

Зависимость скорости вытеснения висмута свинцом от интенсивности перемешивания раствора изучена при содержании свободной соляной кислоты в растворе 30 г/дм^3 , хлорида натрия $50, 150$ и 268 г/дм^3 и постоянной температуре 55° . Опыты проводились при скоростях вращения диска $6; 8; 9,7; 12,3; 14,0 \text{ об/сек}$.

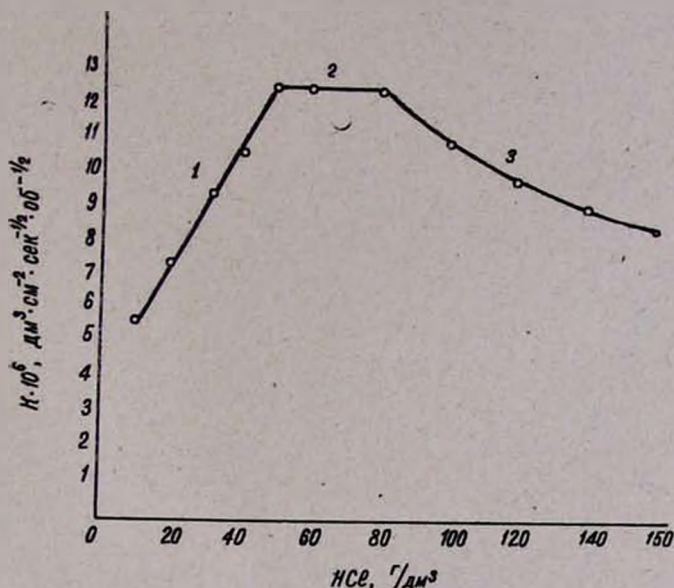


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения висмута свинцом от содержания соляной кислоты в растворе.

Результаты опытов приведены на рис. 4, из которого видно, что формуле вращающегося диска соответствует только третья кривая, при которой скорость осаждения пропорциональна $n^{1/2}$ (только для насыщенных хлоридом натрия растворов). Вытеснение висмута свинцом в остальных двух растворах протекает не в диффузионной области.

Обсуждение результатов

Зависимость изменения концентрации висмута в растворе от продолжительности осаждения, скорости процесса от интенсивности перемешивания и невысокое значение экспериментальной энергии активации свидетельствуют о том, что процесс вытеснения висмута свинцом из хлоридных растворов, насыщенных поваренной солью, в пределах $45-85^\circ$ протекает в диффузионной области, согласно уравнению реакции первого порядка.

Рассмотрим влияние на скорость осаждения добавления NaCl и HCl.

Повышение скорости процесса с увеличением концентрации электролита, имеющего общий ион с солью осаждаемого металла (NaCl и HCl), объясняется теорией Аррениуса о диффузии солевых смесей

[8] и повышением средней мольности диффундирующей соли тяжелого металла. Повышение скорости осаждения при повышении температуры и подкислении растворов имеет практическое значение, поскольку позволяет интенсифицировать процесс, особенно при обработке растворов с низким содержанием висмута.

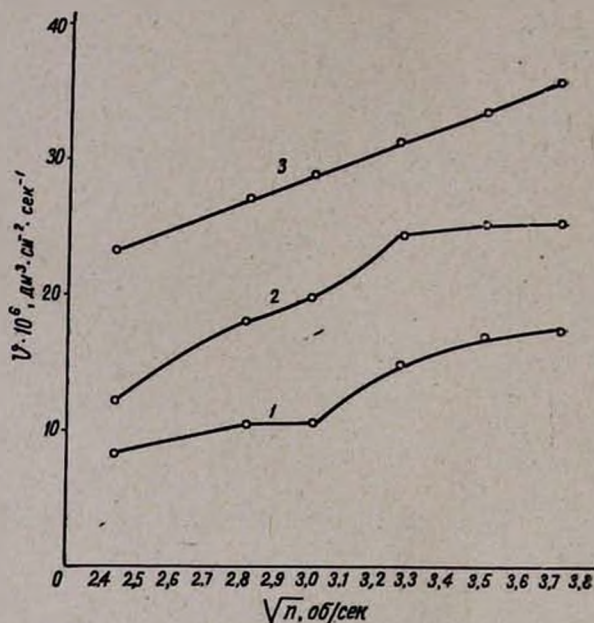


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения висмута свинцом от интенсивности перемешивания раствора (скорости вращения диска) при содержании NaCl в растворе: 1 — 50; 2 — 150; 3 — 268 г/дм³.

ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԿԱՊԱՐՈՎ ԲԻՍՄՈՒԹԻ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՈՍՅԱՆ, Բ. Ա. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Գ. Մ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Դուրս է բերված քլորիդային լուծույթներից բիսմութը կապարով նրստեցնելու ռեակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը պրոցեսի ջերմաստիճանից, լուծույթում կերակրի աղի ու աղաթթվի պարունակությունից և լուծույթը խառնելու արագությունից:

Գտնված է հաստատունի հավասարումը, կախված ջերմաստիճանից՝ $\lg K = -2.09 - 262/T$, Կառուցված է Արենիուսի գրաֆիկը և հաշվված է $2\text{BiCl}_3 + 3\text{Pb} = 3\text{PbCl}_2 + 2\text{Bi}$ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան NaCl-ի տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթների դեպքում և ջերմաստիճանի տարբեր միջակայքի համար:

THE PRECIPITATION REACTION OF BISMUTH
BY LEAD IN CHLORIDE SOLUTIONS

M. L. YEPISKOPOSIAN, B. A. BAGHDASSARIAN and G. M. GRIGORIAN

The rate constant of the precipitation reaction of Bismuth by lead in chloride solutions is determined, its temperature dependence studied and the activation energy of the reaction $2\text{BiCl}_3 + 3\text{Pb} = 3\text{PbU}_2 + 2\text{Bi}$ calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 1965.
2. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, № 1, 1966.
3. Ж. Г. Гукасян, М. Л. Епископосян, О. А. Саакян, А. В. Бунатян, Науч. тр. НИГМИ, № 9, Ереван, 1971.
4. Л. Н. Пахлеванян, А. С. Сукиасян, М. Л. Епископосян, Арм. хим. ж., 24, 520 (1971).
5. М. Л. Епископосян, АНТИ, Информ. листок, № 63, 1969.
6. Р. П. Кефилян, С. М. Анисимов, Науч. тр. НИГМИ, в. VI, 189, Ереван.
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
8. Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях, ГОНТИ, М., 1939, стр. 50.