

Л.М. КАРИМОВА

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАВНОВЕСНО-КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (РКА) К РАСТВОРЕНИЮ МЕДИ ИЗ ОКИСЛЕННОГО МОЛИБДЕНОВОГО ПРОДУКТА В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕН

Закономерности процесса растворения окисленного молибденового продукта для меди изучено методом равновесно-кинетического анализа РКА с использованием внешнедиффузационной модели. Полученные данные свидетельствуют об адекватности использованной модели РКА и корректности учета активной поверхности растворяющей меди по его содержанию (доле) в окисленном молибденовом продукте, в.

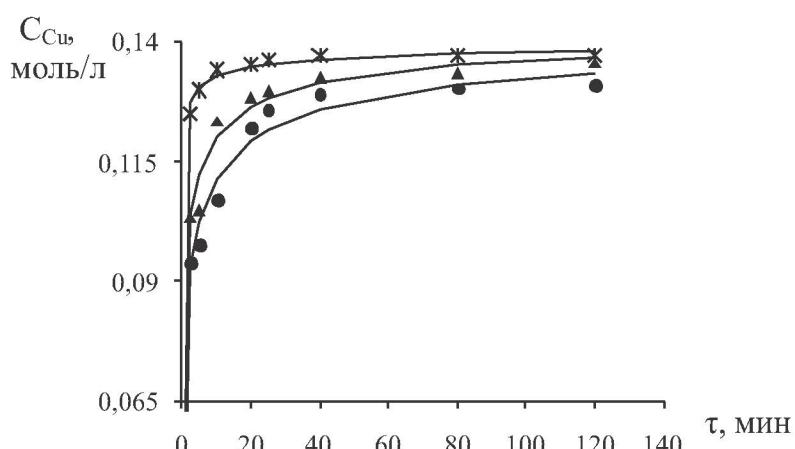
Основной задачей при изучении химических процессов является определение величин равновесных (термодинамических) и кинетических параметров. С целью их более точного и быстрого определения для решения задач химической технологии выделяются методы, основанные на объединении равновесного и кинетического подходов. Данный подход позволяет непосредственно связать равновесные и кинетические характеристики и получить дополнительную информацию из обычного массива температурно-временных экспериментальных данных. Поэтому физико-химические закономерности процесса растворения окисленного молибденового продукта изучены методом равновесно-кинетического анализа (РКА) химических процессов. Метод РКА был разработан для модельных реакций разного порядка и основных разновидностей диффузии с проверкой только на чистых веществах [1]. Для смесей веществ внешнедиффузационная

модель требует уточнения метода РКА, особенно в отношении учета только активной части поверхности растворяющегося вещества.

При проведении кинетических исследований процесса выщелачивания меди из огарка от обжига молибденового концентрата соблюдались следующие условия: навеска 5 г с содержанием в ней 0,4359 г Cu, 1,0412 г Fe, 0,2936 г Mo, объем сернокислого раствора составлял 0,05 л, средняя крупность частиц огарка составляла 0,1 мм, соотношение Ж:Т=10:1, температура 20–80 °C и продолжительность опыта 2,5–120 мин. Изучение проводили с перемешиванием на магнитной мешалке в терmostатированной ячейке в сернокислом растворе с концентрацией 150 г/л.

Полученные результаты экспериментов для перехода меди в раствор приведены на рисунке 1 и в таблице 1.

Из полученных данных видно, что реакция идет с максимальной скоростью уже в началь-



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям 4–6

Рис. 1. Зависимости изменения концентрации меди от времени при различных температурах (снизу вверх): 20, 45, 80 °C

Таблица 1. Экспериментальные ($C_{\text{эксп}}$) и расчетные (C) в моль/л по (4 – 6) данные для растворения меди

$t, ^\circ\text{C}$	20		45		80	
$\tau, \text{мин}$	$C_{\text{эксп}}$	C	$C_{\text{эксп}}$	C	$C_{\text{эксп}}$	C
2,5	0,09397	0,09280	0,10304	0,10360	0,12485	0,12736
5	0,09753	0,10225	0,10468	0,11227	0,12979	0,13034
10	0,10695	0,11115	0,12318	0,11998	0,13404	0,13282
20	0,12193	0,11910	0,12800	0,12644	0,13537	0,13481
25	0,12586	0,12141	0,12957	0,12821	0,13609	0,13535
40	0,12904	0,12580	0,13215	0,13145	0,13719	0,13635
80	0,13011	0,13104	0,13319	0,13503	0,13719	0,13749
120	0,13102	0,13341	0,13539	0,13651	0,13719	0,13799

ный период (до 20 мин), далее в течение 25–120 мин процесс растворения огарка сильно замедляется (с извлечением меди на 97–100%), что свидетельствует о лимитировании процесса диффузией.

Расчет теоретической зависимости степени извлечения $\alpha_{Cu} - \tau$, мин проводили по уравнению Колмогорова-Ерофеева [2], широко применяемому к реакциям с участием твердых веществ:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}. \quad (1)$$

После двойного логарифмирования (1) получается зависимость:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln \tau, \quad (2)$$

это выражение можно отождествить с уравнением прямой: $y = a + bx$, обозначив $y = \ln[-\ln(1-\alpha)]$, $a = \ln k$, $b = n$; $x = \ln \tau$.

В работе [3] приведен общий порядок преобразования уравнения (1) с целью определения кинетических характеристик процесса. Степень превращения может рассчитываться и по исходному веществу, и по продукту, т.е по концентрации вещества, перешедшего в раствор C . В этом случае степень превращения выразится как:

$$\alpha = C / C_{\text{полн.}}, \quad (3)$$

где: $C_{\text{полн.}}$ – расчетная концентрация вещества при полном переходе его в раствор, (для меди в наших опытах 0,1372 моль/л).

По зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln \tau$ для трех температур были вычислены значения n и k для перехода меди из огарка в раствор серной кислоты:

$$\text{для } 20^\circ\text{C}: \alpha_{Cu} = 1 - e^{-0,8529\tau^{0,2706}}, \\ R=0,931, t_R=17,34>2, D=0,002137, \quad (4)$$

$$\text{для } 45^\circ\text{C}: \alpha_{Cu} = 1 - e^{-1,0612\tau^{0,267}}, \\ R=0,907, t_R=12,54>2, D=0,002579, \quad (5)$$

$$\text{для } 80^\circ\text{C}: \alpha_{Cu} = 1 - e^{-2,1081\tau^{0,1569}}, \\ R=0,987, t_R=10,20>2, D=0,001209, \quad (6)$$

Расчетную концентрацию меди находили по формуле: $C = \alpha \cdot C_{\text{полн.}}$. Адекватность экспериментальных и расчетных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции R , его значимости t_R , и по доверительному интервалу, вычисленному через t_k [4].

Из полученных уравнений для перехода меди в раствор серной кислоты (4 – 6) следует, что показатель степени n близок к 0,5. Это свидетельствует о диффузионном режиме протекания процесса [5].

В основу большинства экспериментальных методов определения кинетических характеристик химических процессов, положены уравнения для необратимых реакций, соответствующих формальным основам уравнения Аррениуса.

Прямая обработка данных (4) – (6) по k (0,8529, 1,061, 2,1081) в координатах $\ln k - 1/T$ на уравнение прямой $y=a+bx$ с отождествлением $b=-E/R$ дает значение $E=13,11 \text{ кДж/моль}$, что также свидетельствует о диффузионном режиме протекания процесса растворения меди из огарка.

Для уточнения режима процесса, проходящего в равновесных условиях при лимитировании диффузией растворяющегося компонента N через поверхность раздела твердой и жидкой фаз, используем внешнедиффузионную модель [1] применительно к растворению меди:

$$Z = \frac{1}{A^2} \left[\frac{1}{6} \ln \frac{(A-1)^2 (A^2 + AX + X^2)}{(A^2 + A + 1)(A - X)^2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\arctg \frac{2X + A}{A\sqrt{3}} - \arctg \frac{2 + A}{A\sqrt{3}} \right) \right] = n_D \tau \quad (7)$$

для: $A = (1 - aC_{N,P})^{1/3} > 0$, $X = (1 - aC)^{1/3} > 0$; C_p – равновесная концентрация вещества, моль/л; C – текущая экспериментальная концентрация вещества (Cu); τ – продолжительность, мин;

$$n_D = \frac{m_0}{r_0 \cdot \rho_{cp}} k_D$$

m_0 – исходная навеска, кг; r_0 – средний размер частиц огарка ($1 \cdot 10^{-4}$ м), м; ρ_{cp} – средняя плотность огарка (4377,5 кг/м³); k_D – константа скорости внешней диффузии (D/∂).

При растворении огарка в раствор помимо меди также переходит молибден и железо, поэтому для учета только активной части поверхности частиц, связанной с растворением контролируемого вещества (в данном случае меди), необходимо в исходной массе навески сделать поправку на содержание только этого вещества. При этом коэффициент a примет вид:

$$a = \frac{MW}{m_0 \beta}$$

где: M – молекулярная масса компонента ($Cu = 63,546$ г); W – объем раствора (0,05 л); m_0 – исходная навеска (5 г); β – доля компонента в огарке (0,0872 д.е.).

В этом состоит отличие моделей растворения смеси веществ и индивидуальных, для которых содержание растворяющегося вещества не учитывается, т.к. $\beta = 1$.

Обработка температурно-временных экспериментальных данных для решения (7) относительно равновесной концентрации велась с использованием случайно-поисковой процедуры по двум экспериментальным точкам с перебором всех парных сочетаний:

$$\frac{Z_i(C_i, C_p)}{Z_j(C_j, C_p)} = \frac{\tau_i}{\tau_j}. \quad (8)$$

Для создания программной системы «РКА» была использована визуальная среда программирования Delphi 7 с выводом результатов в Microsoft Excel.

Уравнение решается численными математическими методами путем подбора таких значений $C_{N,P}$, которые обеспечивали бы равенство левой и правой частей уравнения (8). Поскольку экспериментальные значения по текущей концентрации не могут быть абсолютно точными, необходимо процедуру подбора проводить для всех неповторяющихся комбинаций. Из экспериментальных данных таблицы 1 сочетанием по два из восьми получается число комбинаций:

$$C_8^2 = \frac{8!}{2!(8-2)!} = 28,$$

т.е проводим 28 расчетов по каждой неповторяющейся паре экспериментальных значений. В расчетах для каждой изотермы первое поисковое значение равновесной концентрации задава-

Таблица 2. Результаты расчетов равновесной концентрации меди при температурах 20, 45 °С

t, °C	C _p при i/j								C _{p,ср}
	2/8	3/4	3/5	3/6	3/8	4/6	4/8	5/6	
20	-	0,1343	0,1364	0,1331	0,1311 0,1355	0,1326 -	-	0,1312 0,1357	0,1331 0,1355
45	0,1355	-	-	-				-	

Таблица 3. Результаты расчета Z_i и константы скорости внешней диффузии k_D для меди

t _p мин	Z _i , 20 °C	Z _i , 45 °C
2,5	0,059297	0,041386
5	0,066093	0,043714
10	0,090756	0,100075
20	0,185668	0,145778
25	0,251943	0,172079
40	0,360791	0,250205
80	0,427531	0,312383
120	0,514422	1,00538
n _D	0,006468	0,006846
k _D , мин ⁻¹ ·м ²	0,566	0,599
-lnk _D	0,5684	0,5113

Таблица 4. Экспериментальные (Э) и расчетные (Р) данные по продолжительности растворения меди с оценкой их адекватности

τ , мин (Э)	τ , мин (Р) 20 °C	τ , мин (Р) 45 °C
2,5	9,2	6,0
5	10,2	6,4
10	14,0	14,6
20	28,7	21,3
25	39,0	25,1
40	55,8	36,5
80	66,1	45,6
120	79,5	146,8
t_R		
R		
$\pm\Delta$	9,13>2 0,8748 12,86	11,75>2 0,9012 10,0

лось ниже первого экспериментального значения текущей концентрации, чтобы выявить характер изменения Z_i/Z_j по мере возрастания поисковых значений равновесной концентрации. При этом в точках, где C_{NP} равно C_i или C_j , наблюдается разрыв, что диктует запрет на это равенство, что учтено в алгоритме расчетов. Несмотря на сложный вид этой зависимости, всегда можно найти такое Z/Z_j , которое соответствует величине ϕ/ϕ_j . Как правило, оно находится за более высоким значением из C_i и C_j .

Найденные равновесные значения концентраций, которые выше последней экспериментальной точки, усредняем. Среднее значение равновесной концентрации рассматривается как расчетно-опытное значение равновесной концентрации для всего множества обрабатываемых точек. В таблице 2 представлены поисковые значения равновесной концентрации – только те, которые выше последней экспериментальной точки для каждой температуры. Ввиду того, что медь практически полностью растворяется при температуре 80 °C (рисунок 1), равновесную концентрацию находим только для двух более низких температур (таблица 2).

Дальнейшая обработка данных сводится к определению константы скорости внешней диффузии k_D с использованием найденного набора Z_i и постоянного для всех вариантов набора ϕ_i , мин (таблица 3).

Для расчета энергии активации используем данные для температур 20 и 45 °C. В этом слу-

чае, имея две точки, угловой коэффициент σ находим по формуле:

$$\sigma = \frac{(\ln k_{D1} - \ln k_{D2})}{(1/T_2 - 1/T_1)} = -212,239. \quad (9)$$

Отождествлением $\sigma = -E/R$ получаем значение энергии активации, равное $E = 1,764$ кДж/моль, которая свидетельствует о внешнедиффузионном режиме протекания процесса растворения меди.

Из уравнения (7) следует, что $\phi = Z/n_D$, из этого получаем расчетные значения ϕ по $C_{i,E}$, которые представлены в таблице 4.

Таким образом, закономерности процесса растворения окисленного молибденового продукта для меди изучено методом равновесно-кинетического анализа РКА с использованием внешнедиффузионной модели. Полученные данные свидетельствуют об адекватности использованной модели РКА и корректности учета активной поверхности растворяющей меди по его содержанию (доле) в огарке σ . Регулярное завышение экспериментальных точек против расчетной зависимости на начальных стадиях процесса вызвано закономерным протеканием процесса в этой области в кинетическом или переходном режиме вплоть до начала лимитирования диффузионными затруднениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малышев В.П., Шкодин В.Г. Равновесно-кинетический анализ химических процессов. -Алма-Ата:Гылым, 1990.-112 с.

2. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ // Докл. АН СССР.-1945.-№6.-С.515-518.

3. Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов// ДАН РК.- 2008.-№2.-С.13-18.

4. Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций //Вестник МОН РК, НАН РК.- 2000.- №4.-С.22-30.

5. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. -М.:Высшая школа, 1974. -400 с.

Резюме

Сыртқы диффузиялық үлгіні пайдалану арқылы тендікті кинетикалық сараптау (ТКС) өдісімен мыс үшін тотықты молибденді өнімнің еру процесінің зандаудықтары анықталды. Алынған мәліметтер пайдаланылған ТКС үлгісінің барабарлығын көрсетті және ерітіндідегі ерітетін мыстың мәлшері (үлесі), β бойынша белсенді бетті есепке алуды растайды.

*ДГП «Химико-металлургический
институт им. Ж. Абшева»*

Поступила 8.09.09 г.