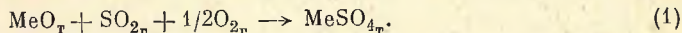


ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СУЛЬФАТИЗАЦИИ ОКИСИ ЦИНКА В ЦИНК-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Г. Ф. Пинаев, В. В. Печковский и Л. М. Виноградов

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова

Одним из важных процессов химической технологии является сульфатизация окислов некоторых металлов (меди, железа, цинка) смесями сернистого газа с кислородом при температурах 500—900°, схематично описываемая реакцией

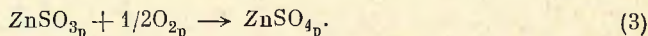


Первой стадией окислительной сульфатизации является каталитическое (под действием окисла MeO) окисление в газовой фазе SO_2 в SO_3 . При последующей хемосорбции SO_3 на окислах MeO образуются соответствующие сульфаты MeSO_4 [1].

В одной из работ [2] изучался химизм и частично кинетика окислительной сульфатизации окиси цинка, суспензированной в цинк-хлоридных расплавах, и было показано, что химизм процесса в общем удовлетворяет уравнению (1) с той лишь разницей, что в реакции участвуют растворенные в расплаве окись и сульфит цинка. В отличие от случая сульфатизации твердой порошкообразной окиси цинка непосредственно каталитическое действие суспензированной ZnO при этом не было обнаружено, и важной стадией процесса оказалось образование растворенного в расплаве сульфита цинка:



Далее следует гомогенное жидкофазное окисление сульфита цинка растворенным в расплаве кислородом:



Таким образом, окислительная сульфатизация окиси цинка в цинк-хлоридном расплаве представляет собой процесс, имеющий довольно сложный механизм и включающий несколько случаев массопередачи (растворение в расплаве SO_2 , O_2 и ZnO) и гомогенные реакции между растворенными веществами. Малая величина кажущейся энергии активации сульфатообразования в расплаве, найденная в работе [2], позволяет отнести его к диффузионно-кинетическим процессам.

Целью данной работы является более обстоятельное рассмотрение кинетики окислительной сульфатизации окиси цинка, суспензированной в цинк-хлоридном расплаве.

Эксперименты проводили в стеклянном сосуде с барботером диаметром 6 мм при глубине барботажа около 2 см. Помещаемый в барботер расплав в количестве 20 г состава 80 мол. % ZnCl_2 и 20 мол. % KCl предварительно обрабатывали в токе сухого хлористого водорода [3], а затем вводили в него 0.3 г окиси цинка и подавали газовые смеси заданного состава. Расход газовой смеси, пропускаемой через систему, был равен 12 л/час.

Используемые в опытах газы (SO_2 из баллона, воздух и аргон) перед подачей в расплав осушали серной кислотой и фосфорным ангидридом. Аргон с содержанием 0.003% O_2 использовали без дополнительной очистки.

Анализ расплава на сульфитную серу (S^{4+}) проводили иодометрически [4], а сульфатную серу (S^{6+}) определяли турбидиметрически на спектрофотометре СФ-4А по методу, аналогичному ранее описанному [5].

Предварительные эксперименты показали, что растворимость SO_2 в расплавах, не содержащих окиси цинка, настолько мала, что не могла быть надежно измерена ($<10^{-7}$ вес. % S^{4+}).

Для расчета движущей силы массопередачи в жидкой фазе были поставлены опыты по изучению равновесной растворимости сернистого газа в расплаве, содержащем ZnO. В первой серии опытов при температурах 350—550° и атмосферном давлении была изучена растворимость 100%-го SO_2 . Полученные результаты приведены в таблице. В следующей серии опытов при 450° исследовали растворимость SO_2 в расплаве при переменных концентрациях сернистого газа в смесях с аргоном (кривая 1,

рис. 1) и воздухом (кривая 2). В последнем случае постоянство концентрации сульфитной серы в расплаве наблюдалось от 5 минут до окончания опыта (150 минут), однако указанная величина всегда ниже равновесной, так как кривая 2 лежит ниже кривой 1 (рис. 1). Накопление сульфатной серы происходило довольно медленно, что использовалось для измерения скорости реакции (3).

Кинетику сульфатообразования изучали при 450° с использованием смесей SO₂ и воздуха при атмосферном давлении и переменных соотношениях компонентов газовой смеси. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Результаты первой серии опытов по изучению политермической растворимости 100%-го SO₂ позволили рассчитать кажущуюся теплоту

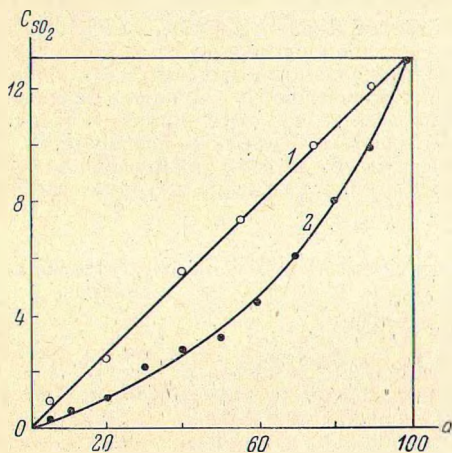


Рис. 1. Растворимость SO₂ в расплаве ZnCl₂—KCl (20 мол. % KCl) в инертной (1) и окислительной (2) атмосфере. Температура 450°, содержание ZnO в расплаве 0.3 г.

C_{SO₂} — концентрация сульфита в расплаве (вес. % S⁴⁺) · 10³.

—Ag в расплаве (рис. 1) показывают, что при растворении соблюдается закон Генри:

$$C_{SO_2} = 1,33 \cdot 10^{-4}a, \quad (4)$$

где a — концентрация SO₂ в газовой смеси (объемн. %).

Выше указывалось, что растворимость SO₂ при наличии в газовой фазе кислорода не достигает равновесного значения. Это происходит, очевидно, вследствие того, что сульфит цинка в расплаве является промежуточным веществом, окисляющимся далее до сульфата по реакции (3). Постоянство концентрации сульфитной серы в расплаве свидетельствует о наличии в системе стационарного состояния, характеризуемого постоянством (во времени) скорости хемосорбции SO₂ расплавом и постоянством скорости окисления сульфата по реакции (3), в результате чего имеется динамический баланс сульфитной серы в расплаве.

Постоянство скорости хемосорбции сернистого газа расплавом возможно лишь при условии постоянства движущей силы хемосорбции ΔC_{SO_2} , согласно равенству (5):

$$\Delta C_{SO_2} = C_{SO_2}^{равн} - C_{SO_2}, \quad (5)$$

что действительно наблюдается. Постоянство скорости r реакции (3) во времени видно из рис. 2. Таким образом, предложенная модель процесса согласуется с изложенными выше фактами.

Зависимость
растворимости
100%-го SO₂ в расплаве
ZnCl₂—KCl (20 мол. % KCl)
от температуры
Содержание ZnO
в расплаве 0.3 г

Температура (°C)	Растворимость (вес. % S ⁴⁺) · 10 ³
350	30.1
400	19.0
450	13.5
500	9.45
550	7.4

растворения SO₂ в расплаве ZnCl₂—KCl (20 мол. % KCl), содержащем окись цинка, которая оказалась равной при 350—550° 7.0 ккал./моль, что подтверждает ранее высказанное предположение об образовании в расплаве сульфата цинка [6]. Данные по растворимости смесей SO₂

Важным положением теории многостадийных неразветвленных процессов является равенство скоростей суммарного процесса и отдельных его стадий при наличии в системе стационарного состояния и надлежащем выборе размерности для скоростей процесса в целом и отдельных его стадий. Отсюда следует, что при использовании нами размерности скорость массопередачи при хемосорбции SO_2 расплавом равна скорости сульфатообразования в системе, т. е. величина \bar{r} может рассматриваться как скорость хемосорбции сернистого газа расплавом. В таком случае появляется

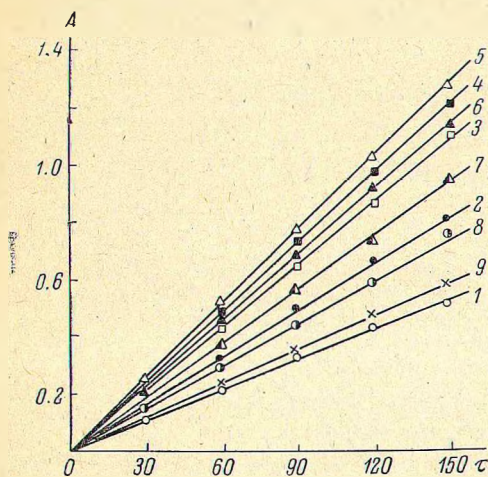


Рис. 2. Зависимость степени сульфатизации окиси цинка в расплаве от продолжительности опыта.

A — содержание сульфатной серы в расплаве (вес. % S^{6+}), τ — время (мин.). Концентрация в газовых смесях (объемн. %): 1 — 5, 2 — 7.5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 40, 6 — 60, 7 — 70, 8 — 80, 9 — 90.

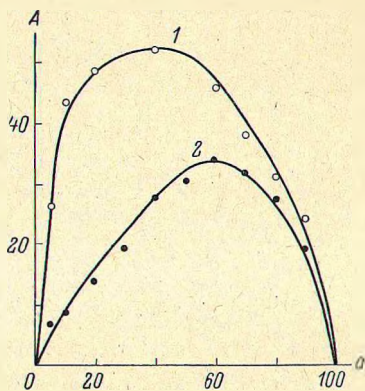


Рис. 3. Зависимость средней скорости сульфатообразования и движущей силы хемосорбции SO_2 от концентрации двуокиси серы в газовой смеси.

A — содержание серы в расплаве (вес. %) $\text{S} \cdot 10^3$, a — концентрация SO_2 (объемн. %). 1 — средняя скорость сульфатообразования ($\bar{r} \times 10$, вес. % $\text{S}^{6+}/\text{час}$), 2 — движущая сила ($\Delta C_{\text{SO}_2} \cdot 10^3$, вес. % S^{6+}).

возможность найти коэффициент массопередачи β_{SO_2} при хемосорбции SO_2 расплавом, отнесенный к количеству жидкой фазы:

$$\beta_{\text{SO}_2} = \frac{\bar{r}}{\Delta C_{\text{SO}_2}} \quad (6)$$

Значения \bar{r} и ΔC_{SO_2} могут быть рассчитаны по данным рис. 1 и 2 и зависят от состава газовой фазы. Указанные зависимости представлены на рис. 3, из которого видно, что на первоначальном участке как ΔC_{SO_2} , так и \bar{r} возрастают. Это означает, что при содержании в газовой смеси ниже 40—50 объемн. % SO_2 последний является лимитирующим компонентом. Напротив, при содержании SO_2 выше 60 объемн. % лимитирующим компонентом оказывается кислород, так как при дальнейшем возрастании концентрации SO_2 и ΔC_{SO_2} и \bar{r} падают. Таким образом, изменение концентрации сернистого газа в смесях $\text{SO}_2 + \text{воздух}$ приводит к симбатному изменению ΔC_{SO_2} и \bar{r} . Однако симбатность не является полной, поскольку максимумы на кривых 1 и 2 (рис. 3) не совпадают. Это несоответствие лежит за пределами экспериментальных погрешностей и требует объяснения.

Как известно, при массопередаче, не осложненной химическими реакциями, на значения коэффициента массопередачи не оказывает влияния движущая сила процесса; следовательно, в этом случае положения максимумов скорости массопередачи и движущей силы должны совпадать.

Наблюдаемая неполная симбатность хода ΔC_{SO_2} и r может быть объяснена зависимостью от движущей силы массопередачи, т. е. имеет место «химическое ускорение» массопередачи [7-11]. Применительно к процессу окислительной сульфатизации суспензии окиси цинка в цинк-хлоридных расплавах это означает, что протекание гомогенной реакции (3) ускоряет предшествующую стадию — сорбцию SO_2 солевым расплавом [реакция (2)].

Обработка экспериментальных данных (рис. 4) позволяет найти зависимость коэффициента массопередачи от состава газовой фазы:

$$\beta_{SO_2} = 39.8 \left(\frac{b}{a} \right)^{0.33}, \quad (7)$$

где b — концентрация O_2 в газовой смеси (объемн. %).

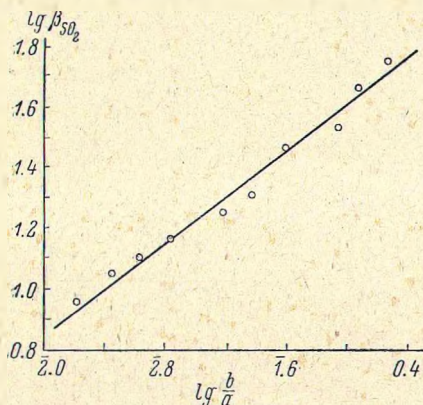


Рис. 4. Зависимость коэффициента массопередачи β_{SO_2} от состава газовой смеси.

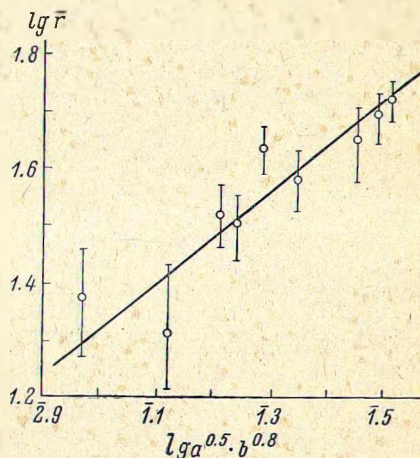


Рис. 5. Подбор кинетического уравнения для процесса сульфатообразования в расплаве.

Обработка кинетических данных по способу наименьших квадратов дает кинетическое уравнение сульфатообразования:

$$\bar{r} = k \cdot a^{0.5} \cdot b^{0.8}, \quad (8)$$

где $k = 1.31 \cdot 10^{-3}$ при 450° .

Из рис. 5 видно, что согласие между вычисленными по кинетическому уравнению и экспериментальными данными вполне удовлетворительное. Следовательно, окислительная сульфатизация окиси цинка в цинк-хлоридном расплаве является необратимой реакцией с кажущимся дробным порядком относительно содержания SO_2 и O_2 в газовой фазе.

Выводы

1. Изучена кинетика окислительной сульфатизации смесями SO_2 с воздухом суспензии окиси цинка в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (20 мол. % KCl).
2. Рассчитаны коэффициенты массопередачи при хемосорбции сернистого газа расплавом.
3. Предложено кинетическое уравнение процесса сульфатообразования в солевом расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. В. Печковский, ЖПХ, ХХІХ, 7, 977 (1956); ЖПХ, ХХХ, 11, 1379 (1957); Уч. зап. Пермского гос. ун-в., 17, 1, 91 (1960). — [2] В. В. Печковский, Г. Ф. Пинаев, Л. М. Виноградов, Изв. АН БССР, Сер. хим., 2, 63 (1970). — [3] М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев, ЖПХ, ХХVІІ, 7, 722 (1954). —

[4] Ф. И. Кельман и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», М. (1967). — [5] В. Б. Алесковский и др. Физико-химические методы анализа. Изд. «Химия», М., 122 (1964). — [6] Справочник химика. Изд. «Химия», М.—Л., т. 3 (1964). — [7] R. H. Perry, R. L. Pigford, Ind. Eng. Ch., 45, 1247 (1953). — [8] T. K. Sherwood, R. L. Pigford. Absorption and Extraction. N. Y., 2-d ed. (1952). — [9] Ю. И. Дытнерский, О. Г. Еремин, Г. С. Борисов, ТОХТ, 2, 4, 555 (1968). — [10] И. А. Гильденблат, ТОХТ, 2, 4, 637 (1968). — [11] С. К. Вэйла с. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. Изд. «Химия» (1967).

Поступило в Редакцию
26 декабря 1969 г.

О ПОЛУЧЕНИИ БОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Л. Я. Марковский, Е. Т. Безрук и Г. Е. Берлова

В ранее опубликованных [1-3] работах было показано, что метод магнietenермического восстановления является эффективным для получения ряда боридов щелочно-земельных и переходных металлов, в том числе некоторых редкоземельных металлов. В частности, этот метод был применен для получения гексаборидов иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия и гадолиния.

В данной статье рассматривается вопрос о магнietenермическом получении боридов других редкоземельных металлов (тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и скандия).

При проведении синтеза боридов в качестве исходных компонентов использовались окислы редкоземельных металлов, с содержанием основного вещества 98—99%, борный ангидрид марки х. ч. и порошок металлического магния марки МПФ-1.

Реакционная смесь рассчитывалась исходя из соотношения $Me_2O_3 + 7.5 B_2O_3 + 22.5 Mg \rightarrow 2 MeB_6 + 22.5 MgO + 1.5 B_2O_3$. Брикетированная шихта вводилась в продуваемый аргоном стальной реактор, предварительно разогретый до 1200°.

Подробно метод проведения синтеза описан ранее [3]. Продукт экзотермической реакции после охлаждения обрабатывался соляной кислотой (1 : 1) при кипячении для удаления образующейся окиси магния и других побочных продуктов реакции.

Результаты химического и рентгеновского анализов полученных таким образом боридов, содержащихся в нерастворимых остатках после кислотной обработки, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Результаты опытов по магнietenермическому
получению боридов редкоземельных металлов

Редкоземельный металл	Данные химического анализа нерастворимого остатка			Данные рентгенофазового анализа остатков	Выход боридов по бору (%)
	Me (%)	B (%)	атомное соотношение Me : B		
Tb	70.9	29.0	1 : 6	TbB ₆ *	65
Dy	71.2	28.6	1 : 6	DyB ₆ *	65
Ho	54.6	44.3	1 : 12	HoB ₆ +HoB ₁₂	70
Er	54.8	45.1	1 : 12	ErB ₁₂	65.0
Tu	52.2	48.0	1 : 12	TuB ₁₂	70
Yb	72.8	27.0	1 : 6	YbB ₆	80
Lu	57.4	42.5	1 : 12	LuB ₁₂	70
Sc	23.0	76.2	1 : 12	ScB ₁₂	80

* На порошкограмме исходного спека видны линии тетраборидов.