

О ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ СЕЛЕНИТОВ И СУЛЬФИТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Термическое разложение селенитов и сульфитов металлов играет существенную роль во многих технологических процессах, связанных с переработкой серо- и селеносодержащего сырья. Поэтому изучение поведения этих веществ при нагревании представляет как теоретический, так и практический интерес.

Цель работы — исследование термической диссоциации селенитов и сульфитов магния, цинка и кадмия.

Результаты термографического, термогравиметрического, тензиметрического и химического методов анализа синтезированных продуктов показали, что селениты металлов термически более устойчивы, чем соответствующие сульфиты. Если диссоциация сульфитов магния, цинка и кадмия происходит в интервале температур 150—400°C, то безводные селениты устойчивы до температуры 600—700°C.

При нагревании на воздухе сульфитов магния и кадмия до температуры 300—400°C в режиме фильтрующего слоя одновременно с диссоциацией исходного вещества идет процесс сульфатизации продуктов обжига. Скорость этого процесса значительно возрастает с увеличением температуры и продолжительности опыта, а также при добавлении в газовую фазу сернистого ангидрида.

Конечными продуктами обжига являются сульфаты магния и кадмия. Безводный сульфит цинка получить не удалось, так как кристаллогидрат диссоциирует при температуре 150—200°C с одновременным удалением из твердой фазы молекул воды и SO₂.

При выдерживании исходного сульфита цинка в токе сернистого газа с воздухом при температуре 300—400°C сульфатизация происходит в незначительной степени, а основным продуктом обжига является окись цинка.

Изучение термической стойкости селенитов магния, цинка и кадмия позволило сделать вывод, что изучаемые селениты могут существовать как в форме кристаллогидратов, так и в виде безводных солей. Удаление гидратной воды происходит в интервале температур 120—400°C. По термической стойкости на воздухе исследованные безводные селениты можно расположить в следующий ряд:



Обнаружено, что присутствие сернистого ангидрида в газовой фазе снижает температуру начала заметного разложе-

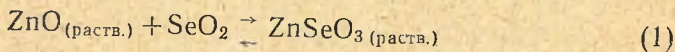
ния селенитов на 50—100°C. Для селенитов цинка и кадмия диссоциация наблюдается уже при температуре 450°C, а для $MgSeO_3$ ниже 600°C. При этом продукты разложения селенитов магния и кадмия в значительной степени сульфатизируются; при разложении селенита цинка заметной сульфатизации не обнаружено, а продуктом диссоциации является окись цинка.

*В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, Л. М. Виноградов,
М. М. Пинаева*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНИТА ЦИНКА С ЦИНК-ХЛОРИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

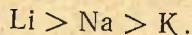
Расплавы солей находят широкое применение в целом ряде химико-технологических производств. Однако роль расплава в протекании химических реакций между газообразными и твердыми веществами, а также термодинамика и строение солевых расплавов изучены недостаточно.

Важную информацию о свойствах компонентов расплава дает изучение влияния расплавов солей на равновесие некоторых химических реакций, не меняющих стехиометрии в присутствии среды расплава. Одна из таких реакций — взаимодействие газообразной двуокиси селена с суспензией окиси цинка в цинк-хлоридном расплаве, протекающее по уравнению:



Образующийся селенит цинка, растворяясь, взаимодействует с компонентами расплава. При этом наблюдается значительное уменьшение равновесного давления SeO_2 при диссоциации $ZnSeO_3$.

По способности уменьшать равновесные давления SeO_2 над расплавами $ZnCl_2 - MeCl$ ($Me = Li, Na, K$), содержащими растворенный селенит цинка, щелочные металлы образуют ряд:



Рентгенофазовый анализ продуктов растворения $ZnSeO_3$ в солевых расплавах на основе хлорида цинка показал присутствие в изученных системах трех фаз, что соответствует моновариантному равновесию трехкомпонентных систем. Во всех случаях взаимодействие селенита с компонентами расплавов сопровождается образованием новых фаз, отвечающих по составу соединениям с общими формулами $ZnCl_2 \cdot nZnSeO_3$ и $ZnCl_2 \cdot mMeCl \cdot nZnSeO_3$, причем содержание второй фазы