

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ ВИСМУТА ЦИНКОМ И АЛЮМИНИЕМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Л. ЕПИСКОПОСЯН, Н. С. САРКИСЯН, О. Н. ШАХБАЗЯН и Е. А. МЕЛИКЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии, Ереван

Поступило 11 II 1979

Установлено, что вытеснение висмута как цинком, так и алюминием из хлоридных растворов протекает в диффузионной области. Выявлено влияние температуры, кислотности раствора, концентрации поваренной соли на константу скорости реакции (для обоих процессов). Определена зависимость скорости реакций от скорости вращения диска. Вычислены экспериментальные энергии активации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В литературе [1—2] приведены результаты ранее проведенных исследований по разработке технологической схемы гидрометаллургической переработки тонких конвертерных пылей медеплавильного производства.

Схема испытывалась в укрупненном масштабе на опытной установке АГМК. Полученные положительные результаты были заложены в основу проектирования промышленного цеха. Одним из основных узлов разработанной схемы является цементация висмута и других металлов цинком или алюминием из хлоридных растворов. В этой связи изучение кинетики осаждения висмута из хлоридных растворов цинком и алюминием представляет большой теоретический и практический интерес.

В нашей работе излагаются результаты исследований кинетики процесса вытеснения висмута цинком и алюминием из хлоридных растворов методом вращающегося диска.

Описание установки и методики обработки экспериментальных данных более подробно приведены в [3—6].

Константу скорости реакции определяли по формуле

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

где K — константа скорости реакции, $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$; S — площадь поверхности диска, см^2 ; n — угловая скорость вращения диска, об/сек ; τ — продолжительность цементации, сек ; V — объем раствора

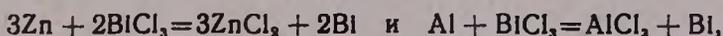
в реакционном сосуде, дм^3 ; C_0 и C — концентрация висмута в растворе в начале и в конце цементации, г/дм^3 .

Уравнение (1) после преобразования может принять следующий вид:

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

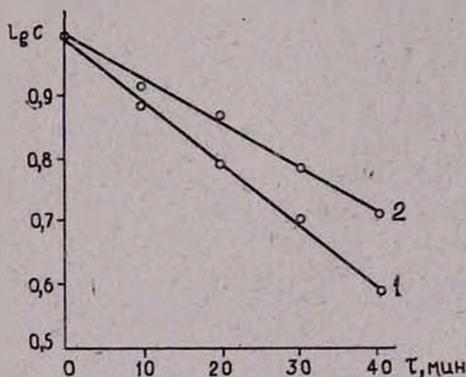
где $b = \frac{K \cdot S n^{1/2}}{2,303 V}$ (размерность постоянной b — мин^{-1} или сек^{-1}).

Чтобы установить зависимости $\lg C$ от τ для реакций



опыты были поставлены на растворах, приготовленных из хлорида висмута при 60° , начальной концентрации висмута (в растворе BiCl_3) $C_0 = 10 \text{ г/л}$. Площадь поверхности диска при этом составляла 27 см^2 , скорость вращения вала $3,3 \text{ об/сек}$, объем раствора 2 дм^3 и содержание свободной HCl 5% . На основании результатов опытов были построены кинетические кривые, приведенные на рис. 1. Прямолинейный характер зависимости $\lg C$ от τ говорит о том, что обе реакции являются реакцией первого порядка и протекают в диффузионном режиме.

Рис. 1. Зависимость логарифма остаточной концентрации висмута в растворе от продолжительности цементации разными металлами; 1 — алюминием, 2 — цинком.



Средние значения констант скоростей реакций за период цементации (30 мин.) оказались равными:

$$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad K_2 = 15,6 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \text{ об}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}.$$

Таблица

Концентрация висмута в исходном р-ре (C_0), г/дм^3	Концентрация висмута в растворе в конце цементации (C , г/дм^3) через интервал времени, мин			
	10	20	30	40
10	8,45	7,22	6,32	5,37
10	7,40	5,84	4,99	4,10

Следующая серия опытов преследовала цель установления зависимости скорости реакции от скорости вращения диска. Эксперименты были проведены при кислотности раствора 5% (свободной HCl), температуре цементации 60°, поверхности диска 27 см² и объеме раствора 2 дм³. Скорость вращения диска изменяли от 180 до 960 об/мин. Полученные результаты, выражающие зависимость скорости цементации от числа оборотов диска, приведены на рис. 2, где по оси ординат отложены скорости цементации $(v = \frac{2,303 V}{S \cdot \tau} \lg \frac{C_0}{C})$, а по оси абсцисс — \sqrt{n} (n, об/сек).

Прямолинейный характер графической зависимости v от \sqrt{n} показывает применимость гидродинамической теории вращающегося диска при вытеснении висмута цинком и алюминием из хлоридных растворов.

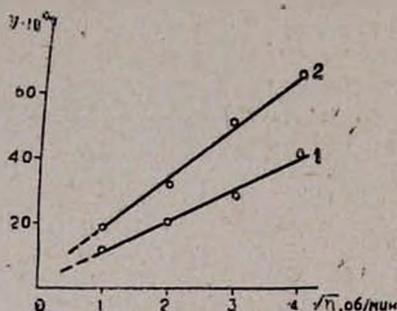


Рис. 2. Зависимость скорости цементации висмута цинком и алюминием от скорости вращения диска: 1 — цементация цинком, 2 — алюминием.

Одним из основных вопросов химической кинетики является влияние температуры на скорость реакции. Температурный фактор играет также большую роль в гидрометаллургических процессах. Для установления зависимости скорости цементации от температуры процесса опыты были проведены при следующих условиях: кислотности раствора 50 г/дм³ (свободной HCl), скорости вращения диска 200 об/мин, поверхности диска 27 см², объеме раствора 2 дм³, продолжительности цементации 10 мин и концентрации висмута в исходном растворе 10 г/дм³. Температуру раствора изменяли от 30 до 80°. На основании полученных результатов были построены графики Аррениуса (рис. 3), вычислены экспериментальные энергии активации и установлены зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$. Значения E_1 (энергия активации при цементации цинком) и E_2 (энергия активации при цементации алюминием) оказались равными 2,6 и 2,5 ккал/моль, соответственно, а зависимости скорости реакции от температуры могут быть представлены в таком виде:

$$\lg K_1 = -3,05 - \frac{570}{T} \quad (3)$$

$$\lg K_2 = -3,30 - \frac{547,5}{T} \quad (4)$$

Практика показала, что повышение концентрации соляной кислоты до определенного предела оказывает прямое влияние на скорость цементации. При достижении кислотности раствора (свободной HCl) 10—25 г/дм³ скорость реакции повышается почти на 100%. Дальнейшее повышение концентрации HCl снижает скорость реакции. При достижении концентрации соляной кислоты 50—60 г/дм³ константа скорости реакции становится почти в 3 раза меньше, чем при кислотности 10 г/дм³. Визуально было установлено, что в кислой среде на поверхности диска (как при цинке, так и при алюминии) образуются водородные пузырьки (в результате растворения диска в HCl), препятствующие поступлению цементуемого раствора к поверхности восстановителя.

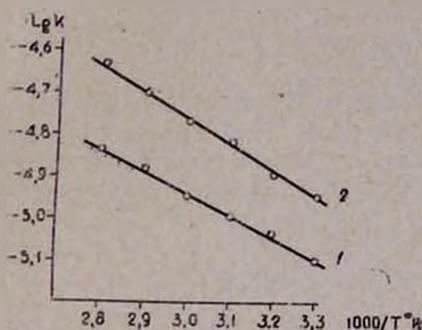


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости осаждения висмута цинком и алюминием от обратной температуры: 1 — осаждение цинком, 2 — осаждение алюминием.

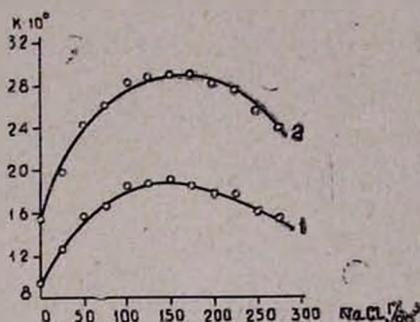


Рис. 4. Зависимость константы скорости цементации от концентрации поваренной соли: 1 — цементация цинком, 2 — алюминием.

В ранее проведенных исследованиях [2] отмечалось, что солевое выщелачивание конвертерных пылей и цементация металлов из солевых растворов дает высокие извлечения свинца, цинка, меди, кадмия и висмута в цементаты. В этой связи представляет большой интерес влияние концентрации NaCl (в растворе) на скорость цементации. Для изучения влияния концентрации NaCl на скорость реакции опыты были поставлены при температуре раствора 60°, концентрации соляной кислоты 50 г/дм³, скорости вращения диска 540 об/мин, поверхности диска 27 см² и объеме раствора 2 дм³. Содержание поваренной соли в растворе изменялось от 25 до 260 г/л.

Результаты опытов, приведенные на рис. 4, показывают прямое воздействие концентрации NaCl на скорость цементации (до предела 125 г/дм³). Такое явление можно объяснить теорией Аррениуса о диффузии солевых смесей.

ՔՂՈՐԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԲԻՍՄՈՒԹԻ ՑԻՆԿՈՎ
ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆՈՎ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

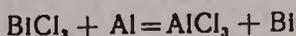
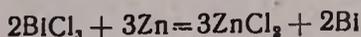
Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՈՍՅԱՆ, Ն. Ս. ՍԱՐԳԻՍՅԱՆ, Հ. Ն. ՇԱՀԲԱԶՅԱՆ
և Ե. Ա. ՄԵԼԻԲՅԱՆ

Դուրս է բերված քլորիդային լուծույթներից բիսմութի ցինկով և ալյումինով նստեցնելու ռեակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը պրոցեսի ջերմաստիճանից, լուծույթում կերակրի աղի և աղաթթվի պարունակությունից և լուծույթի խառնելու արագությունից:

Գտնված է հաստատունների հավասարումը, կախված ջերմաստիճանից

$$\lg K_{Zn} = -3,05 - \frac{570}{T} \quad \text{և} \quad \lg K_{Al} = -3,30 - \frac{547,5}{T} :$$

կառուցված են Արենիուսի գրաֆիկները և հաշված են



ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաները

$$(E_{Zn} = 2,6 \quad \text{և} \quad E_{Al} = 2,5 \text{ կկալ/մոլ}):$$

THE PRECIPITATION KINETICS OF BISMUTH BY ZINC
AND ALUMINUM IN CHLORIDE SOLUTIONS

M. L. YEPISKOPOSIAN, N. S. SARKISSIAN, O. N. SHAKHBAZIAN
and E. A. MELIKIAN

The rate constant of the precipitation reaction of bismuth by zinc and aluminum in chloride solutions, as well as its dependence on temperature, on sodium chloride and hydrochloric acid concentrations in solution, and on the disk rotation rate have been determined.

The dependence of the reaction rate constant logarithm on the temperature has been derived as below:

$$\lg K_{Zn} = -3.05 - \frac{570}{T}; \quad \lg K_{Al} = -3.30 - \frac{547.5}{T};$$

and the activation energies ($E_1 = 2.6$ and $E_2 = 2.5$ kkal/mole of the reactions $2\text{BiCl}_3 + 3\text{Zn} = 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Bi}$ and $\text{BiCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3$ have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. С. Саркисян, М. Л. Епископосян, Промышленность Армении, № 11, 1978.
2. М. Л. Епископосян, Н. С. Саркисян, А. К. Захарян, Промышленность Армении, № 6, 45 (1979).
3. М. Л. Епископосян, Б. А. Багдасарян, Г. М. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 100 (1974).
4. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 15 (1965).
5. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Изв. вузов, Цветная металлургия, № 1, 34 (1960).
6. Р. А. Саркисян, М. Л. Епископосян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 77 (1970).