

Таким образом, установлена возможность получения ортофосфатов цинка — кобальта $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0,36 \leq x \leq 1,00$). Доказана индивидуальность синтезированных двойных ортофосфатов и объяснена граничность их образования получением предельно насыщенного твердого раствора состава $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Показано, что условия их получения зависят от pH и соотношения исходных компонентов в значительно большей степени, чем от концентрации ортофосфорной кислоты и температуры.

1. Щегров Л. Н., Дзюба Е. Д. Способ получения двухзамещенного ортофосфата никеля. — Журн. прикл. химии, 1972, 45, № 5, с. 937—941.
2. Whitaker A. The crystal structure of hopeit $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. — Acta crystallogr., 1975, 31, N 8, p. 2026—2035.
3. Shannon R. D., Prewitt C. T. Revised values of effective ionic radii. — Ibid., 1970, 26, N 7, p. 1046—1048.
4. Index Powder Diffraction File, ASTM, Published by the joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pennsylvania, 1973, p. 22—222.
5. Соколов Н. Д. Водородная связь. — Успехи физ. наук, 1955, 57, № 2, с. 205—207.
6. Щегров Л. Н. О закономерностях обезвоживания кристаллогидратов на примере трехзамещенных ортофосфатов двухвалентных металлов. — Журн. неорган. химии, 1975, 20, с. 998—1001.

Украинская сельскохозяйственная академия,
Киев

Поступила
16.12.82

УДК 543:622.341.2

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ МИНЕРАЛОВ В РАСТВОРЕ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А. С. Рылькова, Ю. И. Усатенко

Для большинства природных минералов марганца недостаточно сведений о кинетике их растворения, в частности нет данных о растворимости в сульфосалициловой кислоте. Нами исследованы образцы пиролюзита MnO_2 , манганита $MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$ и минералов группы псиломелан — вернадита $mMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ и $MnO_2 \cdot H_2O$, выделенные из руд Никопольского и Чиатурского месторождений. Минеральный состав этих образцов определен по результатам химического, термографического, рентгеноструктурного и микроскопического анализов.

Метод определения манганита, основанный на отделении пиролюзита и псиломелана от манганита в 20 %-ном растворе иодида калия, 0,3—0,4 М по уксусной кислоте, в присутствии 1,5—1,7 г ЭДТА, был предложен ранее [1]. Некоторые органические кислоты взаимодействуют с соединениями марганца с образованием комплексов [2]. Нами установлено, что лимонная, винная и сульфосалициловая кислоты на холоду почти не реагируют с оксидными минералами марганца. Щавелевая кислота на холоду (Т:Ж=1:500, перемешивание 10 мин, концентрация — 0,5—1,0 %-ные растворы) извлекает в раствор марганец из пиролюзита на 58,9—84,1 %, из манганита на 37,6—54,1 % и из псиломелана на 100—100%. При 90° 10 %-ные растворы лимонной, винной и сульфосалициловой кислот за 15 мин (Т:Ж=1:500) извлекают марганец из пиролюзита на 90; 50 и 28 % соответственно, из манганита на 85; 90 % и из псиломелана на 90; 90 и 95 %. Наименьшая растворимость пиролюзита — в 10 %-ном растворе сульфосалициловой кислоты. Эта кислота выбрана нами для селективного разделения оксидных минералов. Экспериментально установили, что растворимость оксидных минералов в растворе сульфосалициловой кислоты увеличивается с повышением концентрации и температуры раст-

ворителя. Увеличение соотношения твердой и жидкой фаз (Т:Ж) и скорости перемешивания повышает растворимость псиломелана и марганита.

Для исследований применяли 0,092; 0,137; 0,183; 0,229; 0,458 М растворы сульфосалициловой кислоты, что соответствует 2; 3; 4; 5; 10 %-ным растворам при температуре 40, 45, 50, 60, 70, 80°. Навеску 100 мг образца, измельченного до $-0,074$ мм, помещали в колбу объемом 250 мл, находящуюся в термостате ($\pm 0,25^\circ$). В колбу предварительно наливали 80 мл 1–10 %-ного раствора сульфосалициловой кислоты (Т:Ж=1:100), растворяли при постоянном перемешивании мешалкой с частотой вращения 540 об/мин в течение 5 мин; отделив фильтрат от осадка, в нерастворимом осадке определяли марганец по ГОСТ 22772.2-77.

Таблица 1

Растворение оксидных марганцевых минералов в растворах сульфосалициловой кислоты (Т:Ж=1:800; $\tau=5$ мин)

Минерал	Концентрация сульфосалициловой кислоты, моль/л	Количество Mn в растворе, отн. %					
		40°	45°	50°	60°	70°	80°
Пирролюзит 1	0,092	—	—	—	0,35	0,87	1,57
	0,137	—	—	—	0,52	1,22	2,61
	0,183	—	—	—	0,70	1,39	3,31
	0,229	—	—	—	0,87	1,75	4,18
	0,458	—	—	—	2,09	4,18	8,01
Пирролюзит 2	0,092	—	—	—	0,36	0,71	1,43
	0,137	—	—	—	0,45	0,89	2,14
	0,183	—	—	—	0,54	1,25	3,03
	0,229	—	—	—	0,89	1,78	3,74
	0,458	—	—	—	1,60	4,10	7,49
Псиломелан	0,092	26,03	—	39,38	52,06	64,04	76,03
	0,137	36,64	—	50,34	64,04	78,43	91,10
	0,183	46,92	—	58,91	76,03	89,73	98,63
	0,229	55,48	—	69,18	82,88	96,23	100,00
	0,458	79,11	—	93,15	97,00	100,00	100,00
Псиломелан — вернадит	0,092	—	35,48	—	51,61	64,77	83,13
	0,137	—	42,93	—	65,26	77,67	90,57
	0,183	—	52,85	—	76,46	90,07	97,02
	0,229	—	61,54	—	85,11	97,52	100,00
	0,458	—	97,59	—	100,00	100,00	100,00
Марганит	0,092	2,34	—	—	5,41	8,29	11,71
	0,137	4,14	—	—	8,11	11,71	16,22
	0,183	5,41	—	—	10,81	14,41	19,82
	0,229	7,21	—	—	13,87	18,02	25,23
	0,458	13,87	—	—	26,13	31,53	38,73

На основании полученных экспериментальных данных (табл. 1) исследовали кинетику растворения оксидных минералов по уравнению [3]

$$u\tau^{-1} = \frac{K \cdot A_0 \cdot C_0^\alpha}{G}, \quad (1)$$

где u — приведенное извлечение; τ — время протекания реакции; K — константа скорости реакции; A_0 — начальная поверхность 1 моля твердого вещества; α — порядок реакции; G — стехиометрический коэффициент, указывающий число молей растворяющего реагента, необходимое для разложения 1 моля твердого вещества; C_0 — исходная концентрация реагента.

Таблица 2

Константы скоростей и энергия активации реакций взаимодействия сульфосалициловой кислоты

Минерал	$K_1 = \frac{K}{G}$					
	40°	45°	50°	60°	70°	80°
Пирролюзит 1	—	—	—	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$2,21 \cdot 10^{-9}$	$4,71 \cdot 10^{-9}$
Пирролюзит 2	—	—	—	$1,04 \cdot 10^{-9}$	$2,26 \cdot 10^{-9}$	$4,86 \cdot 10^{-9}$
Псиломелан	$0,21 \cdot 10^{-7}$	—	$0,31 \cdot 10^{-7}$	$0,44 \cdot 10^{-7}$	$0,60 \cdot 10^{-7}$	$0,89 \cdot 10^{-7}$
Псиломелан— вернадит	—	$1,06 \cdot 10^{-7}$	—	$1,84 \cdot 10^{-7}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$3,48 \cdot 10^{-7}$
Манганит	$0,68 \cdot 10^{-8}$	—	—	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$1,93 \cdot 10^{-8}$	$2,69 \cdot 10^{-8}$

Для дисперсного материала с небольшим интервалом в размерах зерен при обработке в избытке растворителя ($T:Ж=1:800$) приведенное извлечение определяется по формуле

$$u = 3(1 - r^{1/3}), \quad (2)$$

здесь r — доля нерастворившегося вещества, определяемая по результатам эксперимента (см. табл. 1); $r = b/a$, где a — содержание элемента в образце, b — количество элемента, не перешедшее в раствор за время τ ; $1 - r$ — доля растворившегося вещества.

Логарифмируя уравнение (1), получаем $\lg(u\tau^{-1}) = \alpha \lg C_0 + \lg K \cdot \frac{A_0}{G}$ — уравнение прямой линии, наклон которой к оси абсцисс указывает порядок реакции. Последний рассчитывали методом наименьших квадратов. Порядок реакции растворения псиломелана, манганита и пирролюзита близок к 1. Значение K оксидных минералов рассчитывали по уравнению (1); A_0 — по формуле $A_0 = S_0 \cdot MB$, где S_0 — полная удельная поверхность минерала, MB — молекулярная масса минерала. S_0 — определяли методом низкотемпературной десорбции аргона (ГОСТ 21043-75 «Метод определения удельной поверхности»), MB — по их кристаллохимическим формулам [4], величину u — на основании экспериментальных данных. По уравнению Аррениуса рассчитывали кажущуюся энергию активации [5]:

$$E = 4,576 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1}, \quad (3)$$

где T_1 и T_2 — абсолютные температуры, при которых протекали реакции; K_1 и K_2 — константы скорости реакций при этих температурах.

Константы скорости реакций, энергия активации, удельные скорости растворения оксидных минералов в сульфосалициловой кислоте приведены в табл. 2, 3. Размерность K и K_1 выражается формулой $l^{3\alpha-2} \cdot M^{1-\alpha} \cdot \tau^{-1}$, где l — длина, M — масса, τ — время, α — порядок реакции. Константы скорости реакций растворения пирролюзита и псиломелана различаются на два порядка, а манганита — на один. Поэтому в растворах сульфосалициловой кислоты наиболее надежным будет разделение псиломелана и пирролюзита, отделение манганита будет затруднено. С повышением температуры константы скорости реакций увеличиваются.

Высокая энергия активации (18,0 ккал/моль) для процесса растворения пирролюзита свидетельствует о преимущественном влиянии химических реакций на скорость растворения этого минерала. Энергия активации псиломелана (7,8 ккал/моль) и манганита (7,6 ккал/моль) меньше, чем у пирролюзита в 2,3 раза, что обусловлено значительным влиянием диффузии на скорость растворения этих минералов. Поэтому оптимизацию процесса разделения псиломелана и манганита от

E, ккал/моль						E _{ср} , ккал/моль
40—50°	40—60°	45—60°	50—60°	60—70°	70—80°	
—	—	—	—	17,57	18,82	17,90
—	—	—	—	17,63	18,44	18,04
8,18	—	—	7,41	7,49	8,19	7,82
—	—	7,77	—	7,59	7,30	7,55
—	7,49	—	—	7,29	7,99	7,59

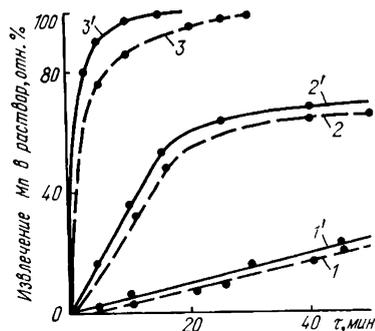
Таблица 3

Удельная скорость растворения ($W = \frac{u}{\tau \cdot A_0}$) оксидных марганцевых минералов в растворах сульфосалициловой кислоты при разных температурах

Минерал	S ₀ · 10 ⁻⁴ , см ² /г	A ₀ · 10 ⁻⁶	W · 10 ⁶ при концентрации сульфосалициловой кислоты, моль/л (%)								
			0,137 (3)			0,183 (4)			0,229 (5)		
			60°	70°	80°	60°	70°	80°	60°	70°	80°
Пирролюзит 1	9,04	7,70	0,13	0,31	0,67	0,18	0,36	0,87	0,22	0,45	1,10
Пирролюзит 2	7,90	6,71	0,13	0,27	0,64	0,16	0,37	0,91	0,27	0,54	1,13
Псиломелан	28,00	29,50	5,87	8,13	11,25	7,70	10,81	15,47	9,04	13,52	20,33
Псиломелан — вернадит	7,00	7,05	25,27	33,47	46,36	32,51	45,70	58,70	40,01	60,28	85,10
Манганит	5,00	8,80	1,89	2,77	3,90	2,54	4,36	4,84	3,30	8,09	9,33

пирролюзита следует проводить в направлении увеличения скорости перемешивания и отношения T : Ж, что и было подтверждено экспериментально.

Удельная скорость растворения псиломелана и пирролюзита различается в 30, 100 и более раз, что позволяет применить 4—5 %-ные растворы сульфосалициловой кислоты при 60—70°, для разделения этих минералов. Исследовав кинетику растворения оксидных минералов в 0,18 М (4 %-ном) растворе сульфосалициловой кислоты при 60—70° (рисунок), установили, что при 70° в течение 10—12 мин в раствор пере-



Кинетика растворения пирролюзита (1, 1'), манганита (2, 2') и псиломелана (3, 3') в 4 %-ном растворе сульфосалициловой кислоты при 60 и 70° (пунктирная и сплошные линии соответственно).

ходит полностью псиломелан, растворимость пирролюзита не превышает 6 отн. %, манганит растворяется почти на 40 отн. %. Для отделения пирролюзита от нерастворившейся части манганита применяли уксуснокислый раствор иодида калия [1].

На основании изучения кинетики растворения оксидных марганцевых минералов в сульфосалициловой кислоте нами предложена методика определения пирролюзита в присутствии псиломелана и манганита. Навеску руды, измельченной до крупности —0,074 мм, помещали в колбу, в которую предварительно наливали 75—80 мл 4 %-ного

раствора сульфатосалициловой кислоты, нагретого до 70°, и перемешивали мешалкой с частотой вращения 500—400 об/мин в течение 10—12 мин при 70° в термостате. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через слой асбеста в тигле Гуча. Нерастворимый осадок помещали в ту же колбу, прибавляли 1,5 г ЭДТА, 25—30 мл 20 %-ного раствора иодида калия, 7—10 мл 10 %-ного раствора уксусной кислоты и перемешивали 15—20 мин при 20—25°. Раствор разбавляли до 100—150 мл водой и титровали иод, выделившийся в количестве, эквивалентном содержанию Mn (IV) пиролюзита, 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

1. Рылькова А. С., Усатенко Ю. И. К вопросу о фазовом анализе марганцевых руд Никопольского и Чиатурского месторождений. — В кн.: Методы химической подготовки в анализе материалов: Материалы семинара. — М.: МДНТП, 1982, с. 107—112.
2. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. — М.: Мир, 1972. — Т. 2. 871 с.
3. Дольво-Добровольский В. В. Некоторые закономерности процессов растворения дисперсного твердого вещества. — Записки Ленингр. горного ин-та, 1963, 17, вып. 3, с. 3—24.
4. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчетов формул минералов. — М.: Недра, 1967. — 144 с.
5. Бесков С. Д. Технологические расчеты. — М.: Высш. школа, 1966. — 520 с.

Научно-исследовательский и проектный институт по обогащению
и агломерации руд черных металлов, Кривой Рог
Днепропетровский химико-технологический институт

Поступила
27.10.82

УДК 541.183.1

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНОГО КРЕМНЕЗЕМА И ЗАТРАВКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИСИЛИКАТОВ НАТРИЯ

Н. В. Турутина, В. Г. Ильин

Представления о процессе кристаллообразования в системах типа $Me_2O-SiO_2-H_2O$ [1—4] могут быть дополнены данными о влиянии природы исходного кремнезема и затравок различного типа на скорость кристаллизации, структуру первичных (зародышевых) фаз и конечных продуктов.

Влияние природы исходного кремнезема изучали при температуре 90° на примере реакционной смеси состава (в мас. %) $10Na_2O \cdot 40SiO_2 \cdot 50H_2O$, типичной для кристаллизации полисиликатов натрия второго

Таблица 1

Характеристика разновидностей кремнезема, использованных для синтеза полисиликатов натрия

Исходный кремнезем	$S_{уд}, м^2/г$	Размеры частиц, мм
Безводная кремневая кислота	90	0,1—0,5
Водная кремневая кислота	45	0,1—0,5
Силикагель КСК-2 (крупнопористый)	330	0,1—0,5
Силикагель КСМ-5 (микропористый)	715	0,1—0,5
Аэросил	175	10—40*

* В мм.

структурного типа $NaПС-2$ [1]. Реакционные смеси готовили по стандартной методике. В водный раствор гидроксида натрия вводили навеску кремнезема, тщательно перемешивали. Смеси помещали в стальные автоклавы, футерованные тефлоном. Некоторые сведения об использованных разновидностях кремнезема приведены в табл. 1.