

THE INFLUENCE OF PHENYLDIETHANOLAMINE ON THE DECOMPOSITION OF AZO-*bis*-ISOBUTYRONITRILE AND BENZOYL PEROXIDE ON STYRENE POLYMERIZATION

B. M. SOGOMONIAN

It has been established that phenyldiethanolamine-azo-*bis*-isobutyronitrile-benzoylperoxide (I) has no influence upon styrene bulk polymerization kinetics when the process was initiated by thermal and photodecomposition of azo-*bis*-isobutyronitrile (II). The kinetics of styrene polymerisation initiated with system did not obey the ideal polymerization law.

The polymerization rate order for both (I) and (III) is less than 0.5.

The reason of the deviation from the ideal kinetics has been explained assuming that there is a change in a chain termination mechanism. This is due to the reaction of the growing macroradicals with primary ones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. А. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. Б. М. Согомонян, М. М. Аветисян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 143 (1980).
4. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
5. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 695 (1979).
7. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 118 (1974).
8. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
9. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 72 (1970).
10. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Farad. Soc., 55, 1451 (1959).
11. Th. Meltzer, A. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 76, 5178 (1954).
12. С. Х. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 114.

УДК 669.4.5

КИНЕТИКА ЦЕМЕНТАЦИИ СВИНЦА ЦИНКОМ И АЛЮМИНИЕМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Л. ЕПИСКОПОСЯН, Н. С. САРКИСЯН, О. Н. ШАХБАЗЯН, С. К. КАРАПЕТЯН
и А. Х. МЕЛИКСЕТЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт
цветной металлургии, Ереван

Поступило 15 X 1980

Установлено, что вытеснение свинца как цинком, так и алюминием из хлоридных растворов, насыщенных поваренной солью, протекает в диффузионной области. Выявлено влияние температуры на константу скорости реакции (для обеих процессов). Определена зависимость скорости реакции от скорости вращения диска. Вычислены экспериментальные энергии активации реакций цементации и коэффициент диффузии комплексного хлорида свинца в солянокислых растворах, насыщенных поваренной солью.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

При продувке медных штейнов на черновую медь образуется значительное количество тонкодисперсных пылей, которые осаждаются в

электрофильтрах. Этот промпродукт содержит много свинца, цинка, мышьяка, кадмия и других элементов. Так, например, тонкая пыль конвертерного передела Алавердского горно-металлургического комбината (АГМК) содержит 30—33% свинца, 14—15% цинка, 3—4% меди, 6—7% мышьяка, 1% кадмия, 0,5% висмута, значительное количество серебра и др. Ежегодно в электрофильтрах комбината накапливается около 2000 т/год такого тонкого пылевидного промпродукта. Эффективное осаждение тонких конвертерных пылей медеплавильного производства АГМК началось с середины 1978 г. Однако вопрос рациональной переработки указанных отходов остался открытым. Он не разрешен также на других медных предприятиях Союза. В этой связи институтом «Армнипроцветмет» совместно с отраслевой лабораторией Ереванского государственного университета и АГМК была разработана эффективная схема комплексной гидрометаллургической переработки конвертерных пылей путем прямого солевого выщелачивания последних. Осаждение тяжелых цветных металлов из раствора осуществляют ступенчатой цементацией. При этом свинец можно выделить (из хлоридных растворов) цинком или алюминием. В настоящее время на комбинате работает опытно-промышленная установка по переработке конвертерных пылей. В [1, 2] приведены результаты ранее проведенных лабораторных технологических исследований.

В данной работе излагаются результаты исследований кинетики вытеснения свинца цинком и алюминием из хлоридных растворов методом вращающегося диска, обладающим двумя основными преимуществами: равнодоступной поверхностью и гидродинамическим режимом, поддающимся расчету. Описание установки и методики обработки экспериментальных данных более подробно приведены в [3—5].

Константу скорости реакции определяли по формуле

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

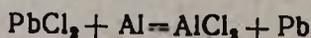
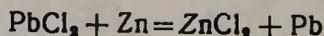
где K — константа скорости реакции, $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$; S — площадь поверхности диска, см^2 ; n — угловая скорость вращения диска, об/с ; τ — продолжительность цементации, с ; V — объем раствора в реакционном сосуде, дм^3 ; C_0 и C — концентрации свинца в растворе в начале и конце цементации, г/дм^3 .

Уравнение (1) после преобразования может принять следующий вид:

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

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

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



был взят технологический раствор хлоридов, полученный после выщелачивания конвертерных пылей АГМК насыщенным раствором поваренной соли. Содержание свинца в исходном растворе (C_0) составляло 18,8 г/л. Опыты были проведены при 65°, площади поверхности диска 27 см², скорости вращения вала 3,3 об/с, объеме раствора 2 дм³ и содержании свободной соляной кислоты 1%. Через каждые 5 мин из цементируемого раствора отбирали пробы и анализировали на свинец. Результаты опытов в виде зависимости $\lg e$ от τ приведены на рис. 1.

Средние константы скоростей реакций за период цементации оказались равными:

$$K' = 17,62 \cdot 10^{-6} \text{ (при цементации цинком)}$$

и

$$K'' = 26,4 \cdot 10^{-6} \text{ (при цементации алюминием)}$$

Следующая серия опытов преследовала цель установить зависимость скорости реакции ($V = \frac{2.303 \cdot V}{S \cdot \tau} \lg \frac{C_0}{C}$) от скорости вращения диска.

Эксперименты были проведены при прежних условиях. Однако скорость вращения диска изменяли от 100 до 960 об/мин.

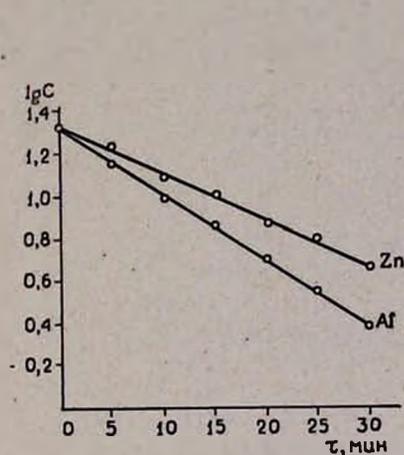


Рис. 1. Зависимость логарифма остаточной концентрации свинца в растворе от продолжительности цементации.

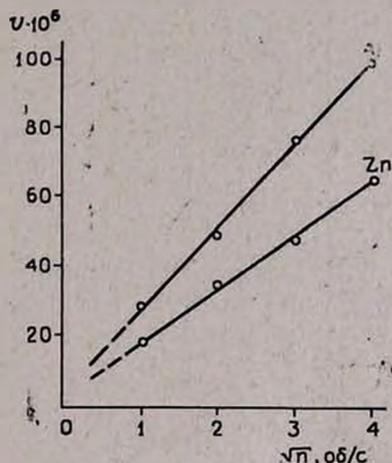


Рис. 2. Зависимость скорости цементации свинца цинком и алюминием от скорости вращения диска.

Полученные результаты, выражающие зависимость скорости цементации от скорости вращения диска, приведены на рис. 2.

Прямолинейный характер графической зависимости v от \sqrt{n} показывает применимость гидродинамической теории вращающегося диска при цементации свинца цинком и алюминием из хлоридных растворов. Следовательно, обе реакции протекают в диффузионной области.

Для установления зависимости скорости цементации от температуры процесса опыты были проведены при тех же условиях с изменением температуры раствора от 30 до 80° (табл.).

Зависимость константы скорости реакции от температуры можно описать уравнением Аррениуса

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

где T — абсолютная температура раствора, K — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации.

Параметры K_0 и E могут быть определены с помощью уравнения (3), если его представить в логарифмическом виде ($R=1,985 \text{ кал}$)

$$\lg K = \lg K_0 - 0,2186E \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

Используя значения констант скоростей реакций, полученные экспериментальным путем и способом наименьших квадратов, находим наиболее вероятные значения неизвестных коэффициентов $\lg K_0$ и E по уравнению (4).

Таблица

Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для реакций цементации свинца цинком и алюминием из хлоридных растворов

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\frac{10000}{T, ^\circ\text{K}}$ | $K \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1/2}$ | | $\lg K$ | |
|---------------------|-----------------------------------|--|----------------------|-------------------|----------------------|
| | | цементация цинком | цементация алюминием | цементация цинком | цементация алюминием |
| 30 | 3,2986 | 9,45 | 14,38 | -5,025 | -4,892 |
| 40 | 3,1933 | 11,56 | 17,21 | -4,938 | -4,765 |
| 50 | 3,0944 | 13,85 | 20,65 | -4,860 | -4,686 |
| 60 | 3,0016 | 16,24 | 24,69 | -4,790 | -4,608 |
| 70 | 2,9150 | 18,10 | 28,06 | -4,740 | -4,552 |
| 80 | 2,8330 | 20,32 | 31,12 | -4,662 | -4,512 |

Согласно [6], системы нормальных уравнений должны иметь следующий вид:

$$\sum \lg K = 6 \lg K_0 - 0,2186E \cdot \sum \frac{1}{T}$$

$$\sum \frac{1}{T} \lg K = \lg K_0 \sum \frac{1}{T} - 0,2186 \cdot E \cdot \sum \left(\frac{1}{T}\right)^2$$

После подстановки численных значений $\lg K$, $\sum \frac{1}{T} \lg K$, $\sum \frac{1}{T}$ и $\sum \left(\frac{1}{T}\right)^2$ будем иметь две системы нормальных уравнений — первая для цинка, вторая для алюминия:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad & -29,045 = 6 \lg K_0 - 0,2186 \cdot 18,4 \cdot 10^{-3} E^{\text{I}} \\ & -88,87 \cdot 10^{-3} = 18,4 \cdot 10^{-3} \lg K_0 - 0,2186 \cdot 56,2 \cdot 10^{-6} E^{\text{I}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{II} \quad & -27,96 = 6 \lg K_0 - 0,2186 \cdot 18,4 \cdot 10^{-3} E^{\text{I}} \\ & -86,56 \cdot 10^{-3} = 18,4 \cdot 10^{-3} K_0 - 0,2186 \cdot 56,2 \cdot 10^{-6} E^{\text{II}} \end{aligned}$$

Решая эти системы, находим: $\lg K_0 = -3$: $E^{\text{I}} = 2761$ кал/моль и $\lg K_0 = -2,85$: $E^{\text{II}} = 2715$ кал/моль. Зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ для обоих процессов можно представить в виде:

$$\lg K' = -3 - \frac{603,55}{T} \quad (5)$$

$$\lg K'' = -2,85 - \frac{593,5}{T} \quad (6)$$

Полученные значения экспериментальных энергий активации ($E^{\text{I}} = 2761$ и $E^{\text{II}} = 2715$ кал/моль) еще раз свидетельствуют о том, что обе реакции подчиняются диффузионному механизму. В этой связи представляло определенный интерес нахождение коэффициента диффузии для комплексного хлорида свинца— Na_2PbCl_4 [7], в солянокислых (слабых) растворах, насыщенных поваренной солью.

Дамаскин и Петрий [8] считают, что метод вращающегося диска является одним из наиболее точных методов определения коэффициента диффузии. Поэтому для определения коэффициента диффузии Na_2PbCl_4 была использована формула

$$K = \frac{6,18 \cdot 10^{-4} \cdot (2\pi)^{1/2} \cdot D^{1/2}}{\nu^{1/2} \cdot m} \quad (7)$$

где K — константа скорости реакции (вычисленная экспериментальным путем), $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1} \cdot \text{с}^{-1/2}$; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, ν — кинематическая вязкость раствора, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и m — стехиометрический коэффициент реакции цементации (при цементации цинком он равен 1, а алюминием — $\frac{2}{3}$).

Вычисленный по этой формуле коэффициент диффузии D в слабокислом насыщенном растворе поваренной соли при 30° оказался равным $D = 3,84 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

ՔՆՈՐԻԿԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԿԱՂԱՐԻ ՑԻՆԿՈՎ ԵՎ ԱՅՈՒՄԻՆՈՎ ՆԱՏԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՈՍՅԱՆ, Ն. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Հ. Ն. ՇԱՀՐԱԶՅԱՆ,
Ա. Խ. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ ԵՎ Ս. Կ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Դուրս է բերված, որ քլորիդային լուծույթներից կապարի դուրս մղման ռեակցիան ցինկով և ալյումինով ընթանում է դիֆուզիոն մարզում: Որոշված են ռեակցիաների արագության հաստատունները և նրանց կախումը շերմաստիճանից՝

$$\lg K_{Zn} = -3 - \frac{603.55}{T}; \quad \lg K_{Al} = -2.85 - \frac{593.5}{T}$$

հաշվված են *նեապղինների փորձնական ակտիվացման էներգիաները*
 ($E_{Zn} = 2761$ կալ/մոլ \wedge $E_{Al} = 2715$ կալ/մոլ)

THE KINETICS OF LEAD PRECIPITATION WITH ZINC AND ALUMINUM FROM CHLORIDE SOLUTIONS

M. L. YEPISKOPOSIAN, N. S. SARKISSIAN, O. N. SHAKHBAZIAN,
 A. Ch. MELIKSETIAN and N. S. KARAPETIAN

It has been determined that the displacement of lead by zinc and aluminum from chloride solutions (saturated salt solutions) proceeds in a diffusion region. Reaction rate constants ($PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb$, and $3PbCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Pb$) and their dependence on temperature have been determined

$$\lg K_{Zn} = -\frac{603.55}{T}; \quad \lg K_{Al} = -2.85 - \frac{593.5}{T}$$

The experimental activation energies for both reactions have been calculated and were found to be $E_{Zn} = 2761$ cal/mole and $E_{Al} = 2715$ cal/mole correspondingly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Епископосян, Н. С. Саркисян, А. К. Захарян, Пром. Армении, № 6, 45 (1979).
2. Н. С. Саркисян, М. Л. Епископосян, Пром. Армении, № 11, 34 (1978).
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. Л. Каковский, Изв. вузов, Цветная металлургия, № 1, 34 (1966).
6. Л. М. Баутнер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, ГНТИХЛ, Л., 1955, стр. 481.
7. Ф. М. Лоскутов, Металлургия свинца, Изд. «Металлургия», М., 1965, стр. 528.
8. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, Изд. «Высшая школа», М., 1975, стр. 416.

УДК 547.1 : 541

АЛКИЛИРОВАНИЕ СН- И NH-КИСЛОТ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ

А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 VIII 1981

Применение сильноосновных агентов для металлизации (с последующим алкилированием) органических соединений позволило значительно расширить круг субстратов за счет привлечения относительно слабых органических кислот. Исследования по катализируемому ос-