*Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.*

# КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКИСНОЙ И СУЛЬФИДНОЙ СУРЬМЫ В РАСТВОРАХ КОН

*С. К. Афанасьев, В. Ф. Смачная*

Кинетика растворения и методы фазового анализа соединений сурьмы изучались неоднократно [1—4]. Для исследования кинетики растворения $Sb_2S_3$ и $Sb_2O_3$ в растворах КОН с целью возможности использования их для фазового анализа были взяты полидисперсные образцы этих соединений сурьмы (чда). Методом низкотемпературной адсорбции инертного газа $K_r$ определена удельная поверхность: $6 \cdot 10^3$ *см²/г* для $Sb_2S_3$ и $1{,}395 \cdot 10^4$ *см²/г* для $Sb_2O_3$ при удельном весе 4,60 и 5,67, соответственно. Гранулометрический состав исходного материала следующий:

| Класс крупности, *мм* | +0,053 | −0,053 +0,044 | −0,044 +0,02 | −0,02 +0,01 | −0,01 |
|---|---|---|---|---|---|
| Выход, % | | | | | |
| $Sb_2S_3$ | — | 10,5 | 43,5 | 35,4 | 10,6 |
| $Sb_2O_3$ | 6,5 | 42,8 | 34,3 | 8,2 | 8,2 |

Опыты растворения ставили в водяном термостате при постоянной температуре (±0,5° С). Навеску 0,5 *г* исследуемого вещества перемешивали с 300 *мл* раствора КОН известной концентрации. Через определенные промежутки времени содержание сурьмы в растворе определяли титрованием 0,05 н. раствором $KBrO_3$ в солянокислой среде в присутствии метилоранжа. Минимальный избыток КОН по сравнению со стехиометрическим количеством составлял 1 : 5,2, так что концентрация КОН в течение опыта изменялась мало.

Как видно из рис. 1, растворимость $Sb_2O_3$ в КОН падает во времени, приближаясь к предельной величине. С повыше-

нием температуры и увеличением концентрации щелочи растворимость $Sb_2O_3$ значительно возрастает. Полное растворение $Sb_2S_3$ наступает через 5 *мин* при 50° С и концентрации 0,155 н., но при этом растворяется около 10% $Sb_2O_3$. При 30° С в 0,155 н. КОН растворяется примерно 96% $Sb_2S_3$, но при этих же условиях переходит в раствор и до 5% $Sb_2O_3$.

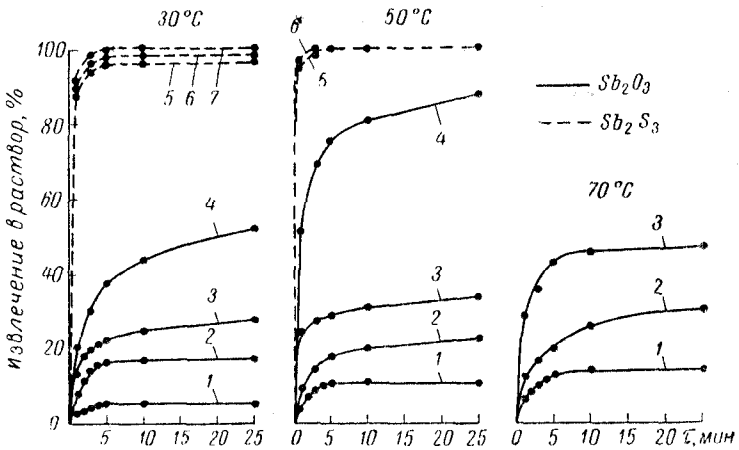



Рис. 1. Кинетика взаимодействия $Sb_2O_3$ и $Sb_2S_3$ с растворами КОН при концентрации КОН, *г-экв/л*: *1, 5* — 0,155; *2, 6* — 0,458; *3, 7* — 0,775; *4* — 1,551

При постоянстве концентрации КОН в начальной стадии процесса, независимо от порядка реакции на границе раздела фаз, кинетика реакции растворения может быть описана уравнением, предложенным В. В. Доливо-Добровольским для монодисперсного материала [5]. Логарифмируя это уравнение для каждой заданной температуры и концентрации растворителя, получаем

$$\lg (u\tau^{-1}) = \alpha \lg C_0 + \lg \frac{KA_0}{\sigma}, \qquad (1)$$

где $K$ — константа скорости растворения, величина которой зависит от температуры и природы твердого вещества и растворителя; $A_0$ — начальная величина поверхности твердого вещества; $C_0$ — исходная концентрация растворителя; $\alpha$ — порядок реакции на границе тела Т—Ж; $\tau$ — время; $u$ — «приведенное извлечение», величина которого характеризует пропорциональное времени реакции изменение степени разложения материала,

$$u = (3/1 - \eta^{1/3}), \qquad (2)$$

где $\eta$ — доля неразложенного к моменту времени $\tau$ твердого вещества.

В уравнении (1), выраженном прямой, член $\lg\frac{KA_0}{\sigma}$ — величина постоянная. Наклон прямой к оси абсцисс равен порядку реакции $\alpha$, для определения которого можно не иметь значения постоянного члена. Для каждого заданного значения $C_0$ величина $u\tau^{-1}$ в течение опыта не изменяется, но при растворении твердого полидисперсного материала она закономерно падает в процессе растворения. Это вызвано соответственно бо́льшим уменьшением реагирующей поверхности твердой фазы за счет растворения наиболее мелких зерен, что не учитывается уравнением (1). Для исключения этих искажающих явлений обратимся к начальным моментам реакции, когда их влияние еще не сказывается на течении процесса.

В предположении, что падение $u\tau^{-1}$ пропорционально времени реакции, методом наименьших квадратов рассчитаны значения $(u\tau^{-1})_0$ для $Sb_2O_3$, отнесенные к начальному моменту растворения при температуре 30° С. Результаты расчета опытов растворения $Sb_2O_3$:

| $C_0$, *г-экв/л* | $\tau$, *мин* | $\eta$ | $u\tau^{-1}$ | $(u\tau^{-1})_0$ | $\lg(u\tau^{-1})_0$ | $\lg C_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,155 | 1 | 0,9760 | 0,02415 | 0,02616 | $\bar{2}$,41764 | $\bar{1}$,19033 |
| | 2 | 0,9688 | 0,01575 | | | |
| | 3 | 0,9646 | 0,01195 | | | |
| | 4 | 0,9539 | 0,01170 | | | |
| 0,158 | 1 | 0,9284 | 0,07335 | 0,08115 | $\bar{2}$,90929 | $\bar{1}$,66086 |
| | 2 | 0,8876 | 0,05845 | | | |
| | 3 | 0,8572 | 0,05007 | | | |
| | 4 | 0,8368 | 0,04325 | | | |
| 0,775 | 1 | 0,8668 | 0,13059 | 0,15155 | $\bar{1}$,18056 | $\bar{1}$,88930 |
| | 2 | 0,8164 | 0,09807 | | | |
| | 3 | 0,8050 | 0,06975 | | | |
| | 4 | 0,7913 | 0,05612 | | | |

Логарифмическая зависимость между найденными величинами $(u\tau^{-1})_0$ и $C_0$ выражается прямой (рис. 2, *а*), наклон которой к оси абсцисс равен порядку реакции. Величина наклона прямой, рассчитанная методом наименьших квадратов, близка к единице (1,08), что свидетельствует о наличии закономерностей реакций первого порядка.

Зависимость скорости растворения $Sb_2O_3$ в КОН (0,155 *г-экв/л*) от температуры получена следующая:

| °С | τ, *мин* | η | $u\tau^{-1}$ | $(u\tau^{-1})_0$ | $\frac{1}{T}10^3$ | $\lg(u\tau^{-1})_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 | 1 | 0,9760 | 0,02415 | 0,02616 | 3,3003 | $\bar{2}$,41764 |
| | 2 | 0,9688 | 0,01575 | | | |
| | 3 | 0,9646 | 0,01195 | | | |
| | 4 | 0,9539 | 0,01170 | | | |
| 50 | 1 | 0,9580 | 0,04260 | 0,04903 | 3,0960 | $\bar{2}$,69046 |
| | 2 | 0,9234 | 0,03931 | | | |
| | 3 | 0,9062 | 0,03230 | | | |
| | 4 | 0,8980 | 0,02642 | | | |
| 70 | 1 | 0,9361 | 0,06591 | 0,07214 | 2,9154 | $\bar{2}$,85818 |
| | 2 | 0,9132 | 0,04518 | | | |
| | 3 | 0,9012 | 0,03409 | | | |
| | 4 | 0,8792 | 0,03151 | | | |

По этим данным и уравнению [5]

$$K = \frac{\alpha}{A_0 C_0^{\alpha}} (u\tau^{-1})_0$$

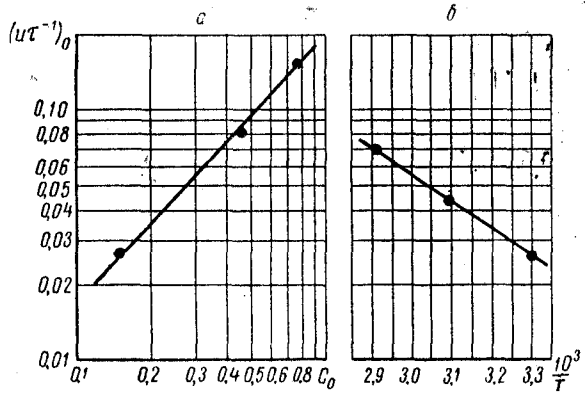



Рис. 2. Логарифмическая зависимость $(u\tau^{-1})_0$ для растворения $Sb_2O_3$ в КОН: *а* — от lg $C_0$ при 30° С; *б* — от $10^3/T$ при 0,155 *г-экв/л*

получены константы скорости растворения $Sb_2O_3$ в КОН $8{,}30 \cdot 10^{-8}$, $15{,}55 \cdot 10^{-8}$, $22{,}90 \cdot 10^{-8}$ *см·мин*$^{-1}$ соответственно, при 30, 50, 70° С и $\sigma = 2$; $A_0 = 4{,}0667 \cdot 10^6$ *см*$^2$*/моль*; $C_0 = 0{,}1551$ *моль/л*.

Зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$ выражается прямой (рис. 2, *б*). Коэффициент наклона прямой к оси абсцисс, умноженный на величину газовой постоянной $R2{,}303$, дает значение кажущейся энергии активации 5,260 *кал/моль*. Следовательно, растворение $Sb_2O_3$ в КОН протекает в диффузионной области.

## Выводы

1. Кинетика взаимодействия $Sb_2O_3$ с растворами протекает по закономерностям реакций первого порядка в условиях диффузионного режима процесса растворения.

2. Растворение $Sb_2O_3$ и $S_2S_3$ в растворах нельзя использовать для избирательного растворения при фазовом анализе в отличие от количественного отделения $Sb_2O_3$ от $Sb_2S_3$ при 1,6—2,2 н. HCl [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Доливо-Добровольский В. В. Растворение сурьмяного блеска в растворах едкого кали. Сб. научно-исслед. работ ин-та Механобр, № 1, 1937.

2. Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.

3. Солнцев Н. И., Дубовицкая Э. И. Фазовый анализ руд продуктов обогащения пыли, огарков на соединения сурьмы. Тр. Гинцветмета, № 12, 1956.

4. Афанасьев С. К., Смачная В. Ф. О возможности разделения $Sb_2S_3$ и $Sb_2O_3$ в соляной кислоте. Заводская лаборатория, т. XXXIV, № 3, 1968.

5. Доливо-Добровольский В. В. Некоторые закономерности процессов растворения дисперсного твердого вещества. Зап. ЛГИ, т. XIII, вып. 3, 1963.