

№ 1194

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ**
Технологический университет



Кафедра редких металлов и порошковой металлургии

А.С. Медведев, Е.В. Богатырева

ТЕОРИЯ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Сборник тестов

для студентов специальностей 1102, 2102, 0903

Рекомендован редакционно-издательским
советом института

МОСКВА 2002

УДК 669.218.053.4

М42

М42 А.С. Медведев, Е.В. Богатырева. Теория гидрометаллургических процессов: Сб. тестов. – М.: МИСиС, 2002. – 103 с.

Сборник тестов по курсу “Теория гидрометаллургических процессов” состоит из четырех разделов: термодинамика и кинетика выщелачивания, жидкостная экстракция, ионный обмен, осаждение малорастворимых соединений. Для лучшего усвоения теоретического материала студентами каждый из разделов содержит по 20 вариантов тестов, включающих вопросы и задачи.

Сборник предназначен для студентов третьего курса факультета ЦДМ, обучающихся по специальностям 1102 “Металлургия цветных металлов”, 2102 “Автоматизация производства” и 0903 “Обогащение полезных ископаемых”.

© Московский государственный
институт стали и сплавов
(Технологический университет)
(МИСиС), 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
1. Термодинамика и кинетика выщелачивания	5
1.1. Термодинамика	5
1.2. Кинетика	8
2. Жидкостная экстракция	39
3. Ионный обмен	58
4. Осаждение малорастворимых соединений	86
Библиографический список	103

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основу гидрометаллургии составляют процессы выщелачивания, разделения, выделения и очистки соединений металлов путем химического осаждения, экстракции и ионного обмена. К финишным операциям относятся выпарка, кристаллизация, цементация. Теория этих процессов (кроме выпарки) изложена в учебном пособии [1].

Настоящий сборник тестов предназначен для проверки знаний, приобретенных студентами металлургических специальностей в процессе изучения курса «Теория гидрометаллургических процессов». Он охватывает 4 раздела: термодинамика и кинетика выщелачивания, жидкостная экстракция, ионный обмен, осаждение мало-растворимых соединений. Каждый раздел состоит из 20 вариантов тестов, включающих от 4 до 6 заданий. Краткие пояснения к разделам позволяют ответить на большинство вопросов. Недостающие сведения студенты могут почерпнуть из конспекта лекций, семинарских и практических занятий, учебной литературы [2 – 4]. Студенты обязаны дать четкое и ясное обоснование выбранного ответа на вопросы своего варианта. Знания студента считаются удовлетворительными, если он ответил на 3 и более вопросов.

Тесты можно использовать для самоконтроля знаний, опроса студентов на семинарских занятиях, а также при защите лабораторных работ и приеме зачета.

1. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

1.1. Термодинамика

Основные вопросы, решаемые термодинамикой применительно к химическим реакциям, сопровождающим выщелачивание, состоят в определении:

- 1) термодинамической вероятности реакции (ТВР);
- 2) термодинамически необходимого количества реагента (ТНК).

ТВР при выбранных условиях осуществления реакции определяют по знаку энергии Гиббса (ΔG_T). Например, для реакции



осуществляемой при температуре T раствором реагента B с исходной концентрацией $[B]_{исх}$, содержащим часть продукта C ($[C]_{исх}$),

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} + RT \cdot \ln \frac{[C]_{исх}^c}{[B]_{исх}^b}, \quad (1.2)$$

где ΔG_T° – энергия Гиббса при стандартных условиях;

R – универсальная газовая постоянная.

Примечание 1: Этот случай часто реализуется на практике, когда выщелачивание ведут обратными растворами.

Для гидрометаллургических процессов ΔG_T° , рассчитывают по формуле

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + T \cdot \Delta S_{298}^{\circ},$$

где ΔH_{298}° и ΔS_{298}° – стандартные значения энтальпий и энтропий реакции.

При этом

$$\Delta H_{298}^{\circ} = c \cdot \Delta H_{298}^{\circ} (C) - b \cdot \Delta H_{298}^{\circ} (B) - \Delta H_{298}^{\circ} (A),$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = c \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (C) - b \cdot \Delta S_{298}^{\circ} (B) - \Delta S_{298}^{\circ} (A).$$

Стандартные энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции в соответствующих агрегатных состояниях (твердое, жидкость, газ) приведены в справочниках по термодинамическим величинам.

Следует отметить, что правильнее было бы определять ΔG_T° по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ + T \cdot \Delta S_T^\circ,$$

где
$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT,$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

но так как в интервале температур 25...250 °С, характерном для большинства гидрометаллургических процессов, изменения ΔC_p достаточно малы, то интегральными поправками пренебрегают.

Вычислив ΔG_T по уравнению (1.2), по знаку полученной величины определяют направление реакции: если $\Delta G_T < 0$, то реакция идет в прямом направлении (с образованием продукта С), если $\Delta G_T > 0$, то реакция идет в обратном направлении. При $\Delta G_T = 0$ система находится в равновесии. В этом случае соотношение

$$\frac{[C]_{\text{исх}}^c}{[B]_{\text{исх}}^b} \Rightarrow \frac{[C]_{\text{равн}}^c}{[B]_{\text{равн}}^b} = K_c,$$

где K_c – концентрационная константа равновесия реакции.

В том случае, когда коэффициенты активности компонентов реакции равны 1, $K_c = K_a$ и равенство (1.2) при $\Delta G_T = 0$ принимает вид

$$\Delta G_T^\circ = -RT \cdot \ln K_a.$$

Значение ΔG_T° для окислительно-восстановительной реакции определяется равенством

$$\Delta G_T^\circ = -z \cdot E \cdot F,$$

где z – число электронов, принимающих участие в реакции;

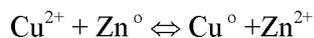
E – электродвижущая сила ($E = \varphi^\circ_{\text{восст}} - \varphi^\circ_{\text{окисл}}$), В;

здесь $\Phi^{\circ}_{\text{восст}}$ – потенциал восстановительной полуреакции, В;

$\Phi^{\circ}_{\text{окисл}}$ – потенциал окислительной полуреакции, В;

F – число Фарадея ($F = 96500$ Дж/(г-экв·В)).

Так, для реакции



$$z = 2, E = \Phi^{\circ}_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - \Phi^{\circ}_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

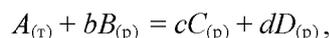
Примечание 2: 1. Если $\Delta G_T^{\circ} < -40$ кДж/моль, то термодинамически реакция (1.1) вероятна, так как при любых реальных концентрациях веществ B и C значение $\Delta G_T < 0$.

2. Если $\Delta G_T^{\circ} > +20$ кДж/моль, то реакция (1.1) термодинамически маловероятна.

3. Если $\Delta G_T^{\circ} \in (0; +20)$ кДж/моль, т.е. небольшая, но положительная величина, это вовсе не означает, что реакция термодинамически невероятна (!). Она может быть термодинамически вероятна, если обеспечить такое соотношение

$$\frac{[C]_{\text{исх}}^c}{[B]_{\text{исх}}^b}, \text{ при котором рассчитанное по уравнению (1.2) } \Delta G_T < 0.$$

ТНК для любой реакции, например



определяется равенством

$$\text{ТНК} = \text{СНК} + [B]_{\text{равн}} \cdot V,$$

где ТНК – расход реагента B в молях на 1 моль выщелачиваемого вещества A , обеспечивающий 100 %-е протекание реакции;

СНК – стехиометрически необходимое количество, т.е. расход реагента в молях на 1 моль выщелачиваемого вещества (для записанной реакции $\text{СНК} = b$);

$[B]_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация реагента B , которая должна остаться в растворе при переводе в него 1 моля вещества A (рассчитывается из константы равновесия);

V – объем раствора.

Пример: Рассчитать минимально необходимый расход NaF в тоннах на 1 т шеелитового концентрата с содержанием WO_3 56 %, если т:ж = 1:4, а $K_c = 2$.

Решение:

$$\text{ТНК}_{\text{NaF}} = \text{СНК} + [\text{NaF}]_{\text{равн}} \cdot V = 2 + \sqrt{\frac{1}{K_c}} \cdot V.$$

Так как $V = \frac{4 \cdot M(\text{CaWO}_4)}{1 \cdot 0,695} = 0,00166 \text{ (м}^3\text{)} = 1,66 \text{ (л)}$, то требуемый расход фторида натрия на 1 моль шеелита составит 2,91 моль, или на 1 т 56%-го: концентрата $(2,91 \cdot 560 / 232) \cdot 42 \cdot 10^{-3} = 0,295 \text{ т.}$ ($M_{\text{WO}_3} = 232 \text{ г/моль}$, $M_{\text{NaF}} = 42 \text{ г/моль}$)

1.2. Кинетика

Цель изучения кинетики выщелачивания (как и любого другого процесса) – определение технологических режимов (температуры, давления, отношения массы твердой фазы к объему растворителя – т:ж, концентраций реагентов) и типа аппарата, в котором желательно осуществлять процесс, чтобы за минимально короткое время и при наименьших материальных и энергетических затратах обеспечить заданное извлечение целевого компонента в раствор. Кроме того, кинетика позволяет выяснить механизм выщелачивания, определить лимитирующую стадию процесса и на основании этих данных предложить способ его интенсификации.

Формально скорость выщелачивания одним реагентом с неизменной во времени концентрацией C_p можно выразить уравнением

$$V = k(T) \cdot C_p^n \cdot S,$$

где k – температурный коэффициент, $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

здесь E_a – энергия активации процесса, Дж/моль;

A – коэффициент Аррениуса

n – порядок процесса по реагенту;

S – текущая поверхность раздела фаз твердое тело – жидкость, $S = S_0 \cdot G^\beta$;

здесь S_0 – исходная удельная поверхность раздела фаз твердое тело – жидкость, $\text{м}^2/\text{г}$;

G – текущая масса твердого вещества;

β – порядок процесса по твердому.

Для выщелачивания, лимитируемого диффузией, энергия активации мала (меньше 30 кДж/моль): коэффициенты диффузии мало изменяются с изменением температуры; для процесса, лимитируемого скоростью химического взаимодействия, $E_a > 40$ кДж/моль, так как константы скоростей химических реакций сильно зависят от температуры. Для диффузионных процессов $n = 1$, поскольку "движущая сила" – градиент концентраций реагента в направлении диффузии; для химической реакции n всегда положительное число, принимающее значение от 0 до 2; для процесса в целом n – произвольная величина, определяющая показатель степени в уравнении формальной кинетики, которая может иметь любые значения от 0 до 2 и даже меньше 0. Порядок процесса по реагенту принимает значения $n < 0$ в тех случаях, когда наряду с основным процессом выщелачивания идут процессы, тормозящие его (уплотнение пленок твердых продуктов реакции, уменьшение степени диссоциации реагента при росте его концентрации и др.). Помимо этих отличий каждая лимитирующая стадия имеет признаки, характерные для нее одной.

Основные признаки лимитирующих стадий:

1. Если процесс тормозит **внешнедиффузионный** подвод реагента к реакционной поверхности, то его скорость зависит от скорости перемешивания пульпы (точнее говоря, от относительного перемещения фаз).

2. При **внутридиффузионном** режиме, т. е. когда процесс лимитирует подвод реагента к реакционной поверхности, например, через слой твердого продукта или пустой породы, скорость процесса находится в обратной зависимости от продолжительности выщелачивания.

3. Если скорость процесса сильно зависит от дефектности поверхности твердой фазы и температуры, то имеет место **кинетический** режим выщелачивания.

По перечисленным признакам (методики определения n и E_a подробно описаны в учебнике [1]) можно предположить, что лимитирующая стадия процесса может идти во внешнедиффузионном, внутридиффузионном, кинетическом и промежуточном режимах. Все эти стадии для процесса, сопровождаемого химической реакцией с $n = 1$, имеющей малое значение K_c , выражаются общим уравнением потока

$$j = \frac{V}{S};$$

$$j = \frac{C_0 - C'_0 / K_c}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{K_v} + \frac{\delta'_2}{D'_2 \cdot K_c} + \frac{\delta'_1}{D'_1 \cdot K_c}}, \quad (1.3)$$

где C_0 , C'_0 – исходная и равновесная концентрация реагента ("движущая сила");

$\frac{\delta_1}{D_1}$; $\frac{\delta_2}{D_2}$; $\frac{1}{K_v}$ – соответственно внешнедиффузионное, внут-

ридиффузионное и кинетическое сопротивление процесса выщелачивания;

$\frac{\delta'_1}{D'_1 \cdot K_c}$; $\frac{\delta'_2}{D'_2 \cdot K_c}$ – сопротивления процесса выщелачивания,

вызванные соответственно внешней и внутренней диффузией жидкого продукта реакции (для обратимых реакций).

В зависимости от организации процесса выщелачивания уравнение общего потока (1.3) может быть преобразовано. Так, при снятии внешнедиффузионного сопротивления (перемешиванием) и внутридиффузионного сопротивления (механической обработкой)

$$j = K_v \cdot C_0$$

Примечание: Внутридиффузионным сопротивлением можно пренебречь, если отношение мольных объемов твердого продукта реакции и исходного твердого вещества ($K_{П-Б}$) выходит за пределы $0,7 < K_{П-Б} < 1,3$. При $K_{П-Б} < 0,7$ пленки продукта рыхлые, при $K_{П-Б} > 1,3$ они отслаиваются.

На процесс растворения твердых тел существенное влияние оказывает форма растворяемых частиц. Для монокристаллов любой формы порядок по твердому $\beta = 2/3$, для изометрических частиц с изотропными свойствами (куб, шар, многогранник) $\beta \approx 2/3$, для пластин $\beta = 0$, для игл $\beta = 1/2$. Если поверхность изменяется значительно быстрее, чем масса частицы (частицы с разветвленной поверхностью), $\beta > 1$; если же реакция протекает в полости частицы и поверхность во времени растет, $\beta < 0$.

Производительность периодически работающего реактора для выщелачивания (W , м³/ч) можно определить по уравнению