

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АПАТИТА С РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

О. В. Соколова, В. В. Доливо-Добровольский

Исследованиями по кинетике растворения апатита в серной кислоте [1—4] установлено, что образование пленок нерастворимых соединений на поверхности твердой фазы затрудняет доступ к ней растворителя и ведет к замедлению и даже полному прекращению процесса растворения. В интервале концентраций 16—25 н. H_2SO_4 резко затормаживается реакция растворения. При концентрации выше 25 н. апатит растворяется быстро. Это объясняется разной физической структурой пленки сульфата кальция, которая зависит от концентрации растворителя.

Для оценки влияния пленок, образующихся при низких концентрациях серной кислоты, когда можно ожидать относительно меньшего тормозящего действия диффузии, нами изучено взаимодействие апатита с растворами от 0,1 до 2 н. H_2SO_4 .

Использован хибинский апатит с содержанием 39,5% P_2O_5 . Опыты растворения апатита ставили при постоянной температуре, колебания которой не превышали $\pm 0,5^\circ\text{C}$; крупность минерала $(-0,147) - (+0,104)$ мм. Степень разложения апатита определяли по содержанию фосфора фотоколориметрическим методом [6]. В условиях опытов, при взятом большом избытке кислоты по сравнению со стехиометрическим количеством, концентрация ее в течение процесса изменялась мало и практически могла приниматься за величину постоянную. Кинетика реакции растворения апатита в начальной стадии процесса, независимо от порядка реакции на границе фаз и без

учета заметного влияния пленкообразования, может быть описана уравнением [5]

$$3(1 - \eta^{1/3})\tau^{-1} = K \frac{A_0 C_0^a}{\sigma},$$

где τ — время; η — доля неразложившегося к моменту времени твердого вещества; σ — стехиометрический коэффициент, указывающий число молей растворителя, необходимое для разложения одного моля твердого вещества; A_0 — начальная величина поверхности 1 моля твердого вещества; C_0 — исходная концентрация растворителя; a — порядок реакции на границе раздела твердой и жидкой фаз; K — константа скорости растворения, величина которой зависит от природы твердого вещества и растворителя и от температуры.

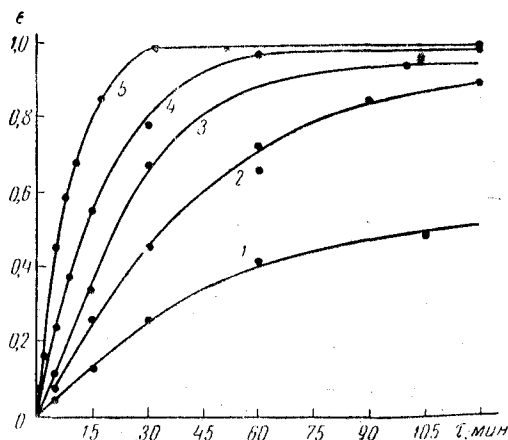


Рис. 1. Кинетические кривые растворения апатита в серной кислоте при 25° С и концентрации кислоты г-экв/л:

1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 1,0; 5 — 2,0

Результаты опытов растворения апатита в серной кислоте для температуры 25° С и концентраций 0,1 н. — 2,0 н. представлены графически на рис. 1. Во всех случаях наблюдается медленное торможение реакции, обусловленное образованием пленки сульфата кальция на поверхности зерен апатита. Пользуясь методом наименьших квадратов, находим порядок

реакции, равный 0,8. Низкий и дробный порядок реакции указывает на протекание процесса в промежуточной области:

C_0 г-экв/л	$\lg C_0$	$3(1 - \eta^{1/3})\tau^{-1}$	$\lg 3(1 - \eta^{1/3})\tau^{-1}$
0,1	1,00000	0,00905	3,95665
0,2	1,30103	0,01746	2,24204
0,4	1,60206	0,02343	2,36977
1,0	0,00000	0,04790	2,68035
2,0	0,30103	0,07500	2,87506

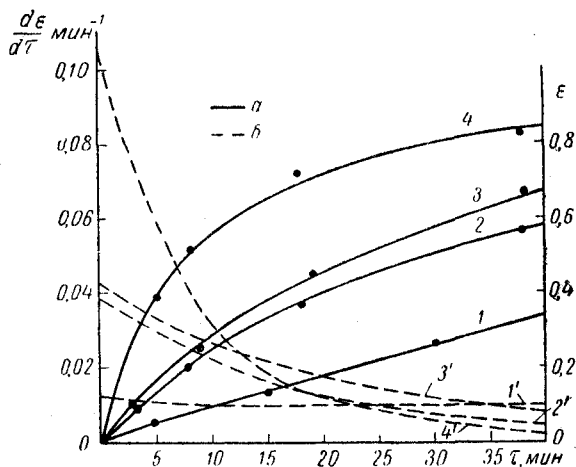


Рис. 2. Кинетические кривые растворения апатита в 0,1 н. растворе серной кислоты α и скорости реакций β при разных температурах, °С:
1 и 1' — 25; 2 и 2' — 35; 3 и 3' — 45; 4 и 4' — 60

Для установления температурной зависимости растворения апатита на рис. 2 представлены результаты опытов при 25, 35, 45, 60° С для концентрации серной кислоты 0,1 г-экв/л. Величина энергии активации процесса, вычисленная по методу наименьших квадратов из наклона кривой уравнения Аррениуса,

в координатах $\lg v_0 - \frac{1}{T}$ (рис. 3) получается равной 11,7 ккал/моль.

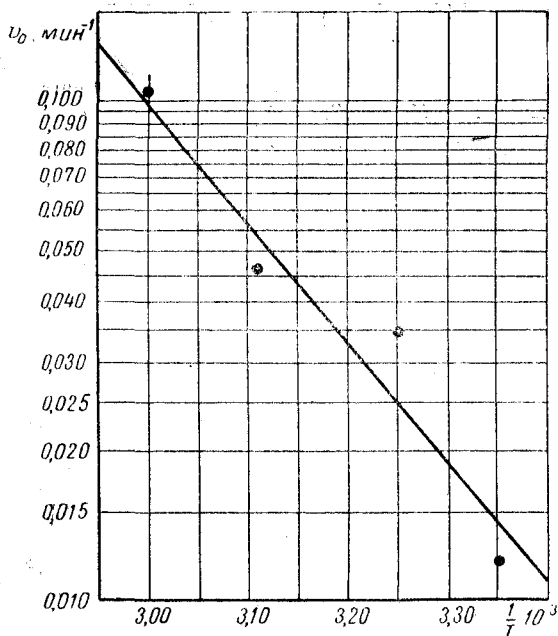


Рис. 3. Влияние температуры на начальную скорость растворения апатита в 0,1н. растворе серной кислоты

Высокое значение кажущейся энергии активации указывает, что процесс растворения протекает в промежуточной области, близкой к кинетическому режиму. Тормозящее влияние пленки нерастворимых продуктов реакции в изученном интервале концентраций серной кислоты на скорости процесса растворения практически не сказывается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бруцкус Е. Б., Челелевский М. Л. Изохроны-изотермы растворения апатита в системе $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, как пример топохимической кинетики, и производство суперфосфата. Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, № 20, 1950.

2. Краснов К. С. Кинетика растворения апатита в насыщенных системах $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$. Ж. прикл. химии, т. 26, 1953.
 3. Позин М. Е., Копылев Б. А., Тен-Се-Ден. Исследования в области технологии минеральных удобрений. Тр. Ленингр. технологич. ин-та, вып. 36, 1956.
 4. Аксельруд Г. А., Походенко Л. А. Кинетика гетерогенной реакции между твердым веществом и жидкостью, сопровождающаяся образованием нерастворимой твердой фазы. Ж. физич. химии, т. 40, вып. 2, 346, 1966.
 5. Доливо-Добровольский В. В. Некоторые закономерности процессов растворения дисперсного твердого вещества. Зап. ЛГИ, т. XLII, вып. 3, 1963.
 6. Ma T. S., Mc. Kinley J. D. Mikrochemie, № 1—2, 1953.
-