

що призводить до зростання виходу SO_3 у 10^4 разів.

Внесення в зону розряду каталізатора (за умови постійного часу перебування газу в реакторі-озонаторі) привело до зростання ступеня окислення оксидів в 2–2,5 рази. Помітне зростання ступеня окислення, відсутність впливу парів води (для свіже напиленого каталізатора), явно виражений дифузійний характер процесу окислення, підтверджує переважне перетворення SO_2 за механізмом

(16)–(21). У цьому випадку частка механізму радикального перетворення SO_2 в SO_3 не перевищує 1–5%.

Розрахунок каталітичних моделей за наведеними механізмами необхідний для отримання вихідних даних для проектування газових окислювальних електроконтактних апаратів підвищеної потужності для вирішення прикладних задач низькотемпературного очищення відхідних газових потоків від оксидів азоту та сірки.

Список використаної літератури

1. Столяренко Г.С. Озонные методы снижения токсичности газов / Г.С. Столяренко // Ж.Ф.Х. — 1990. — Т. 66, № 4. — С. 889–893.
2. Столяренко Г.С. Розкладання озону у водних системах газ-рідина / Г.С. Столяренко // Експрес-новини: наука, техніка, виробництво. — УкрІНТЕІ.; Київ. — 1998. — №7–8. — С. 12–14.
3. Столяренко Г.С. Использование озона для извлечения окислов азота и серы из дымовых газов тепловой электростанции / Г.С. Столяренко, Е.И. Кагакин // Тез. доклада на Всесоюзном семинаре по химии озона. — Тбилиси. 1993. — Т. 1. — С. 129.
4. Столяренко Г.С. Интенсификация процессов озонирования при разработке системы очистки отходящих газов / Г.С. Столяренко // Материалы XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: Химические проблемы экологии. — Минск. — 1993. — Т. 3. — С. 246–248.
5. Столяренко Г.С. Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах / Г.С. Столяренко // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. — 1999. — № 1. — С. 98–105.
6. Person J.S. Removal of SO_2 and NO_x from stack gases by electron beam irradiation / Person J.S., Ham D.O. // Radiat. Phys. Chem. — 1988. — V. 31. — P. 1–8.
7. Потапкин Б.В. Эффект каталитической активности неравновесной плазмы в химических реакциях / Б.В. Потапкин, В.Д. Русанов, А.А. Фридман // ДАН СССР. — 1989. — Т. 308. — С. 897–900.
8. Баранчиков Е.И. Окисление SO_2 в воздухе под действием сильноточного пучка релятивистских электронов / Е.И. Баранчиков, Б.В. Потапкин, В.Д. Русанов, А.А. Фридман и др. // ДАН СССР. — 1990. — Т. 2396. — С. 1081–1087.
9. Ветошкин А.Г. Техника защиты окружающей среды / А.Г. Ветошкин. — Пенза: ПГТУ, 2003. — 180 с.

Поступила в редакцию 06.12.2011 г.

© Столяренко Г. С., Громико А. В., 2012

УДК 621.794.42:546.56

В.В. Даценко, Э.Б. Хоботова, В.И. Ларин, М.А. Добрян (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ МЕДИ ЦИНКОМ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

Изучены механизм и кинетика цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Рассчитаны основные кинетические параметры цементации. Установлены оптимальные параметры процесса, позволяющие интенсифицировать цементацию и провести более полное извлечение меди из раствора.

Ключевые слова: ионы меди, ионы цинка, контактное вытеснение, кинетические параметры

Вивчено механізм і кінетика цементації міді цинком із сульфатних мідно-цинкових розчинів. Розраховано основні кінетичні параметри цементації. Встановлено оптимальні пара-

метри процесу, що дозволяють інтенсифікувати цементацію і провести повніше витягання міді з розчину.

Ключові слова: іони міді, іони цинку, контактне витіснення, кінетичні параметри

На большинстве существующих в настоящее время промышленных предприятиях отработанные травильные растворы обычно сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей среды. По данным экологических служб сброс меди и цинка с отработанными травильными растворами превышает предельно допустимые санитарные нормы в 8–10 раз, а в отдельных случаях в 40–50 раз [1]. Между тем цены солей меди(II) и цинка высоки и влияют на себестоимость готовой продукции. Поэтому наиболее приемлемыми необходимо считать процессы утилизации медьсодержащих технологических растворов, позволяющих выделить катионы меди и все другие компоненты электролитов.

Разработанные и действующие в настоящее время технологические процессы регенерации травильных растворов после травления медных сплавов не являются надежными и имеют существенные недостатки.

Из литературных источников известно, что при регенерации сульфатных медно-цинковых растворов большое значение приобретают методы контактного вытеснения (цементации), которые наиболее эффективны при обработке концентрированных растворов [2]. Регенерация цементацией – наиболее простой по технологии процесс, который протекает с высокой скоростью, прост в исполнении, не требует сложного технологического оборудования. Однако, при кажущейся простоте процессы цементации являются чрезвычайно сложными, в связи с чем до настоящего времени в литературе нет их адекватного научного описания. Опубликованные кинетические модели являются одnofакторными и позволяют описы-

вать реальные многомерные процессы цементации лишь приблизительно. В работах [3–10], изложенные теоретические положения, касаются случаев «простого» цементационного процесса, а данные по многокомпонентным системам ограничены, механизм их недостаточно изучен.

Постановка задачи исследования. Цель работы заключалась в определении физико-химических закономерностей процесса восстановления меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. В связи с этим были определены задачи исследования – определение кинетических характеристик процесса цементации меди цинковой пылью из сульфатных медно-цинковых растворов и выяснение механизма процесса в зависимости от условий протекания.

Методы исследования. Контактное вытеснение меди цинковой пылью проводили в 20 мл модельных растворов при постоянной температуре и перемешивании со скоростью 250–280 об/мин. Концентрации ионов меди и цинка в модельных растворах равнялись, моль/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0,87$; $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0,82$. В качестве металлцементатора использовали порошкообразный цинк с диаметром частиц 0,063–0,2 мм. Концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн» при длине волны для цинка – 213,9 нм, для меди – 324,8 нм; щель = 0,1 нм; $J = 10$ мА.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Важным параметром контактного вытеснения металлов с позиций формальной кинетики является скорость процесса, которая определяется изменением концентрации основного вещества в растворе. На рис. 1 показано уменьшение

концентрации ионов меди Cu^{2+} в растворе во времени при разных температурах. Кинетические кривые практически сходятся в точке $\tau = 300$ с, когда концентрация ионов меди Cu^{2+} в растворе становится минимальной, что свидетельствует о высокой скорости цементации и полноте извлечения меди.

Механизм контактного вытеснения меди цинком. Как видно из рис. 1, концентрация ионов меди на кривой 2 уменьшается с течением времени быстрее, чем на кривой 3, что свидетельствует о более высокой скорости цементации меди при $T = 298$ К, чем при $T = 303$ К при одинаковом стехиометрическом количестве цинка. Это можно объяснить протеканием параллельных реакций: восстановления ионов водорода и растворенного кислорода, на протекание которых дополнительно расходуется цинк, что приводит к замедлению основного процесса восстановления меди цинком. Доказательством протекания побочных реакций служат зависимости ($C_{Cu^{2+}} - pH$) (рис. 2) и ($pH - \tau$)

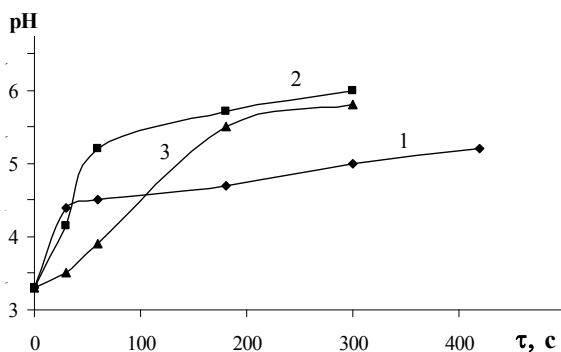


Рис. 2. Зависимости ($C_{Cu^{2+}} - pH$) при цементации меди цинком с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}}^0$ 0,87 моль/л при температурах, (T, K): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303

Изменение концентрации ионов цинка в растворе в процессе цементации приведено на рис. 4. Концентрация ионов цинка в растворе возрастает в начальный момент, а затем стабилизируется, что связано с уменьшением активности металла-

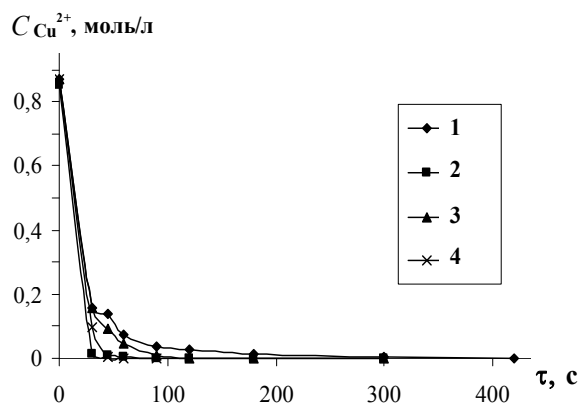


Рис. 1. Изменение концентрации ионов меди в растворе во времени при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}}^0$ 0,87 моль/л при температурах (T, K): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303; 4 – 308

(рис. 3). Обобщение экспериментальных данных рис. 2 и 3 показывает, что по мере протекания цементации pH растворов смещается в нейтральную область. Увеличение pH с 3,3 до 6 связано с выделением водорода на цинке и восстановлением цинком растворенного кислорода. При этом пузырьками газов частично блокируются катодные участки цементационных элементов.

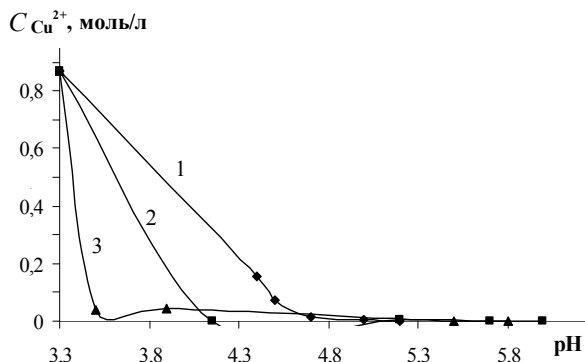


Рис. 3. Изменение pH сульфатных медно-цинковых растворов во времени с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}}^0$ 0,87 моль/л при температурах, (T, K): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303

цементатора. Подобное явление описано в работе [11]. В процессе контактного вытеснения меди порошком цинка могут образовываться так называемые «белые осадки», покрывающие тонкой пленкой поверхность

осадителя и нарушающие контакт раствора с ним.

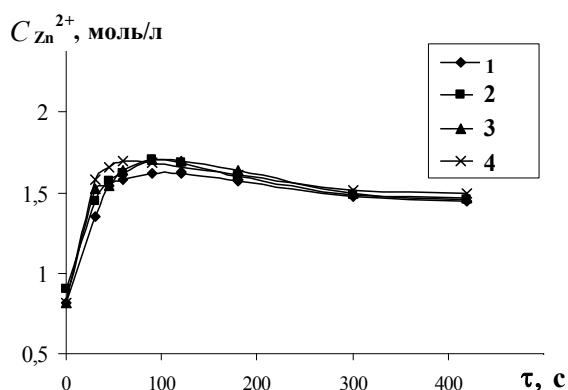


Рис. 4. Изменение концентрации ионов цинка во времени при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{Zn^{2+}}^0$ 0,82 моль/л при температурах (T , К): 1 – 293; 2 – 298; 3 – 303

Механизм контактного вытеснения меди цинком представлен на рис. 5. Сложный механизм цементации

ции меди цинком является подтверждением того, что для повышения эффективности процесса, необходима развитая катодная поверхность, способствующая удалению пузырьков газов, мешающих соприкосновению цинка с медьсодержащим раствором, а цементирующий металл – цинк должен находиться в незначительном избытке. Образование малорастворимых соединений на поверхности цинка, а также протекание параллельных катодных процессов ведут к дополнительным затратам активного металла. Уменьшение воздействия этих факторов достигается использованием цинка с хорошо развитой поверхностью ($d=0,063-0,2$ мм) при незначительном его избытке по сравнению со стехиометрическим количеством.

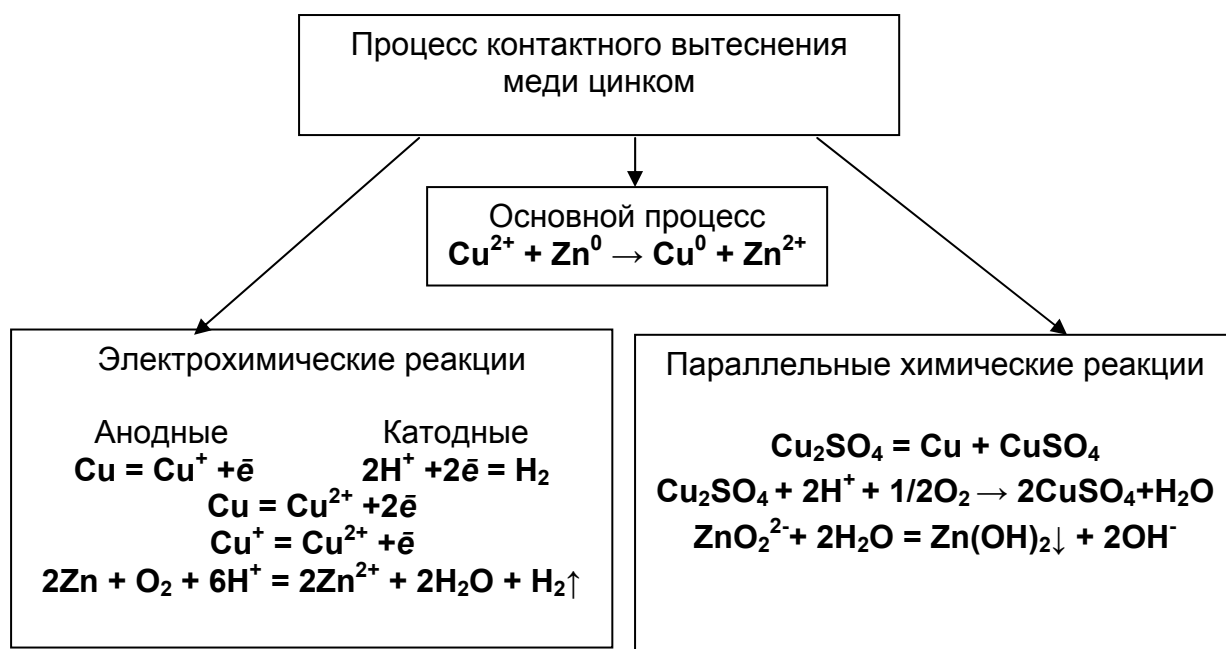


Рис. 5. Механизм контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов

Порядок процесса контактного вытеснения меди цинком. В литературе имеются работы [4-7, 12-14], подтверждающие первый порядок процесса цементации. Порядок кон-

тактного вытеснения меди цинком из сульфатных растворов определен графическим методом. Получены линейные зависимости $\ln C_0/C - \tau$ во всем исследованном временном интервале

(рис. 6), характерные для реакций первого порядка.

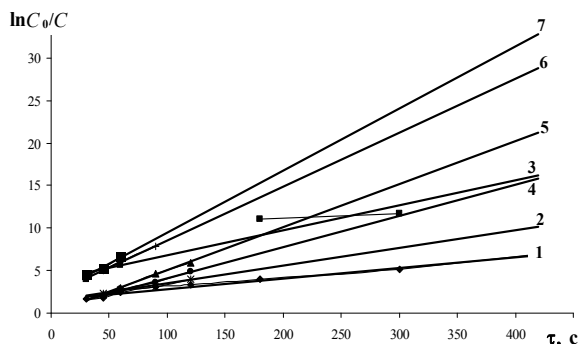


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов меди в растворе ($\ln C_0/C$) от времени (τ) при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}}^0$ 0,87 моль/л при температурах (T , К): 1 – 293; 2 – 296; 3 – 298; 4 – 300; 5 – 303; 6 – 306; 7 – 308

Лимитирующие стадии контактного вытеснения меди цинком. Температурное изменение скорости реакции определяется зависимостью константы скорости реакции от температуры согласно уравнению Аррениуса [15]

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где эмпирический коэффициент A практически не зависит от температуры.

Константы скорости цементации меди из медно-цинковых растворов цинком (табл. 1), вычисленные по тангенсу угла наклона графических зависимостей ($\ln C_0/C - \tau$) (рис. 6), использовали для графического определения эффективной энергии активации

Таблица 1. Константы скорости цементации меди цинком из сульфатных растворов в зависимости от температуры

k	$\ln k$	T , К	$1/T$, 1/К
0,0125	-4,382	293	0,00341
0,0297	-3,891	296	0,003385
0,0292	-3,534	298	0,003356
0,0367	-3,3273	300	0,00334
0,0505	-2,986	303	0,003300
0,0633	-2,778	306	0,003267
0,0703	-2,655	308	0,003247

Процесс цементации металлов определяется двумя последовательными процессами: диффузией реагирующего вещества к поверхности раздела и собственно химической реакцией. Протекание реакции в диффузионной или кинетической области зависит от нескольких факторов, среди которых основные температура и перемешивание раствора. Изменение лимитирующей стадии реакции с ростом температуры связано с различной температурной зависимостью скорости диффузии и скорости реакции. В этом случае на зависимостях ($\ln k - 1/T$) можно выделить участки с разными наклонами. При цементации меди цинком наблюдаются (рис. 7) два прямолинейных участка зависи-

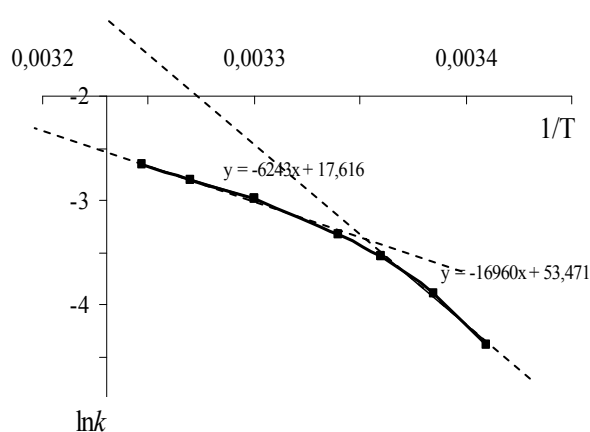


Рис. 7. Зависимость ($\ln k - 1/T$) в кинетической и диффузионной области при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}}^0$ 0,87 моль/л

мости ($\ln k - 1/T$), что свидетельствует о смене природы лимитирующей стадии процесса при повышении тем-

пературы. До температури 303 К лімітуючою стадією являється кінетическа, при $T \geq 303$ К процес переходить в область смешанного диффузионно-кінетического контролю.

$$E_{a \text{ диф.}} = -(tg\alpha \cdot 8,31) = 6243 \cdot 8,31 = 51879,33 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 51,879 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К},$$

$$E_{a \text{ кин.}} = -(tg\alpha \cdot 8,31) = 16960 \cdot 8,31 = 140937,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 140,937 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}.$$

Соотношение скоростей диффузии и химической реакции определяет контролирование процесса в целом. Протекание реакции в той или другой области основано на различной температурной зависимости скоростей диффузии и собственно реакции. В обоих случаях зависимость изменения скорости от температуры определяется общим уравнением Аррениуса. Скорости диффузии ($v_{\text{диф}}$) и химической реакции ($v_{\text{х.р.}}$), если это реакция первого порядка, определяются уравнениями [16]

Диффузионно-кінетическа область

$$k_{\text{диф.}} = 0,083e^{\frac{51,879}{RT}}$$

$$k_{\text{ср. диф.}} = 0,0813 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

Константа скорости процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов связана с истинной константой химической реакции на поверхности и константой скорости диффузии соотношением [16]

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{диф.}}} + \frac{1}{k_{\text{кинет.}}}$$

Для рассматриваемого процесса контактного вытеснения меди из сульфатных растворов

$$k = 0,072 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Скорость процесса контактного вытеснения металлов зависит от концентрации ионов в объеме раствора и на поверхности раздела фаз, и определяется уравнением [25]

$$C^{\text{п}} = \frac{k_{\text{диф.}}}{k_{\text{кин.}}} \cdot C^{\text{в}} = 0,128 C^{\text{в}},$$

Энергии активации для диффузионно-кінетической $E_{a \text{ диф.}}$ и кінетической $E_{a \text{ кин.}}$ областей согласно графической зависимости (рис. 7) равны

$$v_{\text{диф}} = k_{\text{диф}}(C^{\text{в}} - C^{\text{п}}),$$

$$v_{\text{х.р.}} = k_{\text{кин}} C^{\text{п}}$$

где $k_{\text{диф.}}$ – константа скорости диффузии; $k_{\text{кин.}}$ – константа скорости реакции; $C^{\text{в}}$ – концентрация вещества в объеме раствора; $C^{\text{п}}$ – концентрация вещества на поверхности твердой фазы.

Константы скорости диффузии и химической реакции рассчитаны по уравнению Аррениуса с предварительным определением величин коэффициента A графически по рис. 7.

Кінетическа область

$$k_{\text{кин.}} = 0,67e^{\frac{140,937}{RT}}$$

$$k_{\text{ср. кин.}} = 0,6335 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$$

исходя из которого, можно рассчитать концентрацию вещества на поверхности раздела фаз. $C^{\text{в}}$ превосходит концентрацию ионов меди на поверхности, что свидетельствует о существенной роли диффузии в процессе цементации. Общая скорость процесса определяется доставкой ионов менее активного металла к поверхности цинка.

Общая скорость контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов может быть представлена уравнением

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{в}} = 0,072 C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{в}}.$$

Выводы. Определен механизм контактного вытеснения меди цинком из сульфатных растворов, включающий основную и параллельные реакции: восстановление ионов водорода и растворенного кислорода, образо-

вание цинкатионов, тормозящие основной процесс. Доказан первый порядок процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Установлено изменение природы лимитирующей стадии цементации меди цинком с повышением температуры. Показан переход из кинетической в диффузионно-кинетическую область контроля

процесса. Рассчитана константа скорости процесса контактного вытеснения и выведено уравнение общей скорости процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Показано, что целесообразно поддержание $T = 298$ К при вытеснении меди цинком из сульфатных растворов.

Список использованной литературы

1. Гарбер М.И. Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий / М.И. Гарбер. — М.: Машиностроение, 1988. — С. 58.
2. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. — К.: Техника, 1989. — С. 199.
3. Запольский А.Н. Очистка сточных вод гальванических покрытий / А.Н. Запольский. — К.: Техника, 1975. — С. 290.
4. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.И. Алкацев. — М.: Металлургия, 1981. — С. 116.
5. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Беляевская. — М.: Металлургия, 1975. — С. 504.
6. Рашевская И.В. Разработка комплексной технологии обработки и утилизации осадков сточных вод гальванических производств: автореф. дис. на присвоение ученой степени канд. техн. наук / И.В. Рашевская. — Пенза, 2006. — 17с.
7. Мамяченков С.В. Исследование гидрометаллургических процессов в многокомпонентных системах производства вторичных цветных металлов: автореф. дис. на присвоение ученой степени доктора техн. наук / С.В. Мамяченков. — Екатеринбург, 2008. — 20с.
8. Задиранов А.Н. Исследование, разработка и внедрение технологий переработки никелевых и медных техногенных отходов с получением готовой металлопродукции: автореф. дис. на присвоение ученой степени д-ра. техн. наук. / А.Н. Задиранов. — М., 2004. — 20 с.
9. Пашаян А.А., Роева Н.Н. // Пятая международная научная конференция студентов, магистратов и аспирантов «Современные проблемы экологии и геотехнологии». Житомир, ЖГТУ, 2008. — С. 18–19.
10. Пашаян А.А., Роева Н.Н. // Вестник Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ), 2008. — Т. 13, № 2. — С. 20–25.
- 11.20. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов /Пер. с англ. Маслова С.А. — М.: Металлургия, 1985. — 403 с.
12. Епископосян М.Л., Каковский И.А. // Цветные металлы. — 1965. — Т. 38, № 10. — С. 15–19.
13. Епископосян М.Л., Каковский И.А. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1966. — Т. 9, № 1. — С. 34–40.
14. Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень. — М.: МГУ, 2005. — № 5. — С. 302–311.
15. Ершов Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов/ Под ред. Ю.А. Ершова / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд. — М.: Высш. шк., 2002. — 560 с.
16. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. — М.: Химия, 1974. — 592 с.

Поступила в редакцию 02.11.2011 г.

© Даценко В.В., Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добрян М.А., 2012