

А. М. ШЕВЯКОВ, В. В. СЕРДЮК, В. А. БЫКОВ, Ю. А. КОЗЛОВ,
А. Е. ЧЕБОТАРЕВ

**КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРИРОДНЫХ БОРАТОВ
С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 28 I 1974)

В многочисленных работах по исследованию разложения боратов в кислотах (¹⁻⁶) отсутствуют единые количественные закономерности течения процесса и выводы о механизме разложения весьма противоречивы. Поэтому целью данной работы было детальное исследование механизма гетерогенного превращения боратов в соляной кислоте. Взаимодействие боратов с соляной кислотой осложнено образованием промежуточной фазы, состоящей преимущественно из борной кислоты (⁷). Поскольку промежуточная фаза оказывает существенное влияние на транспорт активного реагента (HCl) в зону реакции, нами изучалась скорость ее образования в зависимости от концентрации HCl.

Исследование проводилось методом единичных витающих кристаллов (¹) с учетом влияния скорости потока растворителя (⁸) и методом вращающегося диска. Количество кислоты на поверхности кристаллов определялось как разница между количеством борной кислоты, образовавшейся в результате химического взаимодействия на поверхности, и количеством борной кислоты, перешедшей в объем растворителя вследствие массопереноса (^{9, 10}). Количество образовавшейся борной кислоты рассчитывалось по эквивалентному накоплению ионов Ca²⁺ или Mg²⁺ в растворе. Концентрации ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, а также борной кислоты определялись титриметрически.

Диффузионное торможение в растворе электролита практически не зависит от времени, а является функцией диффузионного потока растворения борной кислоты и выражается в виде

$$S_H = S_0 - S_D, \quad (1)$$

S_0 — скорость растворения борной кислоты в воде и S_D — скорость растворения в соляной кислоте, г/см²·сек.

Скорость суммарного процесса растворения минералов, приведенная по борной кислоте, может быть рассчитана как разность скорости образования борной кислоты в результате реакции и величины диффузионного торможения (рис. 1).

Предложенная схема удовлетворительно объясняет механизм процесса взаимодействия минерала (гидробората, индерита) с соляной кислотой, поскольку экстремальный характер его есть следствие проявления двух процессов, противоположных по характеру. Скорость отдельных стадий процесса в зависимости от концентрации активного реагента может быть рассчитана по следующим уравнениям:

для стадии диффузионного процесса растворения борной кислоты

$$S_D = (S_0 - S_p) e^{-\beta c} + S_p; \quad (2)$$

для стадии диффузионного торможения в растворе электролита

$$S_H = (S_0 - S_p) (1 - e^{-\beta c}); \quad (3)$$

для кинетической стадии образования борной кислоты в результате реакции на поверхности

$$S_T = S_p' - (S_p' - S_0') e^{-\alpha C^n}, \quad (4)$$

для суммарного процесса

$$S = S_T - S_H, \quad (5)$$

S_0 и S_0' — исходные значения скоростей соответствующих стадий при $C=0$, S_0 и S_p' — конечные значения при $C=C_{\max}$, C — концентрация активного реагента, мол/л, n — кажущийся порядок реакции, α , β — константы интенсивности процесса.

Для всех исследуемых минералов скорость диффузионного растворения борной кислоты, а следовательно и скорость образования промежуточной фазы, есть величина постоянная при данной концентрации кислоты. Различия в скоростях суммарных процессов объясняются только кинетическими особенностями стадии образования борной кислоты в результате реакции на поверхности.

На рис. 2 представлены анаморфозы уравнения (4) для четырех изученных боратов. Как видно, характерной особенностью всех анаморфоз является наличие изломов. Подобный факт можно объяснить тем, что скорость реакции на поверхности при малых концентрациях HCl достаточно мала, а скорость диффузионного растворения продуктов реакции еще значительна. Поверхность минерала лишь частично экранирована борной кислотой и без большой ошибки может считаться равнодоступной (11). С увеличением концентрации активного реагента происходит перекрытие поверхности минерала и различные ее участки характеризуются различной доступностью по отношению к диффузии HCl, что сказывается на изменении кинетических параметров процесса. Наиболее наглядным обоснованием сказанного явились результаты исследования поверхности минералов

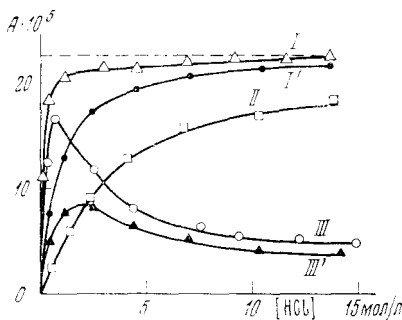


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые стадии разложения (I, I'), стадии накопления промежуточной фазы (II) и суммарного процесса растворения (III, III') (I, III — индерит; I', III' — гидроборатит) в HCl при 25° С. А — поток, г/см²·сек

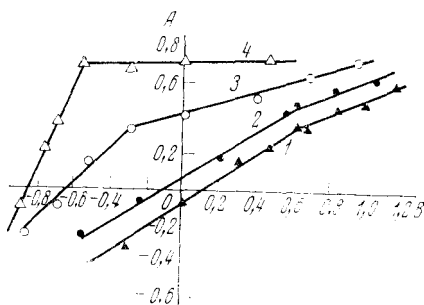


Рис. 2

Рис. 2. Анаморфозы кинетического уравнения (4) разложения боратов. 1 — клеманит, 2 — гидроборатит, 3 — индерит, 4 — улексит

$$A - \lg \left[\left(\lg \frac{S_0 - S_p}{S_T - S_p} / 0,4343 \right) \right]; \quad B - \lg m_{\text{HCl}}$$

методом и.-к. спектроскопии. Образцы минерала (гидроборатита) подвергались обработке HCl различной концентрации в гидродинамических условиях, близких к условиям при кинетических исследованиях ($Re < 500$). Спектры отражения были получены на спектрофотометре UR=20.

Сравнительный анализ спектров (рис. 3) показывает, что характерность спектра не зависит от времени обработки минерала, но существенно изменяется с увеличением концентрации HCl. Так, с ростом концентрации кислоты увеличивается интенсивность полос поглощения, соответ-

Значения кинетических параметров для различных минералов при 25° С и при различной концентрации HCl (m)

Минерал	Гидроборацит		Колеманит		Улексит		Индерит	
	$m < 4$	$m > 4$	$m < 4$	$m > 4$	$m < 0,2$	$m > 0,2$	$m < 0,5$	$m > 0,5$
n	0,68	0,45	0,68	0,42	2,0	0,05	1,0	0,3
α	0,83	1,18	1,17	1,58	15,85	5,37	4,17	2,69

ствующих частотам 1200; 800; 640; 550 см^{-1} . Указанные полосы являются характеристическими для борной кислоты.

Спектр отражения при обработке бората HCl $m > 4$, после удаления с поверхности борной кислоты (вымыванием), соответствовал спектру пандермита, который является более простым боратом (12). Скорость растворения пандермита меньше таковой для исходного бората. Очевидно, этим следует объяснить наличие излома анаморфозы кинетической кривой при растворении гидроборацита.

Это позволяет заключить, что участки поверхности, труднодоступные в диффузионном отношении, являются центрами образования более простых боратов в результате перегруппировки борокислородных полиионов, т. е. в результате изменения соотношения катионов и анионов осуществляется перестройка структурных фрагментов по схеме:

борат с изолированным анионом →
→ слоистый борат → цепочечный борат →
→ борная кислота.

Подобное явление было ранее отмечено для кремнекислородного полииона (13).

Для улексита кинетические исследования также хорошо согласуются со спектральными. Спектры отражения поверхности минерала свидетельствуют о полном экранировании поверхности минерала борной кислотой даже в области малых концентраций HCl ($m < 0,7$).

Характер реакции на поверхности зависит от природы минерала. Структурное состояние промежуточной фазы оказывает решающее влияние на кинетику разложения минерала. В пользу этого суждения говорит и то, что минералы, имеющие одинаковые структурные мотивы борокислородного полииона, проявляют схожесть в кинетическом отношении. Так, для гидроборацита и колеманита, относящихся к боратам с цепочечными полиионами, значения кинетических параметров n близки между собой (табл. 1), но отличны от параметров для улексита и индерита — боратов с изолированными полиионами.

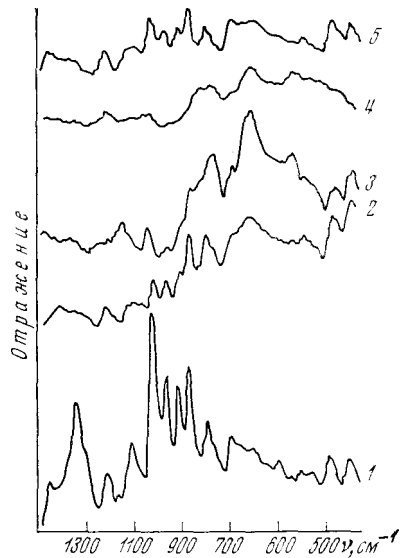


Рис. 3. Спектры отражения поверхности минерала: 1 — исходный образец, 2, 3, 4 — образцы гидроборацита, обработанные соответственно 2, 4 и 10 m HCl, 5 — образец, обработанный 4 m HCl с последующим удалением борной кислоты

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Здановский, Тр. ВНИИГ, в. 33 (1956). ² А. Б. Здановский, В. М. Имамутдинова, ЖФХ, т. 37, № 5, 1095 (1963). ³ А. Б. Здановский, Л. Г. Биктаирова, ЖПХ, т. 40, № 12, 2659 (1967). ⁴ В. М. Имамутдинова, ЖПХ, т. 40, № 11, 2593 (1967). ⁵ В. М. Имамутдинова, ЖПХ, т. 40, № 11, 2596 (1967). ⁶ В. М. Имамутдинова, А. Х. Бекчурова, ЖПХ, т. 40, № 7, 1616 (1967). ⁷ В. М. Имамутдинова, В. В. Сердюк и др., Научно-технич. конфер. технологии силикатов, Ленингр. технол. инст. им. Ленсовета, 12 (1970). ⁸ Н. А. Каражанов, А. К. Кайланов, В. В. Сердюк, ЖПХ, т. 46, № 1, 210 (1972). ⁹ В. В. Сердюк, В. А. Быков, А. А. Фурсей, Деп. ВИНТИ № 5558-73 от 1 марта 1973. ¹⁰ В. В. Сердюк, В. А. Быков, Л. А. Фурсей, Деп. ВИНТИ № 5559-73 от 1 марта 1973. ¹¹ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», 1967. ¹² М. Г. Валяшка, Г. К. Года, ЖНХ, т. 5, 6, 1316 (1960). ¹³ Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961.