Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

В. В. Доливо-Добровольский

В 1962 г. исполнилось 75 лет со дня завершения работ И. Г. Богуского [44, 45], положивших начало изучению кинетики растворения твердого тела в жидкости. Вопрос о скорости растворения затрагивался еще Венцелем [46], а затем некоторыми французскими учеными в середине и даже в начале XIX в. Однако первыми систематическими исследованиями закономерностей процесса растворения твердого вещества явились работы И. Г Богуского — одного из учеников Д. И. Менделеева. И. Г Богуский установил, что скорость растворения пропорциональна концентрации растворителя и величине поверхности твердого тела. Последующие работы Шпринга и других исследователей [47—52] на разнообразных объектах подтвердили выводы И. Г Богуского, но не дали исчерпывающих результатов, которые позволили бы выразить подмеченные закономерности в виде математических формулировок.

Впервые научно обоснованное уравнение кинетики растворения вывел А. Н. Шукарев [1, 2]. Позже в менее полной форме аналогичное уравнение предложили Нейес и Уитней [53], которые вновь высказали мысль об определяющем влиянии диффузии на скорость растворения. На основе этой и некоторых последующих работ [54, 55] В. Нернст окончательно сформулировал диффузионную теорию растворения в ее классической форме [56—59]. Это послужило известным толчком для широкого развития исследований, посвященных кинетике растворения [3—10, 60—70].

Огромный фактический материал, накопленный в итоге изучения разнообразных гетерогенных реакций растворения, выявил недостаточность теории неподвижного диффузионного слоя В. Нернста. Во-первых, повышение интенсивности перемешивания часто не увеличивает скорости растворения выше известного предела [11—15, 71—77]. Во-вторых, разные модификации одного и того же вещества и даже разные грани одного и того же кристалла растворяются с различной скоростью [16—18, 76—80]. В-третьих, в ряде случаев незначительные добавки к растворителю поверхностно-активных или коллоидальных веществ, не изменяя сколько-нибудь существенно коэффициента диффузии, вызывают резкое торможение процесса растворения [19, 20]. Процессы растворения далеко не всегда протекают по закону мономолекулярных реакций [21, 71—74]. Наконец, прямые наблюдения доказали невозможность существования неподвижного диффузионного слоя необходимой по теории В. Нернста толщины [81—86].

Ряд исследователей указывали на возможность создания теории растворения на основе кинетической теории материи без привлечения понятия о диффузионном слое [13, 22, 76, 77, 87—89]. В более детальной форме такая попытка была сделана С. Мийамото [90]. Однако, помимо специфического недостатка теории Мийамото — игнорирования природы растворителя, — кинетическая теория растворения в целом в настоящем ее состоянии пока не оставляет места химическим реакциям растворения высших порядков, с несомненностью констатированных экспериментальными работами.

Дальнейший прогресс теории растворения был достигнут в работах советских ученых. В свете представлений современной гидродинамики о движении потока жидкости, обтекающей поверхность твердого тела, В. Г Левич построил теорию конвективной диффузии [23, 24]. При диффузионном характере процесса растворения в случаях как ламинарного, так и турбулентного движений жидкости эта теория хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований [18, 25]. Выявлению зависимости скорости химической реакции на границе раздела твердого тела и жидкости от гидродинамических условий постановки эксперимента и свойств жидкой фазы посвящены работы Я. В. Дурдина [26, 27] и А. Б. Здановского [28—30]. Работами Д. А. Франк-Каменецкого [25, 31—33] окончательно обоснованы представления о взаимосвязи диффузионной и кинетической областей растворения, а также о распространении выведенных закономерностей на случай реакций выше первого порядка. В результате детальных исследований последних лет в области диффузионного процесса растворения Г А. Аксельруд предложил уравнения, выражающие скорость растворения при различных гидродинамических режимах обтекания жидкостью твердого тела, включая извлечение растворимого вещества из пористых тел [34—38]. Диффузионной кинетике реакций посвящена работа И. П. Выродова [39].

Обзор современного состояния теории растворения дан А. Л. Ротиняном и В. Л. Хейфецом [40], а также кратко изложен в курсе Мельвин Хьюза [41].

В литературе неоднократно отмечалось значение кинетики гетерогенных реакций взаимодействия твердого вещества с жидкой фазой для познания процессов гидрометаллургии [42, 43, 91]. С этой позиции существенным требованием обеспечения практической значимости разрабатываемых теоретических положений является соответствие их всей сложности совокупного действия многообразных факторов, определяющих течение обычных технических процессов растворения. Другими словами, необходимо рассматривать процесс растворения дисперсного вещества в целом, с учетом изменения размеров и формы зерен твердой фазы по мере течения соответствующей химической реакции того или иного порядка, как это справедливо подчеркивалось И. Н. Плаксиным [42, 43].

Рассматривая с этой точки зрения процесс растворения дисперсного твердого вещества в жидкой фазе и изучая наиболее простые химические реакции растворения, не сопровождающиеся образованием трудно растворимых соединений или выделением газообразных продуктов, во избежание искажающих влияний побочных явлений, мы выявляли изложенные ниже простые закономерности течения процесса и проверяли справедливость уравнений кинетики, выведенных на основе закона действующих масс для реакции растворения различного порядка с учетом значения всех независимых параметров опыта.

Кинетика растворения дисперсного твердого вещества

Для достаточно далекой от состояния равновесия начальной стадии процесса изотермического растворения твердого вещества скорость

растворения можно выразить, исходя из закона действующих масс в форме дифференциального уравнения

$$\frac{dc}{dt} = K \frac{S}{V} c^{\alpha} \qquad (1)$$

где c — концентрация растворителя;
K — константа скорости растворения, величина которой при постоянной температуре определяется природой твердого вещества и растворителя;
S — величина реагирующей поверхности твердого вещества в момент t;
V объем раствора;
α — порядок химической реакции на границе раздела фаз.

Зависимость между скоростью растворения и концентрацией растворителя определяется характером протекающей химической реакции.

При сохранении постоянства величины поверхности растворяющегося вещества в течение опыта процессы простого растворения твердых веществ в жидкости, как правило, протекают по закону мономолекулярных реакций.

Для реакций химического растворения это положение справедливо, когда скорость процесса определяется скоростью диффузии. В противном случае порядок реакции определяется характером химического взаимодействия на границе фаз твердое тело — жидкость в соответствии с законом действующих масс. Как убедительно доказывает ряд экспериментальных исследований, во многих случаях процессы химического растворения характеризуются более высоким, чем первый, порядком реакции. Для гетерогенных реакций, в частности реакций растворения, порядок α определяется не столько возможной стадиальностью течения химической реакции, сколько результирующим влиянием одновременно протекающих процессов адсорбции и десорбции ионов, их гидратации и дегидратации и т. д., т. е. α, по существу, характеризует в целом порядок реакции на границе фаз.

Кроме того, в условиях изменения величины реагирующей поверхности твердого тела в течение процесса растворения наблюдаемый суммарный порядок реакции будет более высокий, чем собственно химической реакции на границе фаз. Действительно, в этом случае падение скорости растворения обусловливается не только изменением концентрации, но и функционально связанным с ним уменьшением величины поверхности по мере растворения зернистого материала, что всегда имеет место на практике при растворении дробленых или измельченных твердых веществ.

Для интегрирования уравнения (1) необходимо все входящие в него переменные параметры процесса выразить в виде явных функций одного из них, изменение которого во времени принять за меру скорости процесса. Преобразованное таким путем дифференциальное уравнение кинетики растворения выразится в наиболее простой форме, если в качестве независимой переменной взять относительную долю твердого вещества, не растворившуюся к моменту времени t. Обозначив эту переменную через η, необходимо выразить параметры c и S через η и за меру скорости принять $\frac{d\eta}{dt}$

Изменение концентрации растворителя в жидкой фазе за время, истекшее от начала реакции, стехиометрически связано с количеством растворяющегося твердого вещества.

Обозначим через θ_0 величину, характеризующую исходное превышение относительного избытка (или недостатка) растворителя над эквивалентным взятому количеству твердого вещества

$$\theta_0 = \frac{Vc_0 - \sigma N_0}{\sigma N_0},$$

где c_0 — исходная концентрация растворителя;

σ — стехиометрический коэффициент, показывающий, сколько молей растворителя необходимо для растворения одного моля твердого вещества;

N_0 — исходное число молей твердого вещества.

Обозначая долю нерастворившегося твердого вещества к моменту времени t через η, получим

$$Vc_0 - Vc = \sigma(N_0 - \eta N_0).$$

После простых преобразований

$$c = c_0 \frac{\theta_0 + \eta}{\theta_0 + 1} \tag{2}$$

Дифференцируя это выражение по t, имеем

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_0}{\theta_0 + 1} \frac{d\eta}{dt}. \tag{3}$$

Если взято эквивалентное количество растворителя, т. е. $\theta_0 = 0$, то формулы (2) и (3) получают вид

$$c = c_0 \eta \tag{2'}$$

и

$$\frac{dc}{dt} = c_0 \frac{d\eta}{dt} \tag{3'}$$

Изменение величины поверхности твердого вещества в процессе растворения. Величина поверхности растворяющегося твердого вещества, представленного в дисперсной форме, уменьшается в процессе растворения. Это изменение функционально связано с принятой за независимую переменную долей нерастворившегося твердого вещества η.

Рассмотрим сначала некоторые частные случаи.

1. Изометричные зерна. Подвергающийся растворению твердый материал представлен зернами, геометрическая форма которых не слишком отличается от изометричной (например, куба, октаэдра, тетраэдра, шара и т. д.), а размеры зерен колеблются в сравнительно узких пределах около среднего значения (узкие классы крупности материала).

В таком случае, обозначая через W_0 и S_0 соответственно объем и величину поверхности твердого вещества в начальный момент, а через W и S — те же величины в момент времени t после начала растворения, имеем соотношение

$$\frac{S}{S_0} = \left(\frac{W}{W_0}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Отношение объема твердого вещества в момент времени t к исходному объему представляет собой долю нерастворившегося вещества. Откуда

$$S = S_0 \eta^{\frac{2}{3}}. \tag{4}$$

2. Зерна с преобладающей величиной одного измерения. Используя прежние обозначения, имеем

$$\frac{S}{S_0}=\left(\frac{W}{W_0}\right)^{\frac{1}{2}}$$

или

$$S=S_0\eta^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

3. Материал с пластинчатой формой зерен. Пренебрегая площадью поверхности краевых кромок пластинки по сравнению со всей площадью ее поверхности, получим

$$S=S_0=\text{const}$$

или

$$S=S_0\eta^0 \tag{6}$$

4. Монодисперсный материал, близкий к изометричному (классы крупности дробленого или измельченного материала). Размеры и форму зерна такого материала будем характеризовать, фиксируя средние значения ширины его b_0, длины $l=\mu_0 b_0$ и высоты $h=\nu_0 b_0$, где коэффициенты $\mu_0>1$ и $\nu_0<1$.

Для не слишком большого интервала времени можно принять, что скорость растворения в каждый данный момент одинакова на всех гранях зерна. Это допущение не соответствует действительному изменению поверхности для кристаллического вещества, так как разные грани кристаллов могут растворяться с различной скоростью. Однако при растворении измельченных твердых тел мы имеем дело не с кристаллами, а с зернами, представляющими собой разнообразные обломки и осколки кристаллов или их агрегатов. Таким образом, с известным приближением принятое предположение может характеризовать это явление, более подробный анализ которого слишком сложен. Кроме того, нужно иметь в виду, что при всяком гидрометаллургическом процессе растворения зернистого твердого вещества приходится иметь дело с огромным числом зерен, тем большим, чем ниже крупность материала. Эта совокупность зерен выступает в каждый данный момент процесса как материал, имеющий некоторую среднюю активность поверхности, поскольку все разнообразные грани разлома или равновозможны (при отсутствии спайности), или же преобладают поверхности излома, соответствующие плоскостям спайности.

Принятое допущение о скорости растворения в каждый данный момент на всех гранях зерна позволяет вывести уравнения, характеризующие закономерность изменения поверхности и объема по мере растворения. Однако решение этой системы уравнений в общем виде при произвольных заданных величинах b_0, μ_0 и ν_0 весьма сложно. Задача решается лишь приближенно, путем разложения в ряды с отбрасыванием членов высших порядков. Но для начальной стадии процесса, когда доля не растворенного еще вещества относительно велика ($\eta\geqslant 0{,}8$—$0{,}9$), без существенной погрешности можно принять

$$S=S_0\eta^{\beta}$$

где показатель степени β находится в пределах $\frac{2}{3}>\beta>0$ и в большинстве случаев близок $\frac{2}{3}$

В продуктах дробления или измельчения минерального сырья форма зерен, как правило, не слишком отличается от изометричной. Для зерен дробленого материала средние значения μ_0 обычно находятся в преде-

лах 1,2—1,6 и редко достигают 2. Наиболее часто встречаются зерна со значениями 1,4—1,6. Второй параметр формы зерен ν_0 может быть принят равным $\nu_0 \approx \frac{1}{\mu_0}$. В этом случае изменение величины поверхности по мере растворения зерен с допустимой погрешностью может быть равным точному выражению для изометричного материала

$$S \approx S_0 \eta^{\frac{2}{3}}$$

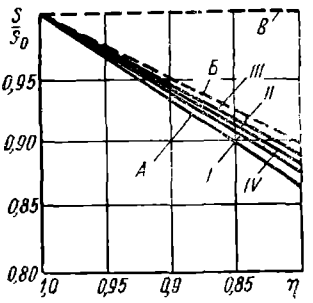


Рис. 1. Растворение монодисперсного материала с различной формой зерен:
А — изометричный материал; *Б* — предельно-вытянутые зерна; *В* — предельно-пластинчатые зерна; *I* — галенит $\mu_0 = 1{,}52$; $\nu_0 = 0{,}73$; *II* — малахит $\mu_0 = 1{,}65$; $\nu_0 = 0{,}59$; *III* — апатит $\mu_0 = 1{,}50$; $\nu_0 = 0{,}48$; *IV* — сфалерит $\mu_0 = 1{,}58$; $\nu_0 = 0{,}57$

На рис. 1 показаны зависимости между $\frac{S}{S_0}$ долей нерастворившегося твердого вещества η, геометрически вычисленные по найденным средним значениям μ_0 и ν_0 для четырех исследованных минералов, отличающихся один от другого различной спайностью. Кривые для изометричных зерен, вытянутых зерен и зерен с промежуточными значениями μ_0 и ν_0 в довольно значительном интервале начальной стадии процесса находятся сравнительно близко одна к другой. Лишь при резко выраженной пластинчатости материала должны наблюдаться значительные отклонения в ходе кривой.

5. Растворение полидисперсного материала. Приведенные рассуждения относятся к случаю химического растворения монодисперсного материала, что редко встречается в практике. Несравненно чаще приходится иметь дело с совокупным растворением зерен разной крупности.

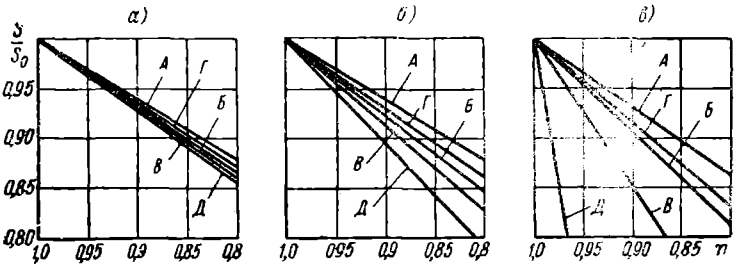


Рис. 2. Растворение полидисперсного материала: *а* — один класс крупности; *б* — четыре смежных класса крупности; *в* — двенадцать смежных классов крупности
А — монодисперсный материал; распределение равномерное: *Б* — по числу зерен; *В* — по объему (весу) зерен; распределение неравномерное: *Г* — с преобладанием мелочи (90% по весу самого тонкого класса и 10% наиболее крупных зерен); *Д* — крупных зерен (90% по весу наиболее крупных зерен и 10% наиболее мелких зерен)

На рис. 2 представлены зависимости между $\frac{S}{S_0}$ соответственно для одного, четырех и двенадцати смежных классов крупности шкалы с модулем $\sqrt{2}$. Иначе, крайние размеры зерен на рис. 2, *а* отличаются одно от другого в 1,4 раза, на рис. 2, *б* — в 4 раза, на рис. 2, *в* — в 64 раза. Кривые каждого рисунка соответствуют различиям в характеристиках распределения зерен по их размерам в пределах взятых интервалов крупности. Кривые для узко классифицированного материала, независимо от характеристики распределения, почти на всем протяжении расположены достаточно близко к кривой, выражающей

зависимость между $\frac{S}{S_0}$ и η для монодисперсного изометричного материала. Для широко классифицированного полидисперсного материала кривые отклоняются от этой функции тем в большей степени, чем шире шкала классификации, особенно при резко выраженной неравномерности распределения зерен по крупности. Для начальных моментов реакции полученная зависимость может быть приближенно характеризована уравнением

$$S = S_0 \eta^{\beta}$$

где показатель степени β в большей или меньшей степени превышает значение 2/3.

Обозначив через A_0 исходную величину поверхности одного моля твердого вещества, т. е. $S_0 = A_0 N_0$, получаем выражение изменяющейся величины поверхности растворяющегося вещества

$$S = A_0 N_0 \eta^{\beta} \tag{7}$$

где, как указано выше, β для зернистого материала с формой зерен, не слишком сильно отличающейся от изометричной и с не слишком большим интервалом размеров зерен, с достаточным приближением может быть принят равным 2/3, во всяком случае для начальной стадии процесса.

Дифференциальные уравнения кинетики растворения. Заменяя в уравнении (1) величины $\frac{dc}{dt}$, c и S на их выражения через η, после простых преобразований получаем

$$\frac{d\eta}{dt} = -K \frac{c_0^{\alpha} A_0}{\nu} \left(\frac{\theta_0 + \eta}{\theta_0 + 1}\right)^{\alpha} \eta^{\beta} \tag{8}$$

где за меру скорости реакции принята производная $\frac{d\eta}{dt}$, характеризующая изменение доли нерастворившегося твердого вещества η в единицу времени.

Разумеется, в качестве переменных могут быть взяты и другие величины, функционально связанные с η, а за меру скорости реакции можно принять скорость изменения во времени соответствующего независимого параметра процесса. Однако некоторые параметры процесса неудобны для выражения его скорости, потому что в определенных условиях постановки эксперимента величина их может быть сделана постоянной в течение процесса. Скорость изменения относительного избытка или недостатка растворителя, например, не может быть взята за меру скорости процесса при эквивалентном его количестве. По тем же соображениям не следует принимать за меру скорости процесса скорость уменьшения величины поверхности растворяющегося твердого вещества.

В других выражениях скорости процесса [например, в функциональной зависимости от концентрации растворителя или в форме выведенного выше уравнения (8)] с падением концентрации по мере хода процесса или приближением доли растворившегося вещества к ее предельному значению ($\eta = 0$ при $\theta_0 \geqslant 0$, т. е. при избытке или эквивалентном количестве растворителя и $\eta = -\theta_0$ при $\theta_0 < 0$, т. е. при недостаточном его количестве) абсолютная величина соответствующей производной непрерывно уменьшается и становится исчезающе малой. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию результатов опыта, маскируя закономерности процесса и мешая выявлению влияния исходных параметров опыта.

Остальные переменные параметры опыта с точки зрения выбора меры скорости реакции обладают тем же специфическим недостатком, т. е. при неизменных условиях опыта соответствующие производные изменяются, как функции выбранной определяющей независимой переменной, во всех случаях постепенно затухая по мере течения процесса.

Поэтому для наиболее четкого выявления закономерностей процесса правильнее, с этой точки зрения, за меру скорости растворения принять скорость изменения такой переменной величины, которая, неограниченно возрастая в течение процесса, изменялась бы пропорционально времени. Эта переменная величина U, которую назовем приведенным извлечением, должна, по условию, удовлетворять уравнению кинетики процесса

$$U = Lt, \tag{9}$$

где L — постоянная в условиях опыта величина, значение которой определяется как химической природой твердого вещества и растворителя, так и исходными значениями независимых параметров опыта.

В таком случае скорость процесса, выражающаяся частной производной

$$\frac{\partial U}{\partial t} = L, \tag{10}$$

остается постоянной в течение опыта. Эту величину в соответствии с обычно принятым обозначением назовем *приведенной скоростью растворения*.

Для раскрытия физического смысла уравнения (9) необходимо установить способ вычисления величины U по непосредственным результатам эксперимента и определить в явной форме зависимость константы L от исходных значений параметров опыта.

Обращаясь к уравнению (8) и разделяя переменные, получим

$$-\eta^{-\beta}\left(\frac{\eta+\theta_0}{1+\theta_0}\right)^{-\alpha} d\eta = K\frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma}\, dt.$$

Интегрируя левую часть этого уравнения от 1 до η, а правую соответственно от 0 до t, можем написать

$$\int_1^{\eta} \eta^{-\beta}\left(\frac{\eta+\theta_0}{1+\theta_0}\right)^{-\alpha} d\eta = K\frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma}\, dt. \tag{11}$$

Обозначая постоянную в условиях опыта величину

$$K\frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma} = L \tag{12}$$

и введя переменную

$$U = (1+\theta_0)^{\alpha}\int_{\eta_i}^{1} (\eta_i+\theta_0)^{-\alpha}\eta_i^{-\beta} d\eta_i, \tag{13}$$

будем иметь

$$U = Lt,$$

т. е. уравнение (9), представляющее собой общее уравнение кинетики процесса, выраженной в форме пропорциональной зависимости между величиной приведенного извлечения U и временем.

Соответственное выражение для скорости реакции, следовательно, может быть написано в виде

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial \left[(1+\theta_0)^{\alpha} \int_{\eta}^{1} \eta^{-\beta} (\eta + \theta_0)^{-\alpha} d\eta \right]}{\partial t} = K \frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma} = L \qquad (14)$$

или

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -(1+\theta_0)^{\alpha} \eta^{-\beta} (\eta + \theta_0)^{-\alpha} \frac{d\eta}{dt} = K \frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma} \qquad (14')$$

где производная $\frac{\partial U}{\partial t}$ представляет собой величину, названную выше *приведенной скоростью растворения.*

Таким образом, кинетика растворения может быть выражена общим уравнением

$$U = K \frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma} t. \qquad (15)$$

Уравнение (15) представляет собой уравнение прямой линии, проходящей через начало координат, наклон которой к оси абсцисс при одинаковых постоянных значениях параметров A_0, c_0 и σ и одном и том же порядке реакции определяется величиной константы скорости реакции K. Для определения ее из опытных данных при известных значениях A_0, c_0, σ и α необходимо для известного значения t вычислить величину U по уравнению (13), где значение η должно определяться экспериментально. Таким образом, задача сводится к решению уравнения (13), которое не интегрируется в общем виде. Но для наиболее важных и интересных частных случаев определенных значений величин α, β и θ_0 его можно привести к сравнительно простой форме.

Эквивалентное количество растворителя. Положим, что $\theta_0 = 0$, т. е. что взято эквивалентное количество растворителя по отношению к исходному количеству твердого вещества. Тогда из уравнения (13), если $\alpha + \beta \neq 1$, имеем

$$U = \int_{\eta}^{1} \eta^{-\beta-\alpha} d\eta = \frac{1 - \eta^{1-(\alpha+\beta)}}{1 - (\alpha + \beta)} \qquad (16)$$

Если $\alpha + \beta = 1$, получаем

$$U = \int_{\eta}^{1} \eta^{-1} d\eta = -\ln \eta. \qquad (16')$$

В зависимости от порядка реакции α и закономерности изменения величины поверхности твердого вещества в процессе растворения β могут быть написаны соответствующие уравнения кинетики для отдельных частных случаев. Табл. 1 наглядно показывает повышение порядка реакции по отношению к первоначальному в соответствии с изменением β от 0 до $^2/_3$.

Аналогичные уравнения кинетики легко могут быть получены и для любых дробных значений α.

Бесконечный избыток растворителя. Этот случай представляет собой растворение твердого вещества при очень большом избытке растворителя, когда практически концентрация его остается постоянной

Таблица

Уравнения кинетики реакций разного порядка при эквивалентном количестве растворителя

Порядок реакции α	Общие уравнения для разных значений β	Растворение монодисперсного изометричного материала, $\frac{2}{3}$	Растворение материала с постоянной величиной поверхности, $\beta = 0$
$U = K\frac{A_0 c_0^{\alpha} t}{\sigma}$	$U = \frac{\eta^{1-(\alpha+\beta)} - 1}{(\alpha+\beta) - 1}$	$U \quad \frac{\eta^{\frac{1}{3}-\alpha} - 1}{z - \frac{1}{3}}$	$U = \frac{\eta^{1-\alpha} - 1}{\alpha - 1}$
$\alpha = 0$			
$U = K\frac{A_0}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{1-\beta} - 1}{\beta - 1}$	$U = 3\left(1 \quad \eta^{\frac{1}{3}}\right)$	$U = 1 -$
$\alpha = 1$			
$U = K\frac{A_0 c_0^2}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{-\beta} - 1}{\beta}$	$U \quad \frac{3\left(\eta^{-\frac{2}{3}} - 1\right)}{2}$	$U = \ln \eta$
$\alpha = 2$			
$U = K\frac{A_0 c_0^2}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{-(\beta+1)} - 1}{\beta + 1}$	$U = \frac{3\left(\eta^{-\frac{5}{3}} - 1\right)}{5}$	$U = \frac{1}{\eta} - 1$
$\alpha = 3$			
$U = K\frac{A_0 c_0^3}{\sigma} t$	$U = \frac{\eta^{-(\beta+2)} - 1}{\beta + 2}$	$U = \frac{3\left(\eta^{-\frac{8}{3}} - 1\right)}{8}$	$U = \frac{\eta^{-2} - 1}{2}$

в течение опыта. Принимая $t_0 = \infty$, из уравнения (13) получаем [1]

$$U = \int_{\eta}^{1} \eta^{-\beta} d\eta = \frac{1 - \eta^{1-\beta}}{1 - \eta}. \qquad (17)$$

Таким образом, при бесконечном избытке растворителя ход процесса не зависит от первоначального порядка реакции и определяется только величиной β.

В частности, при $\beta = 2/3$ уравнение (17) принимает вид

$$U = 3\left(1 \quad \eta^{\frac{1}{3}}\right) \qquad (17')$$

и при $\beta = 0$

$$U = 1 - \eta. \qquad (17'')$$

Эти формулы дают наглядный способ определения первоначального порядка реакции на основе экспериментального изучения кинетики процесса, когда неизвестны величины K, A_0 и σ. Действительно, из уравнения (15)

$$\frac{U}{t} = K\frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma}$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\lg\left(\frac{U}{t}\right) = \alpha \lg c_0 + \lg\frac{KA_0}{\sigma}$$

[1] Так как $\beta \neq 1$, то функция U в этом случае не может быть представлена в логарифмической форме.

е. уравнение прямой линии вида $y=ax+b$; наклон ее к оси абсцисс равен порядку реакции α, для определения которого можно не иметь значения постоянного члена $\lg\frac{KA_0}{\sigma}$

В данном случае в выражение $U=\frac{1-\eta^{1-\beta}}{1-\beta}$ не входит величина α. Определяя экспериментально величину U при задаваемых значениях t для ряда опытов с разными значениями начальной концентрации растворителя c_0 и графически изобразив зависимость между $\lg\left(\frac{U}{t}\right)$ и $\lg c_0$, по наклону полученной прямой непосредственно находим первоначальный порядок реакции. На практике для расчета можно пользоваться формулами, выведенными в предположении бесконечного избытка растворителя, при достаточно больших, но вполне достижимых значениях θ_0, когда концентрация растворителя в течение наблюдаемого процесса практически может быть принята неизменной.

Другой способ определения порядка реакций растворения, применяемый при любом конечном избытке (или недостатке) растворителя, заключается в определении скоростей растворения, соответствующих начальному моменту реакции при различных исходных концентрациях растворителя.

Для начального момента $\eta=1$ из уравнения (14′)

$$\left|\frac{\partial U}{\partial t}\right|_{t=0}=\left|-\frac{d\eta}{dt}\right|_{t=0}=R_0=K\frac{A_0c_0^{\alpha}}{\sigma} \qquad (18)$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\lg R_0=\alpha\lg c_0+\lg\frac{KA_0}{\sigma},$$

т. е. уравнение прямой линии вида $y=ax+b$. Откладывая экспериментально установленные значения $\lg R_0$ по оси ординат, а значения $\lg c_0$ — по оси абсцисс, определяем величину α по наклону полученной прямой к оси абсцисс.

Другие методы определения порядка реакции в приложении к гетерогенным процессам химического растворения оказываются значительно менее эффективными и мало надежными.

Конечный избыток (или недостаток) растворителя. Так как в общем виде уравнение (13) не интегрируется, для конечных значений взятого избытка или недостатка растворителя, когда $\theta_0\neq 0$ и не может быть принято бесконечно большим, необходимо рассмотреть отдельные частные случаи конкретных значений α и β.

Приведем результаты интегрирования для наиболее интересного и важного случая растворения дисперсного материала при $\beta=\frac{2}{3}$

1. Если $\alpha=0$, т. е. реакция нулевого порядка, то уравнение (13) при любом значении $\beta\neq 1$ обращается в выражение

$$U=\frac{1-\eta^{1-\beta}}{1-\beta}$$

полностью идентичное уже рассмотренному случаю бесконечного избытка растворителя.

2. Если $\alpha=1$ и $\beta=\frac{2}{3}$

$$U=\frac{1+\theta_0}{2\theta_0^{\frac{2}{3}}}\ln\frac{\left(\eta^{\frac{2}{3}}-\eta^{\frac{1}{3}}\theta_0^{\frac{1}{3}}+\theta_0^{\frac{2}{3}}\right)\left(\theta_0^{\frac{1}{3}}+1\right)^2}{\left(1-\theta_0^{\frac{1}{3}}+\theta_0^{\frac{2}{3}}\right)\left(\theta_0^{\frac{1}{3}}+\eta^{\frac{1}{3}}\right)^2}+$$

$$+\frac{(1+\theta_0)\sqrt{3}}{\theta_0^{\frac{2}{3}}}\left(\operatorname{arctg}\frac{\theta_0^{\frac{1}{3}}-2\eta^{\frac{1}{3}}}{\theta^{\frac{1}{3}}\sqrt{3}}-\operatorname{arctg}\frac{\theta_0^{\frac{1}{3}}-2}{\theta^{\frac{1}{3}}\sqrt{3}}\right). \qquad (19)$$

3. Для реакций второго порядка при $\alpha=2$ и $\beta=\frac{2}{3}$

$$U=\frac{(\theta_0+1)-\eta^{\frac{1}{3}}(\eta+\theta_0)^{-1}(\theta_0+1)^2}{\theta_0}+\frac{(1+\theta_0)^2}{3\theta_0^{\frac{5}{3}}}\times$$

$$\times\ln\frac{\left(\eta^{\frac{2}{3}}-\eta^{\frac{1}{3}}\theta_0^{\frac{1}{3}}\quad\theta_0^{\frac{2}{3}}\right)\left(\theta_0^{\frac{1}{3}}+1\right)^2}{\left(1-\theta_0^{\frac{1}{3}}\quad\theta_0^{\frac{2}{3}}\right)\left(\theta_0^{\frac{1}{3}}+\eta^{\frac{1}{3}}\right)^2}+\frac{2(\theta_0+1)^2}{\theta_0^{\frac{5}{3}}\sqrt{3}}\times$$

$$\times\left(\operatorname{arctg}\frac{\theta_0^{\frac{1}{3}}-2\eta^{\frac{1}{3}}}{\theta_0^{\frac{1}{3}}\sqrt{3}}-\operatorname{arctg}\frac{\theta_0^{\frac{1}{3}}-2}{\theta_0^{\frac{1}{3}}\sqrt{3}}\right) \qquad (20)$$

4. Для реакций третьего порядка при $\alpha=3$ и $\beta=\frac{2}{3}$

$$U=\frac{(\theta_0+1)-\eta^{\frac{1}{3}}(\eta+\theta_0)^{-2}(\theta_0+1)^3}{2\theta_0}+\frac{5(\theta_0\quad1)^2-5\eta^{\frac{1}{3}}(\eta+\theta_0)^{-1}(\theta_0+1)^3}{6\theta_0^2}+$$

$$+\frac{5(\theta_0+1)^3}{18\theta_0^{\frac{8}{3}}}\ln\frac{\left(\eta^{\frac{2}{3}}-\eta^{\frac{1}{3}}\theta_0^{\frac{1}{3}}+\theta_0^{\frac{2}{3}}\right)\left(\theta_0^{\frac{1}{3}}+1\right)^2}{\left(1-\theta_0^{\frac{1}{3}}+\theta_0^{\frac{2}{3}}\right)\left(\theta_0^{\frac{1}{3}}+\eta^{\frac{1}{3}}\right)^2}+\frac{5\sqrt{3}(\theta_0+1)^3}{9\theta_0^{\frac{8}{3}}}$$

$$\times\left(\operatorname{arctg}\frac{\theta_0^{\frac{1}{3}}-2\eta}{\theta_0^{\frac{1}{3}}\sqrt{3}}-\operatorname{arctg}\frac{\theta_0^{\frac{1}{3}}-2}{\theta_0^{\frac{1}{3}}\sqrt{3}}\right). \qquad (21)$$

При $\theta_0=0$ эти уравнения обращаются в приведенные выше выражения для случаев эквивалентного количества растворителя.

Аналогичным путем получены уравнения и при $\beta=0$, т. е. для случая сохранения постоянной величины поверхности в процессе растворения.

1. Для реакций первого порядка $\alpha=1$, $\beta=0$, $\theta_0\neq0$

$$U=(1\quad\theta_0)\ln\frac{1+\theta_0}{\eta+\theta_0}. \qquad (19')$$

2. Для реакций второго порядка при $\alpha=2$, $\beta=0$ и $\theta_0\neq0$

$$U=(1+\theta_0)\frac{1-\eta}{\theta_0+\eta} \qquad (20')$$

3. Для реакций третьего порядка при $\alpha=3$, $\beta=0$, $\theta_0 \neq 0$

$$U=\frac{1}{2}(1+\theta_0)^3\left[(\eta+\theta_0)^{-2}-(1+\theta_0)^{-2}\right]. \qquad (21)$$

Выведенные уравнения кинетики процесса взаимодействия дисперсного твердого вещества с жидкой фазой справедливы для всех реакций прямого химического растворения, не сопровождающихся, однако, побочными явлениями образования нерастворимых соединений на поверхности твердого вещества, которые вызывали бы резкое замедление или даже полное прекращение реакции. Кроме того, так как эти уравнения выведены для достаточно далекого от состояния равновесия процесса растворения монодисперсного, близкого к изометричному, зернистого материала, проводить эксперимент следует в условиях температуры и концентрации растворителя, обеспечивающих медленное протекание процесса. При этом, чем шире интервалы размеров растворяемых твердых частиц, тем более низкими пределами извлечения должно быть ограничено наблюдение процесса для получения приемлемых по точности результатов.

Экспериментальное изучение процессов растворения дисперсного твердого вещества

Выведенными уравнениями кинетики можно пользоваться для точного установления величины константы скорости растворения K, а также для оценки величины удельной поверхности дисперсного твердого вещества, если только известен порядок реакции α. Этот порядок не определяется непосредственно уравнением химической реакции, представляя собой суммарный результат совокупного действия отдельных элементарных процессов, и должен быть определен из опыта одним из указанных выше методов. По этой причине для гетерогенных реакций растворения α может выражаться не только целым, но и дробным числом. Однако обычно с достаточным приближением порядок реакции может быть приравнен целому числу.

В табл. 2 приведены примеры реакций растворения различного порядка, установленного в итоге проведенных опытов обработки классифицированных по крупности продуктов дробления и измельчения твердых веществ соответственно выбранными растворителями. Опыты проводились при строго постоянной температуре, колебания которой не превышали 0,1—0,2° Величина удельной поверхности исходного материала оценивалась детальным измерением зерен под микроскопом.

Таблица 2

Порядок реакций простого и химического растворения

Твердая фаза	Растворитель	Порядок реакции
Бензойная кислота	Вода	1
Гипс		1
Кварц	Плавиковая кислота	1
Апатит	Азотная	
Пирит		
Халькопирит		
Сфалерит		
Гематит	Соляная	2
Магнетит		3

На основе порядка реакции α по соответствующему уравнению для вычисления приведенного извлечения $U=f(\eta)$ по результатам опытов рассчитывались значения U для разных моментов времени t и таким образом определялась искомая функция (15)

$$U = K\frac{A_0 c_0^{\alpha}}{\sigma} t,$$

так как величины c_0 и σ известны, а A_0 независимо определялась микроскопически. Отсюда рассчитывалась величина константы скорости растворения

$$K = \frac{\sigma}{A_0 c_0^{\alpha}} \frac{U}{t} \qquad (22)$$

Несмотря на известные трудности определения величины поверхности зернистого материала, такой способ установления величины констант скорости реакций в целях изучения кинетики растворения дисперсного твердого вещества, несомненно, правильнее обычно применяемого метода растворения твердого тела со специально подготовленной поверхностью заданного размера, величина которой принимается постоянной в процессе растворения.

И действительно, для многих природных минеральных объектов часто трудно, а иногда практически невозможно (из-за чрезвычайной трудности подыскания штуфных образцов надлежащего размера) изготовить образцы с величиной подготовленной поверхности, достаточной для обеспечения необходимой точности определений. Величина реагирующей поверхности зернистого материала в сотни и тысячи раз превосходит величину поверхности одинаковой массы того же вещества в форме сплошного образца, что значительно облегчает контроль процесса и увеличивает точность определений при весьма медленно протекающих реакциях, когда абсолютные количества вещества, переходящие в раствор, крайне незначительны. Как показали многие исследования, величина отшлифованной или даже отполированной поверхности не может быть признана в точности равной ее геометрической площади, а главное — неизменной в течение процесса растворения в силу неравномерности растворения отдельных частей. Наконец, что самое существенное, величина константы по опытам растворения зернистого материала определяется в условиях вполне идентичных условиям наиболее важных и интересных для практики процессов растворения дробленых или измельченных минеральных веществ. Это может иметь особо существенное значение для быстро протекающих реакций, когда для достижения постоянства определяемых величин необходимо особо интенсивное перемешивание раствора. Тождественность гидродинамических условий при определении значений константы и при последующих экспериментальных исследованиях кинетики процесса в практических целях (оценка величины поверхности продуктов измельчения, характеристика химической активности испытуемого материала в зависимости от крупности помола и т. п.) способствует получению постоянных, легко повторяемых результатов.

Постоянство констант независимо от значений исходных параметров опыта наглядно иллюстрируется рис. 3, где для ряда исследованных реакций растворения показаны зависимости $U\frac{\sigma}{A_0 c_0^{\alpha}} = Kt$ от t.

Они выражены прямыми линиями, наклон которых к оси абсцисс характеризует значение константы K при данной температуре. Точками отмечены значения Kt, фактически полученные при всех опытах, поставленных при соответствующей температуре, независимо от значения

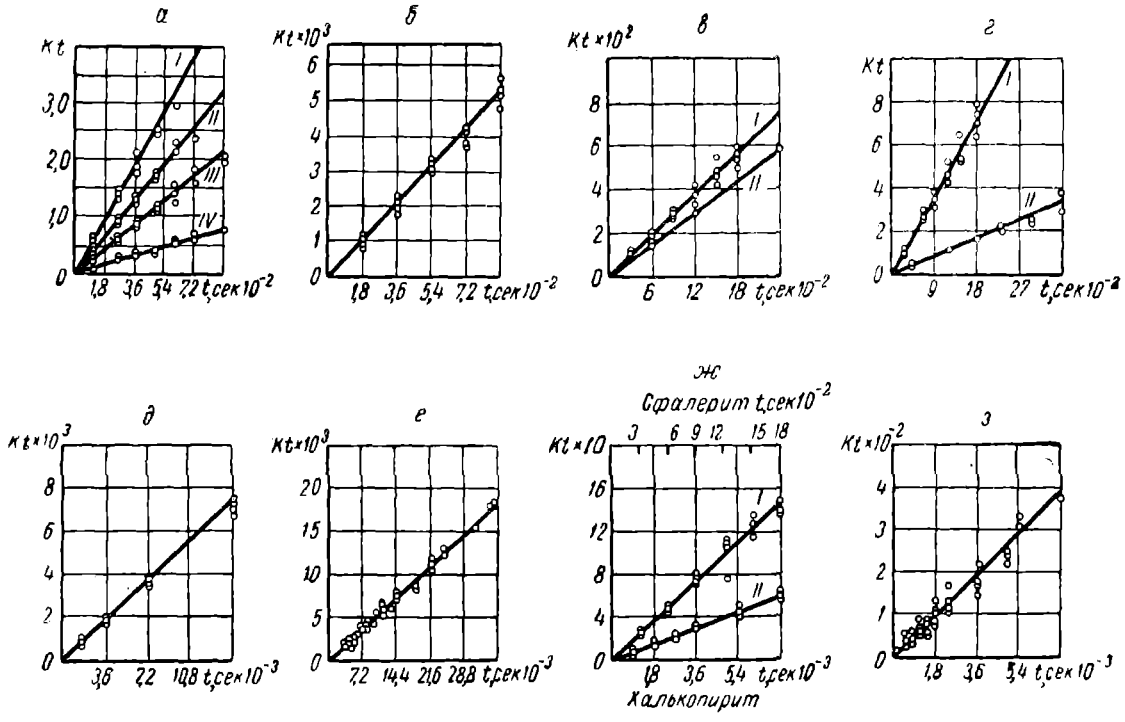


Рис 3. Кинетика растворения дисперсных твердых веществ:

а — бензойной кислоты в воде (*I* — при 35°, *II* — при 25° и *III* — при 15°) и гипса (*IV* — при 25°); *б* — апатита в азотной кислоте разной концентрации при 20°; *в* — гематита в соляной кислоте при 40° (*I* — плотный гематит; *II* — железная слюдка); *г* — пирита в азотной кислоте разных концентраций (*I* — при 40°, *II* — при 25°); *д* — кварца (—150+200 меш) в плавиковой кислоте различной концентрации; *е* — классов кварца разной крупности в плавиковой кислоте (по опытам Гросса и Циммерлея); *ж* — сфалерита *I* и халькопирита *II* в азотной кислоте разных концентраций при 40°; *з* — магнетита в соляной кислоте разных концентраций при 40°

остальных параметров опыта. За небольшим исключением отдельных выпадающих определений все точки в пределах точности наблюдений расположены достаточно близко вдоль теоретических прямых.

Если стехиометрический коэффициент σ включить в величину константы K, вычисленной по уравнению (22), т. е. выразить ее через

$$K' = \frac{K}{\sigma} = \frac{\frac{U}{t}}{A_0 c_0^{\alpha}} \qquad (22')$$

то изменится только численное значение константы, но не ее размерность, выраженная формулой

$$l^{3\alpha-2} m^{1-\alpha} t^{-1},$$

где l — размерность длины,

m — массы и t — времени.

Таким образом, размерность константы скорости растворения вполне определяется порядком реакции, причем для реакций первого порядка размерность величины K или $\frac{K}{\sigma}$ не содержит размерности массы. Если в уравнении (22) t выражено в секундах, A_0 — в $см^2 \cdot мол^{-1}$, c_0 — в $мол \cdot см^{-3}$ (величины U, σ и α представляют собой отвлеченные числа), то константа скорости растворения выражается в $см^{3\alpha-2} \times мол^{1-\alpha} \cdot сек^{-1}$.

Таблица 3

Константы скорости растворения

Твердая фаза	Растворитель			$t°$	K	$\frac{K}{\sigma}$	Единица измерения
Бензойная кислота	Вода	—	1	15	$2{,}44 \cdot 10^{-3}$		$см \cdot сек^{-1}$
	То же	—	1	25	$3{,}66 \cdot 10^{-3}$		
		—	1	35	$5{,}58 \cdot 10^{-3}$	—	
Гипс	„	—	1	25	$0{,}95 \cdot 10^{-3}$	—	
Кварц	Плавиковая кислота	6	1	25	$5{,}08 \cdot 10^{-7}$	$8{,}47 \cdot 10^{-3}$	
Апатит	Азотная кислота	10	$^2/_3$	20	$5{,}25 \cdot 10^{-6}$	$5{,}25 \cdot 10^{-7}$	$мол^{1/3} \cdot сек^{-1}$
	То же	10	$^2/_3$	25	$6{,}99 \cdot 10^{-6}$	$6{,}99 \cdot 10^{-7}$	
		10	$^2/_3$	30	$8{,}85 \cdot 10^{-6}$	$8{,}85 \cdot 10^{-7}$	
		10	$^2/_3$	35	$12{,}66 \cdot 10^{-6}$	$12{,}66 \cdot 10^{-7}$	
	„	10	$^2/_3$	40	$15{,}54 \cdot 10$	$15{,}34 \cdot 10^{-7}$	
Гематит	Соляная кислота	6	2	40	$4{,}83 \cdot 10^{-5}$	$8{,}05 \cdot 10^{-6}$	
Гематит (железистая слюдка)	То же	6		40	$3{,}78 \cdot 10^{-5}$	$6{,}30 \cdot 10^{-6}$	$см^4 \cdot мол^{-1} \cdot сек^{-1}$
Пирит	Азотная кислота	4	2	40	$39{,}35 \cdot 10^{-4}$	$9{,}84 \cdot 10^{-4}$	
	То же	4	2	25	$9{,}33 \cdot 10^{-4}$	$2{,}33 \cdot 10^{-4}$	
Халькопирит		$^{20}/_3$	2	40	$7{,}79 \cdot 10^{-5}$	$1{,}17 \cdot 10$	
Сфалерит		$^8/_3$	2	40	$8{,}02 \cdot 10^{-}$	$3{,}10 \cdot 10^{-4}$	
Магнетит	Соляная кислота	8	3	40	$5{,}35 \cdot 10$	$6{,}96 \cdot 10^{-}$	$см^7 \cdot мол^{-}$

В отличие от различного рода эмпирических констант абсолютные значения констант K или $\frac{K}{\sigma}$ не зависят от исходных значений концентрации, относительного количества и объема растворителя, величины поверхности твердого вещества и других независимых параметров опыта, за исключением температуры. Для изотермического процесса

в кинетической области растворения величина константы определяется только химической природой твердого вещества и растворителя и представляет собой меру химической активности твердого вещества по отношению к данному растворителю, позволяя дать количественную характеристику этому понятию.

Установленные величины констант (табл. 3) K и $\frac{K}{\sigma}$ для рассмотренных реакций растворения различного порядка расположены в очень широком диапазоне, крайние границы которого в 10^5 раз отличаются одна от другой. Это разнообразие скоростей течения реакций растворения свидетельствует о кардинальных различиях в химической активности отдельных исследованных веществ по отношению к разным растворителям. Знание величины констант, давая количественную оценку химической активности вещества в отдельных реакциях, позволяет сравнивать в этом отношении разные вещества и различные процессы.

Для сравнительной характеристики химической активности различных твердых веществ в реакциях одного порядка могут служить непосредственно величины их констант $\frac{K}{\sigma}$ при одинаковых исходных концентрациях растворителя

$$\frac{\frac{K'}{\sigma'}}{\frac{K''}{\sigma''}} = \frac{\frac{1}{A_0'}\frac{U'}{t}}{\frac{1}{A_0''}\frac{U''}{t}}$$

независимо от их значения.

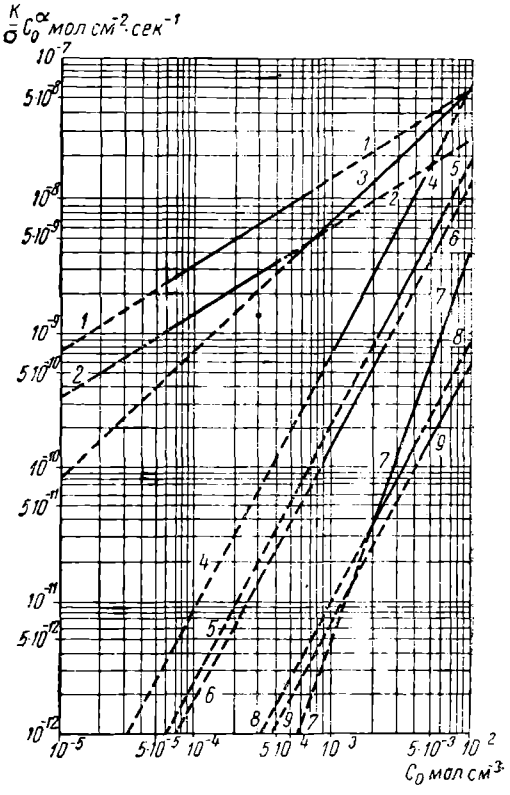


Рис 4. Удельные скорости растворения:
1 — апатита в азотной кислоте при 40°; *2* — то же, при 20°; *3* — кварца в плавиковой кислоте при 25°; *4* — пирита в азотной кислоте при 40°; *5* — сфалерита в азотной кислоте при 40°; *6* — пирита в азотной кислоте при 25°; *7* — магнетита в соляной кислоте при 40°; *8* — халькопирита в азотной кислоте при 40°; *9* — гематита в соляной кислоте при 40°

В случае реакций различного порядка, т. е. при разных α, отношение удельных скоростей растворения $\frac{1}{A_0}\frac{U}{t}$ помимо констант или химической активности веществ, будет зависеть также и от концентрации растворителя

$$\frac{\frac{1}{A_0'}\frac{U'}{t}}{\frac{1}{A_0''}\frac{U''}{t}} = \frac{\sigma'}{\frac{K''}{\sigma''}} c_0^{\alpha'-\alpha''}$$

Если принять $\alpha' > \alpha''$ то по мере повышения исходной концентрации c_0 отношение удельных скоростей растворения возрастает пропорционально $c_0^{\alpha'-\alpha''}$ На рис. 4 в логарифмическом масштабе показаны упомянутые зависимости, рассчитанные по установленным значениям констант для ряда исследованных реакций.

Таким образом, знание констант скорости растворения позволяет дать обоснованный метод количественной характеристики относительной активности взаимодействия различных твердых веществ с разными растворителями.

Зависимость константы скорости растворения от температуры. Для некоторых из исследованных процессов растворения были установлены значения констант K или $\frac{K}{\sigma}$ при разных температурах. Найденные зависимости с хорошим приближением могут быть выражены известным экспоненциальным уравнением

$$K = Ze^{-AT^{-1}} \tag{23}$$

или в логарифмической форме

$$-\ln K = AT^{-1} - B, \tag{24}$$

где T — абсолютная температура;
A, B, Z — эмпирические константы.

В табл. 4 сопоставлены эмпирические значения коэффициентов A, B и Z и энергии активации $E=AR$ с величинами, рассчитанными на основе теории Мийамото. Вычисленные величины энергии активации растворения бензойной кислоты в воде превышают установленное по температурному коэффициенту реакции значение E на 16—17%, что, принимая во внимание предельный характер теории Мийамото, можно признать вполне удовлетворительным. Однако для предэкспоненциального коэффициента Z теория Мийамото дает значения, примерно в 7—8 раз превышающие его экспериментальную величину. Таким образом, теория Мийамото не учитывает влияния природы растворителя при простом растворении или природы среды, в которой растворено действующее вещество жидкой фазы при реакциях химического растворения. Кроме того, эта теория вовсе не учитывает тех процессов химического растворения, кинетика течения которых не соответствует закону мономолекулярных реакций.

Таблица 4

Энергия активации и значения коэффициентов уравнений (23), (24) для некоторых реакций растворения

Твердая фаза	Растворитель	T	K	Экспериментальные значения				Вычисленные по формуле Мийамото	
				A	B	Z	E	Z	E
Бензойная кислота	Вода	288,1	$2{,}44\cdot10^{-3}$	$3{,}64\cdot10^{-3}$	6,61	$7{,}42\cdot10^{2}$	7240	$5{,}59\cdot10^{3}$	8390
		298,1	$3{,}66\cdot10^{-3}$					$5{,}68\cdot10^{3}$	8430
		308,1	$5{,}53\cdot10^{-3}$					$5{,}77\cdot10^{3}$	8470
Гипс	Вода	298,1	$9{,}5\cdot10^{-4}$					$4{,}79\cdot10^{3}$	9150
Кварц	Плавиковая кислота	298,1	$8{,}47\cdot10^{-8}$					$1{,}404\cdot10^{4}$	15 300
Апатит	Азотная кислота	293,1	$5{,}25\cdot10^{-6}$						
		298,1	$6{,}99\cdot10^{-6}$						
		303,1	$8{,}85\cdot10^{-6}$	$5{,}40\cdot10^{3}$	7,2	$1{,}34\cdot10^{3}$	10 760		
		308,1	$12{,}66\cdot10^{-6}$						
		313,1	$15{,}54\cdot10^{-6}$						
Пирит	Азотная кислота	313,1	$39{,}35\cdot10^{-4}$	$8{,}96\cdot10^{3}$	23,06	$1{,}04\cdot10^{10}$	17 820		
		298,1	$9{,}33\cdot10^{-4}$						

Значительное влияние температуры на скорость реакций химического растворения подтверждает необходимость точного термостатирования системы при экспериментальном изучении кинетики процесса. С другой стороны, сравнительно широкие колебания величины температурных коэффициентов для разных реакций растворения дают основу для правильного выбора температурного режима многих важных для практики процессов, позволяя изменять в желаемом направлении степень избирательности действия растворителя по отношению к различным твердым веществам.

ВЫВОДЫ

1. Исходя из закона действующих масс в основу выражения кинетики растворения дисперсного твердого вещества положено обобщенное дифференциальное уравнение, в котором учитывается порядок реакции на границе раздела фаз и изменение величины поверхности в процессе растворения.

2. На основе анализа влияния определяющих параметров процесса химического растворения установлена функциональная зависимость между ними. Это позволяет математически выразить скорость процесса (с учетом изменения величины поверхности твердого вещества по мере растворения) как функцию любого из параметров процесса, выбранного в качестве независимой переменной.

3. Показано, что закономерности процесса растворения выявляются наиболее четко, если за меру скорости растворения принять изменение такой характеризующей процесс величины, которая неограниченно возрастает в течение процесса пропорционально времени реакции. Эта величина, названная *приведенным извлечением* и характеризующая переход твердого вещества в раствор с учетом имеющегося в наличии в каждый момент времени количества реагирующего твердого вещества, функционально связана с параметрами процесса и может быть рассчитана по результатам эксперимента. Производная этой функции по времени или *приведенная скорость* растворения сохраняет постоянную величину в течение процесса, и уравнения кинетики изображаются прямыми линиями, наклон которых к оси абсцисс при неизменных значениях исходных параметров опыта определяется величиной константы скорости реакции.

Всякое иное выражение скорости растворения (например, в форме производной извлечения или концентрации растворителя по времени) в силу предельности изменения параметров процесса не сохраняет постоянства в течение реакции, постепенно затухая по мере хода процесса даже при строго неизменных условиях. Это затрудняет анализ результатов опыта, усложняя и маскируя закономерности процесса.

4. Для расчета приведенного извлечения по результатам опыта дано уравнение, связывающее приведенное извлечение с долей твердого вещества, не растворившейся к данному моменту времени, в функции которой выражены все переменные параметры процесса. Интегрируя это уравнение при определенных частных значениях порядка реакции и показателя, характеризующего закономерность изменения величины поверхности растворяющегося твердого вещества, а также заданного количества растворителя, можно привести приведенное извлечение к сравнительно простой форме и, таким образом, получить выражения кинетики химического растворения дисперсного твердого вещества для реакций различного порядка.

5. Выведенные уравнения кинетики растворения дают возможность: а) достоверно определить порядок гетерогенных химических реакций растворения твердых веществ в жидкой фазе; б) определив ве

личину начальной поверхности твердого вещества каким-либо независимым методом (например, путем прямых измерений размеров зерен под микроскопом), установить величину константы скорости растворения; в) по известной величине константы предвычислить скорость протекания процесса в заданных условиях и оценить степень погрешности отдельных опытов.

6. В итоге проведенных опытов растворения ряда измельченных твердых веществ в жидких растворителях для реакций разного порядка констатировано постоянство констант скорости растворения и совпадение предвычисленных по установленным константам значений скорости растворения с экспериментально найденными. Это свидетельствует о справедливости выведенных уравнений кинетики.

7. При постоянной температуре величина константы скорости растворения, выраженная посредством предложенных уравнений, не зависит от концентрации и количества растворителя, степени дисперсности или величины поверхности твердого вещества и других параметров процесса и в кинетической области растворения целиком определяется химической природой твердого вещества и растворителя.

При этом размерность константы определяется только порядком реакции, независимо от способа выражения скорости растворения, так что численное значение ее остается неизменным при одних и тех же единицах измерения. Поэтому абсолютная величина константы скорости растворения позволяет характеризовать химическую активность твердого вещества по отношению к растворителю, давая количественную оценку этому понятию.

8. Зависимость константы скорости растворения от температуры с хорошим приближением выражается экспоненциальным уравнением и позволяет вычислить энергию активации соответствующих реакций по результатам эксперимента. Сравнение полученных величин с рассчитанными на основе теории Мийамото свидетельствует о недостаточности этой теории, не учитывающей влияния природы жидкой фазы.

9. В итоге работы дан обоснованный метод изучения многих реальных технических процессов растворения дисперсного твердого вещества в целях изыскания путей их интенсификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щукарев А. Н. Распределение веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 1896, т. 28, вып. 6, стр. 604—614.

2. Ничик М. С. О приоритете А. Н. Щукарева в установлении закона кинетики растворения. Журн. физ. хим. 1949, т. 23, вып. 7, стр. 871.

3. Андреев И. И. Скорость роста и растворения кристаллов. Журн. Русс. физ.-хим. об-ва. Ч. хим., 1908, т. 40, вып. 1—5, стр. 397—444.

4. Вильнянский Я. Е. и Меньшикова Е. М. Скорость растворения калийных минералов. «Калий», 1933, № 1, стр. 17—26.

5. Зельвенский Я. Д. К теории растворения. Журн. хим. пром., 1937, т 14, № 4, стр. 292—297.

6. Лошкарев А. Г и Калеватова В. С. Кинетика растворения меди и серебра в водном растворе надсернокислого аммония. Журн. прикл. хим., 1948, т. 21, № 9, стр. 954—958.

7. Плетенев С. А. и Сосунов С. Л. Кинетика растворения металлов в кислотах в присутствии окислителей. Журн. физ. хим., 1939, т. 13, вып. 7, стр. 901—906.

8. Скляренко С. И. и Сахаров Б. А. Кинетика разложения амальгам щелочных металлов водой. Журн. физ. хим., 1947, т. 21, вып. 1, стр. 97—107.

9. Скляренко С. И. и Сахаров Б. А. Кинетика реакции разложения амальгамы лития в воде и в водных растворах хлористого лития и гидрата окиси лития. Журн. общ. хим., 1947, т. 17, вып. 8, стр. 1384—1400.

10. Шультин Л. И. К теории коррозии металлов в растворах. Журн. физ. хим., 1941, т. 15, вып. 3, стр. 359—381; 1944, т 18, вып. 1—2, стр. 61—75.

11. Букштейн В. Скорость растворения поваренной соли. Тр. Всесоюзн. ин-та галургии, 1932.

12. Вайнштейн Ц. В. и Мюллер Р. Л. Исследование скорости растворения щелочных боратных стекол. Журн. физ. хим., 1936, т. 7, вып. 3, стр. 364—387.

13. Гапон Е. Н. Растворимость и скорость растворения твердых веществ. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 1929, т. 61, вып. 3, стр. 369—374.

14. Мюллер Р. Л. Кинетика растворения щелочных борных стекол. Журн. физ. хим., 1936, т. 7, вып. 3, стр. 388—401

15. Мюллер Р. Л. Опыт нахождения общего выражения для скорости растворения твердого тела. Журн. физ. хим., 1936, т. 7, вып. 4, стр. 599—606.

16. Андреев И. И. Наблюдения над растворимостью кубических и тетраэдрических кристаллов хлорноватокислого натрия в чистом маточном растворе. Журн. Русск. физ.-хим. об-ва. Ч. хим., 1908, т. 40, вып. 1—5, стр. 560—561.

17 Казаков А. В. Термика и растворимость минералов (фосфоритных фаций). Тр. второго совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1937, стр. 129—135.

18. Товбин М. и Барам О. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия. Журн. физ. хим., 1949, т. 23, вып. 4, стр. 406—412.

19. Берг Ю. Н. и Вишняков М. Н. Влияние гидрофильных коллоидов на скорость растворения металлических окислов в кислотах. Коллоидный журнал, 1940, т. 6, вып. 1, стр. 71—78.

20. Кузнецов В. А. и Иофа З. А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах. Журн. физ. хим., 1947, т. 21, вып. 2, стр. 201—214.

21. Нэйман М. Б. и Шушунов В. А. Кинетический метод физико-химического анализа. Изд-во АН СССР, 1948.

22. Мельвин-Хьюз Е. А. Кинетика реакций в растворах. ГОНТИ НКТП, 1938.

23. Левич В. Г. Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. Журн. физ. хим., 1948, т. 22, вып. 5, стр. 575—585; вып. 6, стр. 711—720.

24. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1952.

25. Бубен Н. Я. и Франк Каменецкий Д. А. Об абсолютных скоростях растворения. Журн. физ. хим., 1946, т. 20, вып. 3, стр. 225—238.

26. Дурдин Я. В. О кинетическом весе процесса, образующего одно из звеньев в системе сложного процесса. Журн. общ. хим. 1946, т. 16, вып. 8, стр. 1153—1170; вып. 9, стр. 1375—1390.

27. Дурдин Я. В. К вопросу об электрохимической теории растворения металлов в кислотах. Журн. общ. хим., 1947, т. 17, вып. 5, стр. 844—872; 1948, т. 18, вып. 3, стр. 345—363.

28. Здановский А. Б. О роли межфазного раствора в кинетике растворения солей. Журн. физ. хим., 1946, т. 20, вып. 8, стр. 869—880.

29. Здановский А. Б. Кинетический метод определения растворимостей. Журн. прикл. хим., 1947, т. 20, № 12, стр. 1248—1253.

30. Здановский А. Б. О механизме растворения природных солей. Журн. физ. хим., 1951, т. 25, вып. 2, стр. 170—180.

31. Франк-Каменецкий Д. А. К диффузионной теории гетерогенных реакций. Журн. физ. хим. 1939, т. 13, вып. 6, стр. 756—758.

32. Франк-Каменецкий Д. А. Условия применимости метода Боденштейна в химической кинетике. Журн. физ. хим., 1940, т. 14, вып. 5—6, стр. 695—700.

33. Франк-Каменецкий Д. А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Изд-во АН СССР, 1947.

34. Аксельруд Г. А. Диффузия от поверхности шара. Журн. физ. хим., 1953. т. 27, вып. 10, стр. 1446—1464.

35. Аксельруд Г. А. К вопросу о кинетике растворения твердой частицы, движущейся в потоке жидкости. Журн. физ. хим., 1954, т. 28, вып. 10, стр. 1725—1736.

36. Аксельруд Г. А. К вопросу о кинетике растворения твердого тела в условиях естественной конвекции. Журн. физ. хим., 1954, т. 28, вып. 12, стр. 2107—2115.

37 Аксельруд Г. А. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. Изд-во Львовск. политехн. ин-та, 1959.

38. Аксельруд Г. А. Преобразование процессов диффузионного извлечения твердой фазы. Журн. физ. хим., 1961, т. 35, вып. 12, стр. 2766—2769.

39. Выродов И. П. О диффузионной кинетике реакций. Журн. физ. хим. 1963. т. 37, вып. 1, стр. 78—86.

40. Ротинян А. Л. и Хейфец В. Л. Гидрометаллургия и электролиз водных растворов. *Основы металлургии*. Т. I, ч. 1. Металлургиздат, 1961.

41. Мельвин-Хьюз Е. А. Физическая химия. Т 2. Изд-во иностр. лит-ры, 1962.

42. Плаксин И. Н. Окисление и восстановление поверхности минералов в процессах обогащения и гидрометаллургической обработки руд. Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1947, № 10, стр. 1389—1398.

43. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. Металлургиздат, 1958.

44. Bogusky J. G. Ber. Dtsch. Chem. Gez, 1876, N 9, S. 1646; N 10, S. 36.

45. Bogusky J. G. Z. phys. Chem., 1887, N 1, S. 586—604.
46. Wenzel. "Lehre der Verwandschaft", 1777, S. 28.
47. Spring V. Z. phys. Chem. 1887, N 1, S. 210—220.
48. Stefan J. Viener Ak. Ber., 1889, N 98, S. 1418.
49. Veley I. J. Chem. Soc., 1889, N 55, p. 361—382.
50. Veley I. Phyl. Mag., 1891, V 5, N 182, p. 279—289.
51. De-Heens. Bull. Acad. Belg., 1892, N 23, p. 136—140.
52. Zecchini. Gazz. Chim. Ital., 1897, N 27, p. 466—473.
53. Noyes A. A. u. Whitney W. R., Z. phys. Chem., 1897, N 23, S. 689—692.
54. Brunner E. Z. phys. Chem., 1904. N 47, S. 56—102.
55. Nernst W. Theoretische Chemie, 1900, 3 Aufl., Stuttgart, 710—755.
56. Nernst W. Z. phys. Chem., 1904, N 47, S. 52—56.
57. Nernst W. u Merriam. Z. phys. Chem., 1905, N 53, S. 235—244.
58. Nernst W. Z. Elektrochem., 1906, N 7, S 267—269.
59. Bruner L. u Tolloczo. Z. phys. Chem., 1907, N 56, S. 58—71.
60. Wagner C. Z. phys. Chem., 1910, N 71, S. 401—436.
61. Gross J., Zimmerley S. R. a. Swainson S. Y. Utah Eng. Experim. Stat. Bull., 1925, N 16, p, 57—76.
62. Gross J. a. Zimmerley S. R. Amer. Inst. Min. Eng. Tech. Publ., 1928, N 46, p. 1—16.
63. Jacek W. Bull. Internat. de l'Acad. Polonaise, 1931, N 2a, p. 117—142; 1932 N 1, p. 65—73; 1933, N 9; 1934, N 1—2.
64. King C. V a. Braverman M. M. J. Amer. Chem. Soc. 1932, N 54, p. 1744—1757.
65. King C. V. a. Schak. J. Amer. Chem. Soc., 1935, N 57, p. 1212—1217.
66. Roller P. S. J. phys. Chem. 1935, N 39, p. 221—237.
67. Roller P. S. J. Franclin Inst. 1937, N 223, p. 609—633.
68. Abramson M. a. King C. V. J. Amer. Chem. Soc., 1939, N 61, p. 2290—2295.
69. James J. Amer. Chem. Soc., 1943, N 65, p. 39—40.
70. King C. V., Wishinsky a. Blootgoot H. J. Amer. Chem. Soc., 1946, N 68, p. 238—239.
71. Wildermann M. Z. phys. Chem., 1899, N 30, S. 341—382.
72. Drucker Z. Z. phys. Chem., 1901, N 36, S. 173—215 u. 693—709.
73. Wildermann M. Z. phys. Chem., 1909, N 66, S. 445—495.
74. Centnerszwer M. u. Sablocky. Z. phys. Chem., 1926, N 112, S. 445—481.
75. Centnerszwer M. u. Straumanis. Z. phys. Chem., 1927, N 128, S. 369—393.
76. Centnerszwer M. Z. phys. Chem., 1929, N 141, A, S. 297—320.
77. Centnerszwer M. u. Heller. Z. phys. Chem., 1932, N 161, A, S. 113—128.
78. Tamman u. Sartorius. Z. anorg. Chem., 1928, N 175, S. 97—120.
79. Glauner R. Z. phys. Chem., 1929, N 142, S. 67—91.
80. Heine U. Z. Phys.k., 1931, N 68, S. 591—609.
81. Spangenberg K. Z. Kristall. 1924, N 59, S. 383—405.
82. Van-Name R. G. u. Bosworth, Z. anorg. Chem., 1912, N 74, S. 1—20.
83. Van-Name R. G. u. Hill. Z. anorg. Chem., 1914, N 85, S. 279—291.
84. Van-Name R. G. Amer. J. Sci., 1917, N 43, p. 449—460.
85. Behren u. Traube. Z. phys. Chem., 1930, N 146, A, S. 1—29.
86. Bulkley. Bur. Stand. J. Rez., 1931, N 6, p. 89—112.
87. Ericson-Auren T. Z. anorg. Chem. 1901, N 27, S. 209—253.
88. Ericson-Auren T. Z. phys. Chem., 1903, N 45, S. 182—198.
89. Ericson-Auren T. u. Palmaer. Z. phys. Chem. 1906, N 56, p. 689—702.
90. Miyamoto S. Trans. Faraday Soc., 1933, N 29, p. 789—794.
91. Evans U. R. The Corrosion and Oxydation of Metals. 1960, Arnold, London