

відновлення. Встановлено утворення стійких металокомплексів вигляду $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$.

SUMMARY. On the basis of the analysis results of the ab initio quantum chemical calculations of the mechanism cation-anionic co-operation is studied in the by volume phase of the niobium-containing melts. Found out specificity of the cation-anionic co-operations of the anion NbF_7^{2-} with cations of the melts, which proves that out-sphere cationization of the anion NbF_7^{2-} stimulates additionally by realization of the donor-type properties by central atom of anion (atom of Nb), and the main "loading" in this process is assumed by the *d*-orbitals of the atom Nb, converting him along with cations, in a probability center "electronic attack" in the further reactions of electroreduction. Formation of steady is set metallo-complexes kind $\{M^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(m-2)+}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов С.А., Морачевский А.Г., Стангрит П.Т. // Электрохимия. -1982. -**18**, № 11. -С. 1522—1526.
2. Кузнецов С.А., Глаголевская А.И. Гриневиц В.В., Стангрит П.Т. // Электрохимия. -1992. -**28**, № 9. -С. 1344—1351.
3. Soloviev V.V., Chernenko L.A., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // Z. Naturforsch. -2010. -№ 65a. -P. 245—250.
4. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A., Kremenetskaya O.V. et al. // Ibid. -2010. -№ 65a. -P. 1020—1026.
5. Шаповал В.И. // Успехи химии. -2001. -№ 2. -С. 182—199.
6. Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Соловьев В.В. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 5. -С. 494—497.
7. Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Соловьев В.В. // Там же. -1984. -**50**, № 10. -С. 1066—1071.
8. Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Соловьев В.В., Шевчук В.Г. // Там же. -1984. -**50**, № 11. -С. 1184—1188.
9. Циклаури О.Г., Соловьев В.В., Шаповал В.И., Абрамов А.Ю. // Там же. -1990. -**56**, № 11. -С. 1123—1129.
10. Соловьев В.В., Циклаури О.Г., Шаповал В.И., Давиденко Л.П. // Там же. -1992. -**58**, № 1. -С. 7—12.
11. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Там же. -2005. -**71**, № 4. -С. 91—95.
12. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. -2008. -Вип.401. -С. 146—148.
13. Соловьев В.В., Бут Е.Ф. // Вісн. націон. техн. ун-ту "ХПІ". -2008. -Вип. 304. -С. 135—139.
14. Volkov S.V., Novoselova I.A., Solovjov V.V., Chernenko L.A. // Book of abstr. list and exhibitions. Europeans Conf. on combinatorial catalysis research and high-throughput technologies. -2009. -P. 3.
15. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Лавриненко-Омецинская Е.Д., Кушков Х.Б. // Укр. хим. журн. -1984. -**50**, № 9. -С. 917—921.
16. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
17. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -№ 14. -P. 1347.
18. <http://www.chemcraftprog.com/2011/Zhurko.htm>
19. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. -Л.: Химия, 1971.

Полтавский национальный технический университет им. Юрия Кондратюка

Поступила 25.11.2011

УДК 621.794.42:546.56

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

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ 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.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время одной из острых экологических проблем является нарастающее количество отработанных гальванических растворов и невостребованных гальвани-

ческих шламов, содержащих соединения металлов. При травлении изделий из медных сплавов в травильном растворе накапливаются соли металлов, входящих в состав оксидной пленки, об-

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

разующейся при нагреве в процессах горячей обработки и отжига. При травлении латуни это в основном соли меди и цинка. На практике отработанные травильные растворы сбрасываются в промышленную канализацию, что приводит к потере большого количества цветных металлов и загрязнению окружающей среды.

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 [1—7]. Регенерация цементацией — наиболее простой по технологии процесс, протекающий с высокой скоростью, простой в исполнении, не требующий сложного технологического оборудования. Однако при кажущейся простоте процессы цементации являются чрезвычайно сложными, в связи с чем в литературе нет их адекватного научного описания. Опубликованные кинетические модели однофакторны и позволяют описывать реальные многомерные процессы цементации лишь приблизительно. Изложенные в работах [8—15] теоретические положения касаются случаев “простого” цементационного процесса, а данные по многокомпонентным системам ограничены, механизм их недостаточно изучен.

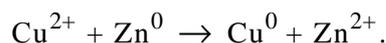
Цель работы — установление физико-химических закономерностей процесса восстановления меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов. Задачи — определение кинетических характеристик процесса цементации меди цинковой пылью из сульфатных медно-цин-

ковых растворов и выяснение механизма процесса в зависимости от условий протекания.

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: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.87$; $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.82$. Определяли концентрации ионов Cu(II) и Zn(II) 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.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Скорость контактного вытеснения меди цинком. Для меди был выбран цинк, ионы которого присутствовали в растворе. Цинк является электроотрицательным металлом со стандартным окислительно-восстановительным потенциалом $E^0 = -0.763$ В [16], таким образом, он проявляет высокие восстановительные свойства.

Общая концентрация добавляемого в раствор металла-цементатора — цинка — рассчитывалась согласно уравнению:



Учитывая, что цементация является гетерогенным процессом, протекающим на поверхности раздела жидкой и твердой фаз, а интенсификация осаждения меди зависит от развитости поверхности металла-цементатора, при определении оптимального соотношения количеств добавляемого цинка на стадии цементации были выбраны два вида цинковой пыли: с диаметром частиц (d) 0.063—0.2 мм и 0.25—0.5 мм. Результаты предварительного эксперимента

представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, более полное вытеснение меди из раствора наблюдается при следующих условиях:

– использовании цинка с $d_{\text{Zn}} = 0.25\text{--}0.5$ мм при соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1:1.08$ (по сравнению со стехиометрическим количеством) в течение 1–2 ч;

– использовании цинка с $d_{\text{Zn}} = 0.063\text{--}0.2$ мм при $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1:1.36$ в течение 15 мин.

Представленные данные показали, что применение дисперс-

Т а б л и ц а 1

Основные характеристики процесса цементации меди в зависимости от размера частиц металла-цементатора — цинка

$d_{\text{Zn}} = 0.063\text{--}0.2$ мм * ($\tau = 15$ мин)			$d_{\text{Zn}} = 0.25\text{--}0.5$ мм ** ($\tau = 1\text{--}2$ ч)		
Соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0$	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ ***	$C_{\text{Zn}^{2+}}$ ***	Соотношение $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0$	$C_{\text{Cu}^{2+}}$ ***	$C_{\text{Zn}^{2+}}$ ***
1:1.34	$3.4 \cdot 10^{-5}$	1.47	1:1.07	0.016	2.03
1:1.36	$7.5 \cdot 10^{-6}$	1.47	1:1.08	$9.3 \cdot 10^{-5}$	2.32
1:1.36	$6.1 \cdot 10^{-7}$	1.47	1:1.09	$1.4 \cdot 10^{-4}$	2.03

* Цементация модельного раствора с концентрацией ионов, моль/л: $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.87$, $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 0.82$; ** $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.67$, $C_{\text{Zn}^{2+}}^0 = 1.58$; *** концентрации ионов металлов в фильтрате после цементации, моль/л.

ного металла-цементатора увеличивает его расход, однако значительно сокращает время цементации. Это имеет немаловажное значение при проведении технологического процесса цементации. Для определения кинетических параметров контактного вытеснения меди из сульфатных медно-цинковых растворов выбран порошкообразный цинк с диаметром частиц 0.063—0.2 мм и соотношением $Cu^{2+}:Zn^0 = 1:1.36$.

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 температуре 298 К, чем при 303 К при одинаковом стехиометрическом количестве цинка. Это можно объяснить протеканием параллельных реакций: восстановления ионов водорода и растворенного кислорода, на которые дополнительно расходуется цинк, что приводит к замедлению основного процесса восстановления

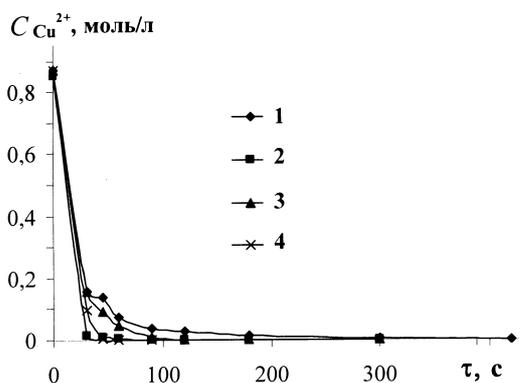


Рис. 1. Изменение концентрации ионов меди в растворе во времени при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303; 4 — 308 К.

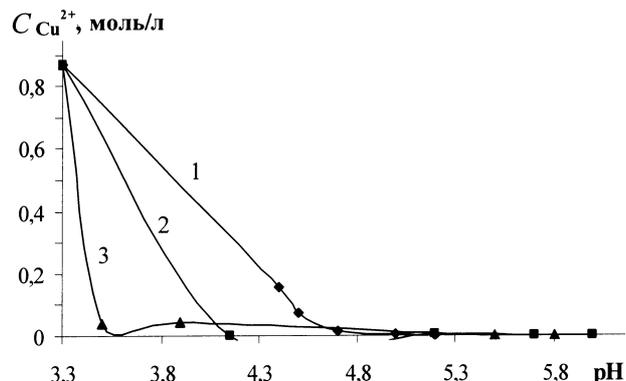


Рис. 2. Зависимости $C_{Cu^{2+}}$ —pH при цементации меди цинком с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303 К.

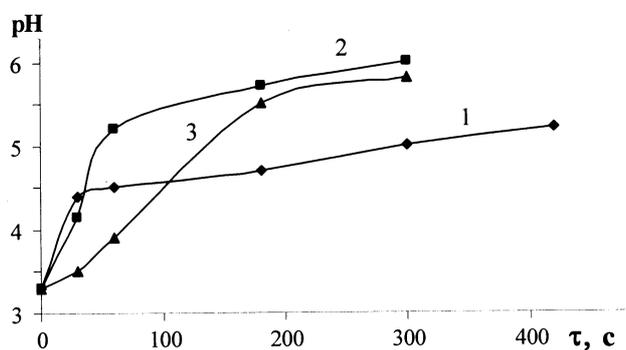


Рис. 3. Изменение pH сульфатных медно-цинковых растворов во времени с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303 К.

меди цинком. Доказательством существования побочных реакций служат зависимости $C_{Cu^{2+}}$ —pH (рис. 2) и pH— τ (рис. 3). Обобщение экспериментальных данных рис. 2 и 3 показывает, что по мере 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.

Изменение концентрации ионов цинка в растворе в процессе цементации приведено на рис. 4. Она возрастает в начальный момент, а затем стабилизируется, что связано с уменьшением активности металла-цементатора. Подобное явление описано в работе [17].

В процессе контактного вытеснения меди

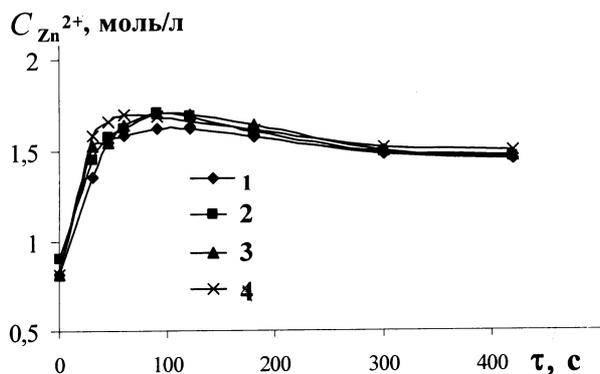
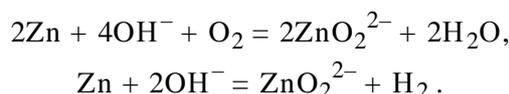
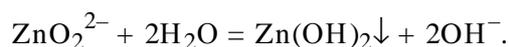


Рис. 4. Изменение концентрации ионов цинка во времени при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{Zn^{2+}} = 0.82$ моль/л при температурах: 1 — 293; 2 — 298; 3 — 303; 4 — 308 К.

порошком цинка могут образовываться так называемые белые осадки, покрывающие тонкой пленкой поверхность осадителя и нарушающие контакт раствора с ним. В этом случае в растворе протекают следующие реакции с образованием цинкат-ионов:

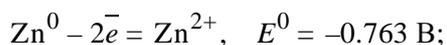


Цинкат-ион гидролизуеться с образованием нерастворимого в воде белого осадка — гидроксида цинка:

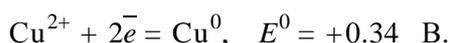


Благоприятными условиями для протекания гидролиза ионов цинка и образования его гидроксида является отсутствие в растворе достаточного количества свободной серной кислоты [18, 19]. В рассматриваемом случае можно предположить образование гидросоли цинка $(ZnOH)_2SO_4$.

Таким образом, механизм восстановления меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов можно представить следующей совокупностью реакций. Цинк окисляется на микроанодных участках поверхности цинкового порошка [16]:

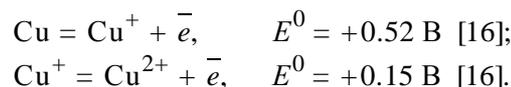


ионы меди восстанавливаются на микрокатодных его участках:



Разность величины стандартных потенциалов этих процессов $\Delta E^0 = 1.1026$ В относительно велика, поэтому термодинамически возможно полное осаждение меди цинком из сульфатных растворов.

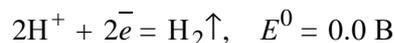
Однако в состоянии кинетического равновесия возможны параллельные реакции [20]:



Скорость и предел растворения меди определяются установившимся равновесным потенциалом. Ионы Cu^+ в сульфатных растворах неустойчивы и самопроизвольно переходят в ионы Cu^{2+} с образованием медного порошка согласно реакции диспропорционирования:



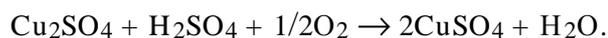
Одновременно с процессом восстановления ионов меди на катодных участках цинка наблюдаются побочные процессы — восстановление ионов водорода [16]:



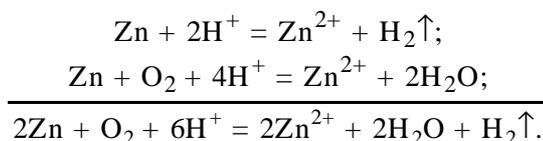
и восстановление растворенного кислорода [16]:



В работах [19, 20] отмечено, что окисление ионов Cu^+ в кислых растворах происходит преимущественно растворенным кислородом:



Процесс окисления цинка при цементации меди в сульфатных растворах можно представить следующими реакциями:



Механизм контактного вытеснения меди цинком показан на рис. 5. Сложный механизм цементации меди цинком является подтверждением тому, 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 малораствори-

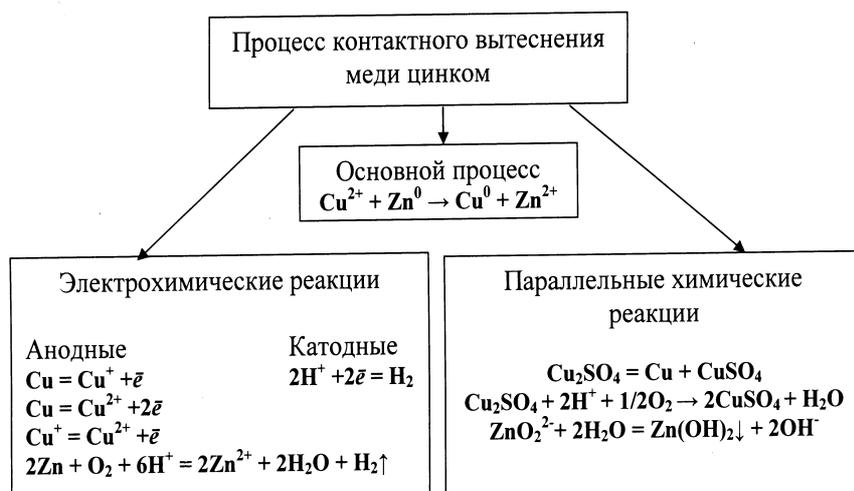


Рис. 5. Механизм контактного вытеснения меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов.

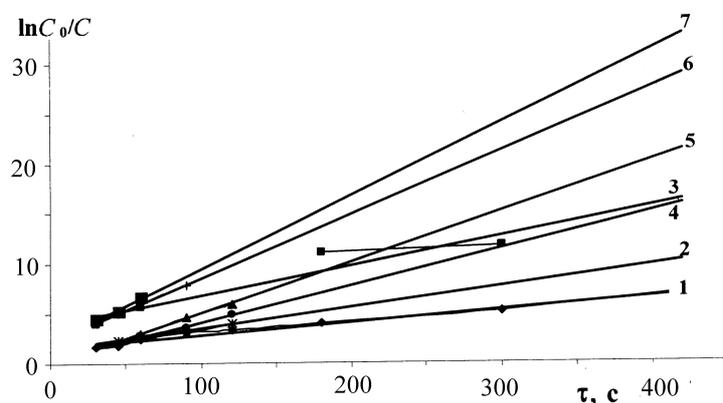


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов меди в растворе ($\ln C_0/C$) от времени (τ) при цементации меди цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{Cu^{2+}} = 0.87$ моль/л при температуре: 1 — 293; 2 — 296; 3 — 298; 4 — 300; 5 — 303; 6 — 306; 7 — 308 К.

мых 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 ($d = 0.063\text{—}0.2$ мм) при незначительном его избытке по сравнению со стехиометрическим количеством.

Порядок процесса контактного вытеснения меди цинком. В работах [9—13, 18—20] подтверждается первый порядок процесса цементации. Порядок контактного вытеснения меди цинком из сульфатных растворов определен графичес-

ким методом. Получены линейные зависимости $\ln C_0/C - t$ во всем исследованном временном интервале (рис. 6), характерные для реакций первого порядка.

Лимитирующие стадии контактного вытеснения меди цинком. Изменение скорости реакции определяется зависимостью константы скорости реакции от температуры согласно уравнению Аррениуса [21]:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

где эмпирический коэффициент A практически не зависит от температуры.

Константы скорости цементации меди из медно-цинковых растворов цинком (табл. 2), вычисленные по тангенсу угла наклона графических зависимостей ($\ln C_0/C - \tau$) (рис. 6), использовали для графического определения эффективной энергии активации.

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 раз-

Т а б л и ц а 2

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

k	$-\ln k$	T, K	$1/T, K^{-1}$
0.0125	4.382	293	0.003410
0.0297	3.891	296	0.003385
0.0292	3.534	298	0.003356
0.0367	3.3273	300	0.003340
0.0505	2.986	303	0.003300
0.0633	2.778	306	0.003267
0.0703	2.655	308	0.003247

личной 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 зависимостей ($\ln k - 1/T$), что свидетельствует о смене природы лимитирующей стадии процесса при повышении температуры. До температуры 303 К лимитирующей стадией является кинетическая, при $T \geq 303$ К процесс переходит в область смешанного диффузионно-кинетического контроля.

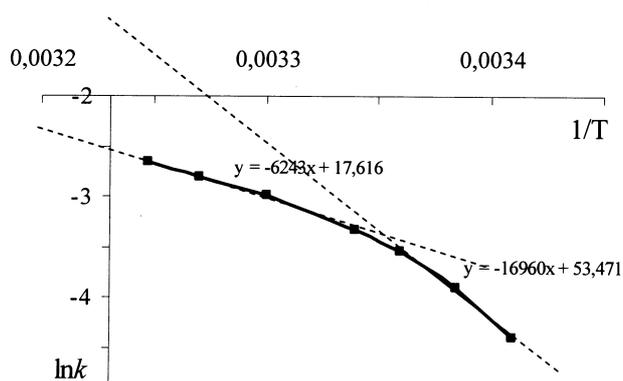


Рис. 7. Зависимость $\ln k - 1/T$ в кинетической и диффузионной области при цементации цинковой пылью с начальной концентрацией $C_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.87$ моль/л.

Согласно графической зависимости (рис. 7) величину энергии активации для диффузионно-кинетической и кинетической областей ($E_{a_{\text{диф}}}$ и $E_{a_{\text{кин}}}$) можно рассчитать следующим образом:

$$E_{a_{\text{диф}}} = -(\text{tg}\alpha \cdot 8.31) = 6243 \cdot 8.31 = 51879.33 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 51.879 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К};$$

$$E_{a_{\text{кин}}} = -(\text{tg}\beta \cdot 8.31) = 16960 \cdot 8.31 = 140937.6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = 140.937 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}.$$

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 ($v_{x,p}$), если это реакция первого порядка, определяются следую-

щими уравнениями [22]:

$$v_{\text{диф}} + k_{\text{диф}}(C^V - C^{\text{II}}), \quad v_{x,p} = k_{\text{кин}} \cdot C^{\text{II}},$$

где $k_{\text{диф}}$ — константа скорости диффузии; $k_{\text{кин}}$ — константа скорости реакции; C^V — концентрация вещества в объеме раствора; C^{II} — 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.

Для диффузионно-кинетической области:

$$k_{\text{диф}} = 0.083 e^{-51.879/RT}, \quad k_{\text{ср.диф}} = 0.0813 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Для кинетической области:

$$k_{\text{кин}} = 0.67 e^{-140.937/RT}, \quad k_{\text{ср.кин}} = 0.6335 \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Константа скорости процесса цементации меди цинком из сульфатных медно-цинковых растворов связана с истинной константой химической реакции на поверхности и константой скорости диффузии соотношением [22]:

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

Для рассматриваемого процесса контактного вытеснения меди из сульфатных растворов $k = 0.072$ моль/л·с.

Скорость процесса контактного вытеснения металлов зависит от концентрации ионов в объеме раствора и на поверхности раздела фаз и определяется уравнением [22]:

$$C^{\text{II}} = \frac{k_{\text{диф}}}{k_{\text{кин}}} \cdot C^V = 0.128 C^V,$$

исходя из которого можно рассчитать концентрацию вещества на поверхности раздела фаз. C^V 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:

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^V + 0.072 C_{\text{Cu}^{2+}}^V.$$

Равновесие процесса контактного вытеснения меди цинком. Теоретически процесс цемен-

тации меди цинком протекает до некоторой предельной концентрации ионов меди в растворе, при которой потенциал меди снижается до величины цинкового электрода, то есть до состояния равновесия системы. Концентрация ионов меди и цинка в растворе в состоянии равновесия может быть рассчитана по формуле Нернста [23]:

$$E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \lg C_{\text{Me}^{2+}},$$

где E^0 — стандартный электродный потенциал; $C_{\text{Me}^{2+}}$ — равновесная концентрация ионов меди или цинка; R — газовая постоянная; F — число Фарадея; z — число электронов, участвующих в реакции.

Если в состоянии равновесия системы $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, то $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{zF} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{zF} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$.

Решение данного уравнения для 25 °С дает следующее выражение:

$$-0.763 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Zn}^{2+}} = 0.34 + \frac{0.059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$$

или

$$\frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Zn}^{2+}}} = 10^{-37.3898} = 4.08 \cdot 10^{-38}.$$

В состоянии равновесия концентрация ионов меди в растворе равна $C_{\text{Cu}^{2+}} = 4.08 \cdot 10^{-38} \cdot C_{\text{Zn}^{2+}}$. Таким образом, контактное вытеснение меди цинком из сульфатных растворов идет до конца.

На основе расчета константы равновесия процесса контактного вытеснения меди по уравнению $K = C_{\text{Zn}^{2+}} / C_{\text{Cu}^{2+}}$ определена величина изменения изобарно-изотермического потенциала процесса:

$$\lg K = -\frac{\delta G}{2.3RT}$$

или $\Delta G = -2.3RT \lg K$, Дж/моль.

Результаты расчетов приведены в табл. 3. Наибольшее смещение равновесия в направлении контактного выделения меди зарегистрировано при увеличении температуры с 293 до 298 К. Поэтому на практике рекомендовано поддерживать температуру 298 К, что позволит более полно извлечь медь из сульфатного раствора.

ВЫВОДЫ. Определен механизм контактно-

Т а б л и ц а 3

Константа равновесия и изменение изобарно-изотермического потенциала контактного вытеснения меди цинком в зависимости от температуры

T , К	K	$-\Delta G$, кДж/моль
293	270.916	13.624
298	861.047	19.624
303	866.065	19.971
308	876.820	20.337

го вытеснения меди цинком из сульфатных растворов, включающий основную и параллельные реакции: восстановление ионов водорода и растворенного кислорода, образование цинкат-ионов, тормозящих основной процесс. Найдено, что повышение эффективности цементации меди из сульфатных растворов достигается при использовании в качестве цементатора цинковой пыли с диаметром частиц 0.063—0.2 мм и соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{Zn}^0 = 1:1.36$. 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 при вытеснении меди цинком из сульфатных растворов целесообразно поддержание температуры, равной 298 К.

РЕЗЮМЕ. Вивчено механізм і кінетику цементації міді цинком із сульфатних мідно-цинкових розчинів. Розраховано основні кінетичні параметри цементації. Встановлено оптимальні параметри процесу, що дозволяють інтенсифікувати цементацію і провести повніше витягання міді з розчину.

SUMMARY. The mechanism and kinetics of cementation of copper by zinc from sulfate copper-zinc solutions were studied. The main kinetic parameters of cementation were calculated. The optimal parameters of process which allow intensifying the cementation and carrying out the more complete copper removal from solution were determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Смирнов А.Д.* Методы физико-химической очистки воды. Очистка природных и сточных вод: Обзорная информация. -М.: ВИТИЦ, 1985. -Вып. 18. -С. 112.
2. *Наумов В.И., Галкин А.Л., Сазонтьева Т.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. -2009. -№ 3. -С. 36—40.
3. *Кругликов С.С., Тураев Д.Ю., Бузикова А.М.* // Там же. -2009. -№ 1. -С. 40—48.
4. *Набойченко С.С., Смирнов В.И.* Гидрометаллургия меди. -М.: Metallurgy, 1974. -С. 271.
5. *Ильин В.И.* // Известия вузов. Цвет. металлургия. -2002. -№ 6. -С. 4—7.
6. *Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение* / Под ред. Дж.К.Кушни. Пер с англ. -М.: Metallurgy, 1987.
7. *Запольский А.К., Образцов В.В.* Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. -Киев: Техника, 1989. -С. 199.
8. *Запольский А.Н.* Очистка сточных вод гальванических покрытий. -Киев: Техника, 1975. -С. 290.
9. *Алкацев М.И.* Процессы цементации в цветной металлургии. -М.: Metallurgy, 1981. -С. 116.
10. *Зеликман А.Н., Вольдман Г.М., Беляевская Л.В.* Теория гидрометаллургических процессов. -М.: Metallurgy, 1975. -С. 504.
11. *Рашиевская И.В.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Пенза, 2006.
12. *Мамяченков С.В.* Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Екатеринбург, 2008.
13. *Задиранов А.Н.* Автореф. дис. ... докт. техн. наук. -Москва, 2004.
14. *Пашаян А.А., Роева Н.Н.* // Пятая международ. науч. конф. студентов, магистратов и аспирантов "Современные проблемы экологии и геотехнологии". -Житомир, Житомир. гос. техн. ун-т, 2008. -С. 18—19.
15. *Пашаян А.А., Роева Н.Н.* // Вестн. Международ. академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). -2008. -13, № 2. -С. 20—25.
16. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М.Сухотина. -Л.: Химия, 1981.
17. *Ситтиг М.* Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов / Пер. с англ. С.А.Маслова. -М.: Metallurgy, 1985.
18. *Епископосян М.Л., Каковский И.А.* // Цвет. металлы. -1965. -38, № 10. -С. 15—19.
19. *Епископосян М.Л., Каковский И.А.* // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -1966. -9, № 1. -С. 34—40.
20. *Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. -М.: МГГУ, 2005. -№ 5. -С. 302—311.
21. *Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А.Ершова. -М.: Высш. шк., 2002.
22. *Панченков Г.М., Лебедев В.П.* Химическая кинетика и катализ. -М.: Химия, 1974.
23. *Справочник химика.* -М.;Л.: Химия, 1964. -Т. III.

Харьковский национальный
автомобильно-дорожный университет

Поступила 28.09.2011

УДК 628.543:541.128:3.183

С.С.Ставицкая

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Обобщены результаты исследований, посвященных выяснению возможности применения каталитического действия исходных и модифицированных разными способами активных углей для удаления из водных растворов, природных и сточных вод различных органических (фенолов, красителей, пестицидов и др.) и неорганических (H_2S) загрязнений методом их окислительно-деструктивной очистки. Найдено, что каталитическая деструкция значительно интенсифицируется в присутствии как обычных активных углей, так и, особенно, углей со специально введенными каталитическими добавками, а на степень деструкции сильное влияние оказывает количество и природа модифицирующей добавки, а также способы связи ее с углеродной поверхностью.

ВВЕДЕНИЕ. Давно и широко применяемые в практике очистки природных и сточных вод

(СВ) угольно-сорбционные методы [1—3] могут быть значительно интенсифицированы, если в

© С.С.Ставицкая, 2012