

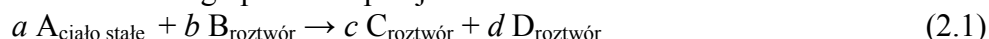
## ĆWICZENIE 2

### Kinetyka reakcji w układzie: faza stała – faza ciekła. Faza stała występuje w postaci ziaren o kształcie zbliżonym do kulistego.

#### WPROWADZENIE

Większość reakcji chemicznych zachodzących podczas procesów hydrometalurgicznych wykazuje charakter heterogeniczny. Biegają one zwykle na granicy faz: ciało stałe – ciecz. Jako przykłady można wymienić: ługowanie rud, koncentratów i surowców odpadowych, trawienie metali i stopów, cementacja metali.

Rozpatrzmy prosty przykład reakcji heterogenicznej, w której powstają produkty rozpuszczalne. Schemat takiego procesu opisuje równanie:



Warunkiem przebiegu reakcji (2.1) jest dostarczenie reagentów do powierzchni fazy stałej. W związku z tym o szybkości procesu będą decydować przede wszystkim czynniki regulujące szybkość transportu masy pomiędzy rozpuszczaną fazą a roztworem. Do najważniejszych z nich należą:

- szybkość transportu substratów do powierzchni reakcji;
- szybkość transportu produktów rozpuszczonych w głąb roztworu;
- wielkość powierzchni fazy stałej.

O całkowitej szybkości reakcji decyduje etap najwolniejszy. Jeżeli najwolniejszym etapem reakcji jest transport reagentów do granicy faz, wówczas proces zachodzi w *obszarze dyfuzyjnym*. W tych warunkach obserwuje się wyraźną zależność szybkości reakcji od sposobu i intensywności mieszania roztworu. Zwiększanie intensywności przepływu roztworu powoduje zmniejszanie grubości warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni fazy stałej, co prowadzi do zwiększenia szybkości transportu reagentów i wzrostu szybkości reakcji.

Jeśli szybkość ługowania nie zależy od szybkości mieszania, wówczas etapem powolnym procesu jest reakcja chemiczna biegnąca na powierzchni ciała stałego, a reakcja biegnie w *obszarze kinetycznym*. W takich warunkach wzrost szybkości reakcji osiąga się zwykle przez wzrost temperatury.

W układach heterogenicznych szybkość reakcji zależy w znacznym stopniu od *wielkości powierzchni międzyfazowej*. Jeśli etap dyfuzji nie hamuje reakcji, wówczas szybkość procesu jest proporcjonalna do wielkości powierzchni rozdziału faz. Jeśli faza stała występuje w postaci płytki lub dysku, wówczas jej powierzchnia nie ulega zmianie w czasie reakcji, a szybkość procesu będzie stała. Podczas reakcji z udziałem próbek kulistych lub cylindrycznych następuje natomiast zmiana pola powierzchni międzyfazowej, co prowadzi w konsekwencji do zmian szybkości procesu.

Kształt próbki fazy stałej reagującej z fazą ciekłą decyduje o postaci równania kinetycznego opisującego badany proces. Rozpatrzmy reakcję heterogeniczną (2.1), w której faza stała A występuje w postaci *ziaren kulistych*. W tych warunkach w miarę upływu czasu powierzchnia reakcji stopniowo maleje. Zakładamy ponadto, że jest to reakcja pierwszego rzędu. Szybkość takiego procesu opisuje wówczas równanie:

$$-\frac{dm_A}{dt} = k \cdot S \cdot c_B \quad (2.2)$$

gdzie:  $m_A$  – masa substancji A w chwili  $t$

$k$  – stała szybkości reakcji

$S$  – pole powierzchni fazy stałej A

$c_B$  – stężenie składnika B w roztworze

Pole powierzchni fazy stałej  $S$  określone jest równaniem opisującym pole powierzchni kuli o promieniu  $r$ :

$$S = 4\pi r^2 \quad (2.3)$$

natomiast masa próbki  $m_A$  określona jest wzorem:

$$m_A = V \cdot \rho = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \rho \quad (2.4)$$

gdzie:  $V$  – objętość roztwarzanej próbki (objętość kuli)

$\rho$  – gęstość fazy stałej

Z równania (2.4) wynika, że promień kulistego ziarna wynosi:

$$r = \left(\frac{3m_A}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

Zatem:

$$S = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{2}{3}} m_A^{\frac{2}{3}} \quad (2.6)$$

Podstawiając powyższą zależność do równania kinetycznego (2.2) uzyskuje się:

$$-\frac{dm_A}{dt} = k \cdot 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{2}{3}} m_A^{\frac{2}{3}} \cdot c_B = k' \cdot m_A^{\frac{2}{3}} \quad (2.7)$$

Równanie (2.7) jest słuszne przy założeniu, że stężenie substratu B ( $c_B$ ) w roztworze nie ulega zmianom. Całkowanie równania (2.7):

$$-\int_{m_{A,o}}^{m_A} \frac{dm_A}{m_A^{\frac{2}{3}}} = k' \int_0^t dt \quad (2.8)$$

$$3\left(m_{A,o}^{\frac{1}{3}} - m_A^{\frac{1}{3}}\right) = k' \cdot t \quad (2.9)$$

prowadzi do uzyskania zależności masy roztwarzanej próbki od czasu trwania procesu:

$$m_A^{\frac{1}{3}} = m_{A,o}^{\frac{1}{3}} - \frac{k'}{3} t \quad (2.10)$$

gdzie:  $m_{A,o}$  – masa początkowa fazy stałej (dla  $t = 0$ )

W przypadku roztwarzania ziaren kulistych w roztworze o stałym stężeniu czynnika ługującego otrzymuje się prostoliniową zależność  $m^{\frac{1}{3}} = f(t)$  przedstawioną schematycznie na rys.2.1a.

Równanie kinetyczne można wyrazić także poprzez stopień wylugowania  $\alpha$  (stopień przereagowania; ułamek przereagowanej fazy stałej). Jest on zdefiniowany jako:

$$\alpha = \frac{m_{A,o} - m_A}{m_{A,o}} \quad (2.11)$$

W przypadku powierzchni kulistej:

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi \cdot r_o^3 - \frac{4}{3}\pi \cdot r^3}{\frac{4}{3}\pi \cdot r_o^3} = 1 - \left(\frac{r}{r_o}\right)^3 \quad (2.12)$$

stąd:

$$r = r_o (1 - \alpha)^{1/3} \quad (2.13)$$

gdzie:  $r_o$  – promień kulistego ziarna w chwili początkowej ( $t = 0$ )

Różniczkując równanie (2.12) względem czasu otrzymuje się wyrażenie na szybkość reakcji wyrażoną poprzez zmianę stopnia przereagowania w zależności od zmiany promienia kulistego ziarna:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3r^2}{r_o^3} \frac{dr}{dt} \quad (2.14)$$

Różniczkując równanie (2.4) względem czasu:

$$\frac{dm_A}{dt} = 4\pi \cdot r^2 \rho \frac{dr}{dt} \quad (2.15)$$

i uwzględniając zależności (2.5) i (2.7) otrzymuje się:

$$-4\pi \cdot r^2 \rho \frac{dr}{dt} = k \cdot 4\pi \cdot r^2 c_B \quad (2.16)$$

$$-\rho \frac{dr}{dt} = k \cdot c_B \quad (2.17)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu powyższego równania uzyskuje się:

$$-\int_{r_o}^r dr = \int_0^t \frac{k \cdot c_B}{\rho} dt \quad (2.18)$$

$$r_o - r = \frac{k \cdot c_B}{\rho} t = k'' t \quad (2.19)$$

Biorąc pod uwagę wzór (2.13) uzyskuje się:

$$r_o - r_o (1 - \alpha)^{1/3} = k'' t \quad (2.20)$$

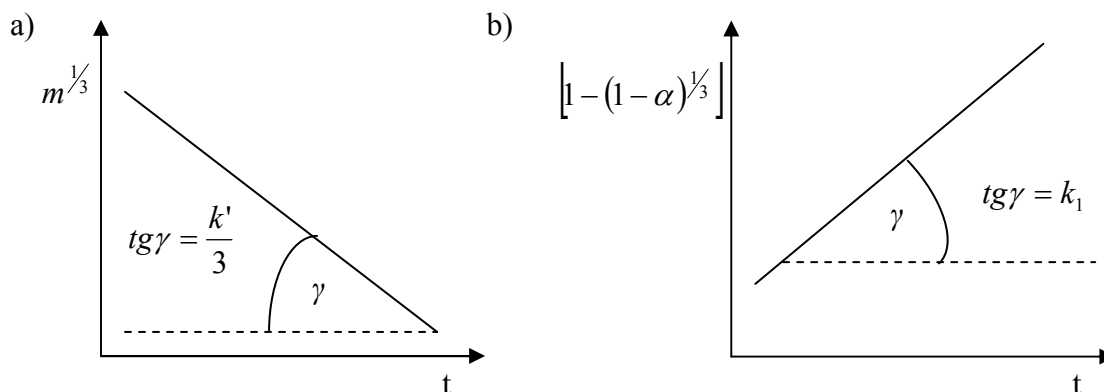
czyli:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k''}{r_o} t \quad (2.21)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_1 t \quad (2.22)$$

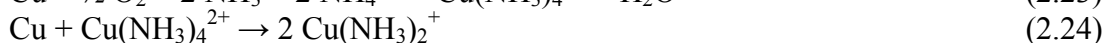
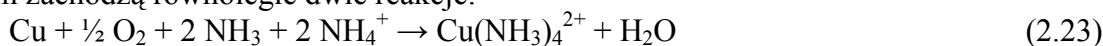
Zatem w przypadku roztwarzania ziaren kulistych w roztworze o stałym stężeniu czynnika ługującego uzyskuje się prostoliniową zależność  $\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right] = f(t)$  (rys.2.1b).

Zależności (2.10) i (2.22) dobrze opisują proces ługowania miedzi metalicznej w roztworze kwasu siarkowego nasyconym powietrzem. W intensywnie mieszanym roztworze stężenie substancji utleniającej (tlenu) jest wówczas stałe.

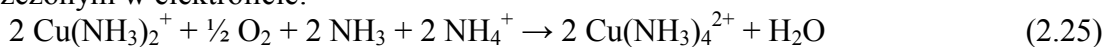


Rys.2.1. Układy prostujące w przypadku roztwarzania ziaren kulistych przy stałym stężeniu czynnika ługującego

Równań (2.10) i (2.21) nie można jednak stosować do opisu kinetyki roztwarzania miedzi metalicznej w napowietrzonych roztworach amoniakalnych. W tych warunkach bowiem zachodzą równolegle dwie reakcje:



Reakcja roztwarzania metalicznej miedzi (2.23) przebiega w obszarze hamowania dyfuzyjnego. W przypadku znacznych zawartości jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w roztworze, reakcję (2.23) można zaniedbać. W takich warunkach stężenie amoniakalnych kompleksów miedzi(II) jest wielokrotnie większe niż stężenie tlenu rozpuszczonego w roztworze. Produktami reakcji (2.24) są jony kompleksowe miedzi jednowartościowej, które są szybko utleniane tlenem rozpuszczonym w elektrolicie:



Fakt ten powoduje, że stężenie czynnika ługującego  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ( $c_B$  w równaniu (2.2)) nie jest stałe. W takim przypadku należy dodatkowo uwzględnić w równaniu kinetycznym zależność  $c_B = f(\alpha)$ .

Podstawiając do równania (2.14) zależność (2.17) otrzymuje się:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{k \cdot c_B}{\rho} \frac{3 \cdot r^2}{r_o^2} \quad (2.26)$$

a po podstawieniu wzoru (2.13):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{k \cdot c_B}{\rho} \frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{r_o} \quad (2.27)$$

W celu znalezienia zależności  $c_B$  od  $\alpha$ , przyjmuje się, że:

$$\alpha = \frac{m_{A,o} - m_A}{m_{A,o}} = -\frac{m_{B,o} - m_B}{m_{A,o}} = -\frac{\Delta m_B}{m_{A,o}} \quad (2.28)$$

oraz

$$c_B = c_{B,o} - \frac{\Delta m_B}{V_R} = c_{B,o} - \frac{m_{A,o} \alpha}{V_R} = c_{B,o} \left( 1 - \frac{m_{A,o} \alpha}{V_R \cdot c_{B,o}} \right) \quad (2.29)$$

gdzie:  $V_R$  – objętość roztworu

Podstawiając ostatnie wyrażenie do wzoru (2.27) otrzymuje się:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{3 \cdot k}{\rho \cdot r_o} (1-\alpha)^{2/3} \cdot c_{B,o} \left( 1 - \frac{m_{A,o} \alpha}{V_R \cdot c_{B,o}} \right) \quad (2.30)$$

Przyjmując, że indeksy A i B oznaczają odpowiednio: miedź metaliczną i jony  $\text{Cu}^{2+}$ , oraz stosowane są reagenty w ilościach stechiometrycznych, wówczas całkowanie równania (2.30) prowadzi do postaci:

$$1 - (1 - \alpha)^{-2/3} = -2 \cdot k_2 \cdot c_{B,0} \cdot t \quad (2.31)$$

gdzie:  $k_2 = \frac{k}{\rho \cdot r_0}$

W przypadku stosowalności równania (2.31) do opisu badanego procesu uzyskuje się prostoliniową zależność w układzie  $\left[1 - (1 - \alpha)^{-2/3}\right] = f(t)$ .

## CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest określenie kinetyki ługowania miedzi ze stopu Cu-Pb-Fe w postaci kulistych ziaren w nasyconym powietrzem roztworze amoniakalnym zawierającym jony  $\text{Cu}^{2+}$ .

## MATERIAŁY I APARATURA

cylinder miarowy 200 cm<sup>3</sup>  
zlewka 250 cm<sup>3</sup>  
3 kolbki stożkowe 250 cm<sup>3</sup>  
pipeta 5 cm<sup>3</sup>  
2 biurety 50 cm<sup>3</sup>  
szkiełko zegarkowe  
łopatka  
sączki  
2 lejki małe  
1 lejek duży  
ługownik

stop Cu-Pb-Fe odlany w postaci kulek  
roztwór amoniakalny o składzie: 67,5 g/dm<sup>3</sup>  
( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) + 50 g/dm<sup>3</sup>  $\text{CO}_3^{2-}$  + 5 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Cu}^{2+}$   
80%  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
0,1 M EDTA  
0,1% PAN

## WYKONANIE ĆWICZENIA

W ćwiczeniu stosuje się kuliste ziarna stopu Cu-Pb-Fe<sup>1</sup>, zawierającego ok. 80%, 12% Pb i 5% Fe. Ługowanie wysokomiedziowych stopów w roztworach amoniakalnych zawierających jony  $\text{Cu}^{2+}$  jest podobne do roztwarzania czystej miedzi (w roztworach amoniakalnych ołów nie ulega roztwarzaniu, natomiast żelazo wytrąca się w reakcji wtórnej jako wodorotlenek).

1. Ługowanie stopu Cu-Pb-Fe prowadzi się w nasyconym powietrzem roztworze amoniakalno-węglanowym zawierającym ok. 5 g/dm<sup>3</sup>  $\text{Cu}^{2+}$ . Przed przystąpieniem do ługowania należy dokładnie oznaczyć stężenie początkowe jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w elektrolicie  $c_0$ .

---

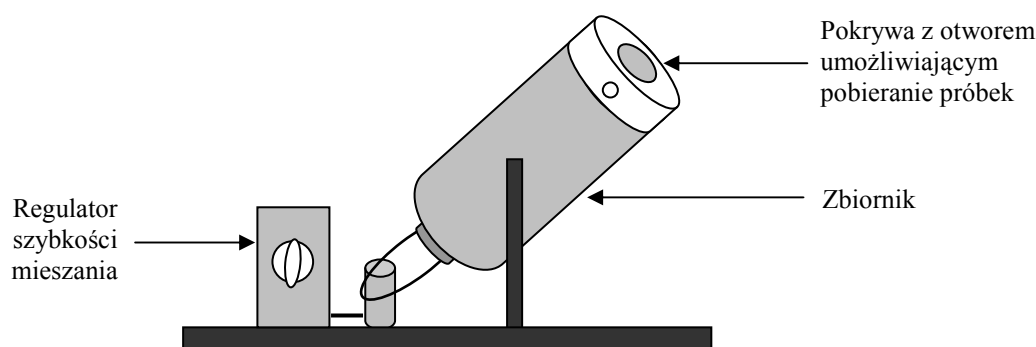
<sup>1</sup> Stopy Cu-Pb-Fe stanowią jeden z produktów pośrednich produkcji miedzi z koncentratów siarczkowych przy użyciu pieca zawieszinowego.

2. Stężenie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  oznacza się metodą *miareczkowania kompleksometrycznego* z zastosowaniem EDTA (sól sodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego) w obecności PAN (1-(2-pirydyloazo)-naftol) jako wskaźnika. Reakcję między metalem a EDTA, którego anion można zapisać w postaci skróconej  $(\text{H}_2\text{Y})^{2-}$  opisuje równanie:



Do kolbki stożkowej należy pobrać  $5 \text{ cm}^3$  roztworu ługującego. Próbkę następnie zobojętnić 2 M roztworem kwasu octowego do zmiany zabarwienia z granatowego na zielonkawoniebieskie, dodać  $1 \text{ cm}^3$  stężonego kwasu octowego, dodać 3-4 krople 0,1 % alkoholowego roztworu PAN i miareczkować mianowanym 0,1 M roztworem EDTA do zmiany zabarwienia z czerwonego na żółtawozielone<sup>2</sup>. Opisane czynności należy wykonywać pod dygestorium! Miareczkowanie należy wykonać dwukrotnie. Uzyskane wyniki zanotować w tabeli 2.1.

3. Na wadze technicznej odważyć 10 g stopu Cu-Pb-Fe. Naważkę umieścić w naczyniu pomiarowym, które należy zamontować w ługowniku (rys.2.1). Dodać  $150 \text{ cm}^3$  roztworu ługującego. Zamknąć ługownik pokrywą (pokrywę należy przykręcić za pomocą dwóch śrubek) i uruchomić mieszanie.



Rys.2. Schemat budowy ługownika

4. W celu określenia zmian stężenia jonów  $\text{Cu}^{2+}$ , co 30 min. należy pobierać próbki elektrolitu ( $5 \text{ cm}^3$ ). Podczas pobierania próbek ługownik należy zatrzymać. Próbkę roztworu przesączyć przez sącdek z bibuły filtracyjnej, który należy następnie opłukać starannie wodą destylowaną aż do zaniku niebieskiej barwy. Przeprowadzić miareczkowanie wg opisu w punkcie 2.
5. Ługowanie stopu prowadzi się przez okres 3 godz. Uzyskane wyniki zanotować w tabeli 2.1.

<sup>2</sup> Jeśli w miareczkowanym roztworze znajduje się więcej niż kilka mg  $\text{Cu}^{2+}$  przed osiągnięciem punktu końcowego pojawia się fioletowe lub niebieskie zabarwienie.

## OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

1. Korzystając z zależności:

$$c = \frac{c_{EDTA} \cdot v_{EDTA} \cdot M_{Cu}}{v_p} \quad (2.33)$$

gdzie:  $c_{EDTA}$  – stężenie roztworu EDTA;  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $v_{EDTA}$  – objętość roztworu EDTA, zużytego na miareczkowanie;  $\text{cm}^3$   
 $M_{Cu}$  – masa molowa miedzi;  $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $v_p$  – objętość próbki elektrolitu pobranej do miareczkowania;  $5 \text{ cm}^3$   
 należy obliczyć stężenie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  w elektrolicie  $c$  [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ].

2. Obliczyć masę miedzi  $m$  roztworzonej ze stopu uwzględniając zmiany objętości roztworu ługującego w wyniku pobierania próbek do analizy:

$$m = \frac{c \cdot v_R - c_o \cdot 150}{1000} \quad (2.34)$$

gdzie:  $v_R$  - objętość roztworu ługującego,  $\text{cm}^3$

3. Obliczyć stopień wyługowania miedzi  $\alpha$  ze stopu Cu-Pb-Fe:

$$\alpha = \frac{m_{Cu,o} - m_{Cu,k}}{m_{Cu,o}} = \frac{m}{m_{Cu,o}} \quad (2.35)$$

gdzie:  $m_{Cu,o}$  – początkowa masa miedzi w stopie,  $m_{Cu,o} = \%_{Cu} \cdot m_S$   
 $\%_{Cu}$  – zawartość procentowa miedzi w stopie,  $80\%$   
 $m_S$  – masa ługowanego stopu,  $10 \text{ g}$   
 $m_{Cu,k}$  – końcowa masa miedzi w stopie

4. Obliczyć wartości:  $(1 - \alpha)$ ;  $(1 - \alpha)^{1/3}$ ;  $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ ;  $(1 - \alpha)^{-2/3}$ ;  $1 - (1 - \alpha)^{-2/3}$ . Uzyskane wyniki zanotować w tabeli 2.1.

5. Wykreślić zależności:

- $m = f(t)$
- $\alpha = f(t)$
- $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = f(t)$
- $1 - (1 - \alpha)^{-2/3} = f(t)$

6. Sprawdzić stosowalność równań (2.22) i (2.31) do opisu kinetyki badanego procesu. W przypadku uzyskania zależności prostoliniowej należy wyznaczyć wartość stałej ( $k_1$  lub  $k_2$ ) równania.

7. Przeprowadzić dyskusję otrzymanych wyników.

Tabela 2.1.  
Wyniki pomiarów

Czas trwania pomiaru $t$ , min	Objętość EDTA $V_{EDTA}$ , $\text{cm}^3$	Stężenie $\text{Cu}^{2+}$ w roztworze lęgającym $c$ , $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Objętość roztworu lęgającego $V_R$ , $\text{cm}^3$	Masa miedzi wylugowanej ze stopu $m$ , g	Stopień wylugowania miedzi $\alpha$	$(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^{1/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-\alpha)^{-2/3}$	$1-(1-\alpha)^{-2/3}$
0		$c_0$	150	0	0					
30			150							
60			145							
90			140							
120			135							
150			130							
180			125							