

УДК 546.224+546.48.131—143

Л. М. ВИНОГРАДОВ, Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СУЛЬФАТИЗАЦИИ CdO В КАДМИЙ-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Как было показано в работах [1—4], при осуществлении взаимодействий между оксидами металлов и некоторыми газами (Cl_2 , SO_2 , SeO_2) в среде расплавленных солей большую роль играет растворимость оксида в расплаве.

Известно, что, несмотря на аналогию в строении цинк- и кадмий-хлоридных расплавов, растворимость CdO в расплавах на основе хлорида кадмия значительно выше растворимости окиси цинка в цинк-хлоридных расплавах [4, 5].

При изучении окислительной сульфатизации смесями SO_2 и воздуха окиси цинка, суспензированной в расплавах на основе ZnCl_2 , было установлено [6], что хемосорбция сернистого газа расплавом сопровождается образованием сульфата цинка, который далее гомогенно окисляется до сульфата по уравнению:



В данной работе излагаются результаты изучения окислительной сульфатизации окиси кадмия, суспензированной в солевых расплавах на основе хлорида кадмия.

Экспериментальная часть. Все опыты проводили в установке, описанной ранее [6]. Безводный хлорид кадмия получали непосредственно перед опытом в барботере путем плавления при 600°C навески реактива $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. или его смеси с добавляемыми хлоридами в токе сухого хлористого водорода. Затем в расплав вводили необходимое количество окиси кадмия и барботировали через расплав газовые смеси заданного состава. Используемые в экспериментах воздух, аргон (0,003% O_2) и SO_2 (из баллона) сушили серной кислотой и фосфорным ангидридом. Расход пропускаемой через систему газовой смеси — 12 л/час.

Определение различных форм серы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-}) в расплаве проводили путем дробного анализа с использованием методик, описанных в [7, 8].

Предварительными качественными анализами было установлено, что при барботаже смеси сернистого газа с воздухом через кадмий-хлоридные расплавы, содержащие окись кадмия, при температурах 500 — 600°C в расплаве происходит образование сульфата, сульфита и тиосульфата. Скорость сульфатообразования, а также концентрация различных серосодержащих веществ в расплаве зависят от целого ряда факторов и в том числе от температуры и состава солевого расплава, количества взятого оксида, продолжительности опыта, концентрации SO_2 в газовой фазе. Основные результаты опытов представлены на рис. 1—3 и в таблице.

Обсуждение результатов. Данные рис. 1 позволяют заключить, что скорость окислительной сульфатизации окиси кадмия в расплаве $\text{CdCl}_2\text{—KCl}$ значительно выше скорости сульфатизации окиси цинка в расплаве $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$. Следует отметить, что накопление сульфат-иона в кадмий-хлоридных расплавах происходит по монотонно возрастающей кривой, асимптотически приближающейся к постоянному значению, в то время как для расплавов на основе хлорида цинка соответствующая зависимость изображается прямой, проходящей через начало координат.

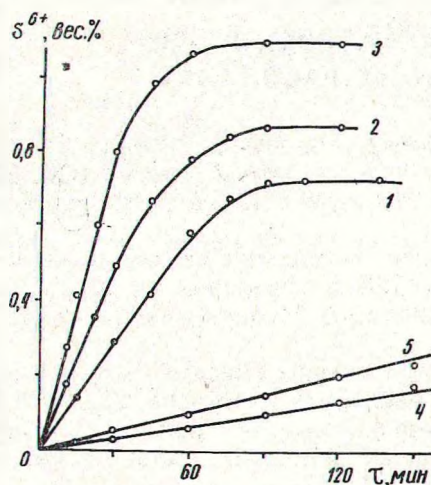


Рис. 1. Зависимость содержания S^{6+} в расплавах $\text{CdCl}_2\text{—KCl—CdO}$ (1—3) и $\text{ZnCl}_2\text{—KCl—ZnO}$ (4, 5) от продолжительности опыта. Концентрация SO_2 в газовой смеси 10 об. %, температура, °C: 1, 4 — 500; 2, 5 — 550; 3 — 600

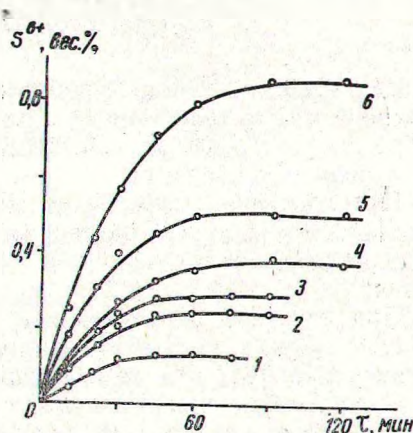


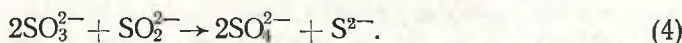
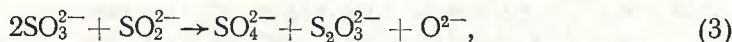
Рис. 2. Зависимость содержания S^{3+} в расплаве CdCl_2 от продолжительности опыта. Концентрация SO_2 в газовой смеси 10 об. %, температура 600 °C, навеска CdO , г: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,5; 5 — 1,0; 6 — 1,5

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что наряду с реакцией (1) в расплавах на основе CdCl_2 протекают и другие превращения сульфита. Прежде всего, примечательным является образование в расплавах тиосульфат- и сульфид-ионов.

Поскольку концентрация растворенного в расплаве кислорода весьма низка по сравнению с концентрацией растворенного сульфита и недостаточна для полного его окисления в сульфат и если, следуя [9], допустить возможность существования в кадмий-хлоридных расплавах сульфоксилат-иона SO_2^{2-} , то параллельно с сульфатообразованием по реакции (1) в расплаве, по-видимому, происходит диспропорционирование сульфит-иона на сульфат- и сульфоксилат-ионы:



Далее сульфоксилат участвует в реакциях (3, 4):



Очевидно, приведенными уравнениями (2)—(4) химизм процесса не исчерпывается, так как при наличии в газовой фазе кислорода образующиеся $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и S^{2-} способны окисляться до сульфата.

Для уточнения химизма превращений сульфита, образующегося при хемосорбции SO_2 хлорид-окисным расплавом, через расплав хлорида кадмия, содержащий 1,0 г CdO, пропускали смесь 10 об. % SO_2 и аргона. При этом было установлено накопление сульфата (рис. 3, кривая 5), а также тиосульфата и сульфида (см. таблицу); причем содержание последних несколько выше, чем при барботаже в аналогичных условиях смеси сернистого газа и воздуха. Симбатность хода кривых накопления сульфатной серы в окислительной (рис. 3, кривая 1) и инертной (кривая 5) атмосфере, а также высокая концентрация сульфат-иона в расплаве при барботаже смеси SO_2 и аргона (до 72,5% от случая барботажа смеси SO_2 и воздуха при аналогичных условиях эксперимента)

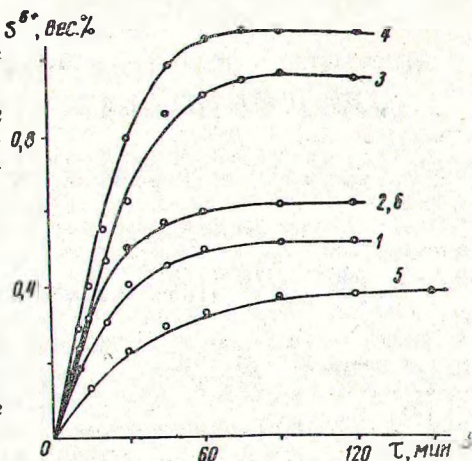


Рис. 3. Зависимость содержания S^{6+} в кадмий-хлоридных расплавах от продолжительности опыта. Концентрация SO_2 в газовой смеси 10 об. %, температура 600 °C, навеска CdO — 1,0 г: 1 — CdCl_2 ; 2 — CdCl_2 — LiCl ; 3 — CdCl_2 — NaCl ; 4 — CdCl_2 — KCl ; 5 — CdCl_2 (90 об. % Ar); 6 — CdCl_2 + Fe_2O_3

позволяют заключить, что в изученных расплавах сульфатообразование протекает преимущественно за счет реакций (2) — (4).

Концентрация серосодержащих веществ (в вес. % S) в кадмий-хлоридных расплавах при различных условиях эксперимента (время опыта — 120 мин)

Условия опыта	S^{6+}	S^{4+}	$\text{S}_{\text{T.C}}$	S^{2-}	$\text{S}_{\text{общ}}$
CdCl_2 —CdO; $t = 600$ °C; 10 об. % SO_2 + воздух					
0,1 г CdO	0,13	—	—	—	0,13
0,2	0,24	0,01	0,01	<0,001	0,26
0,3	0,29	0,01	0,01	<0,001	0,31
0,5	0,37	0,02	0,03	<0,001	0,42
1,0	0,51	0,04	0,06	<0,001	0,61
1,5	0,85	0,06	0,09	0,001	1,00
CdCl_2 — CdO; $t = 600$ °C; 1,0 г CdO					
2,5 об. % SO_2	0,17	0,01	0,01	<0,001	0,19
5,0	0,29	0,02	0,03	<0,001	0,34
15,0	0,60	0,06	0,10	0,001	0,76
CdCl_2 —(Li, Na, K) Cl—CdO; 40 мол. % MeCl; $t = 600$ °C; 10 об. % SO_2 ; 1,0 г CdO					
CdCl_2 — LiCl	0,61	0,05	0,081	0,001	0,74
CdCl_2 — NaCl	0,97	0,08	0,13	0,001	1,18
CdCl_2 — KCl	1,09	0,10	0,16	0,001	1,35
CdCl_2 —KCl—CdO; 10 об. % SO_2 ; 1,0 г CdO					
$t = 500$ °C	0,72	0,16	0,09	0,001	0,97
$t = 550$ °C	0,87	0,14	0,12	0,001	1,13
CdCl_2 —CdO; $t = 600$ °C; 10 об. % SO_2 + Ar; 1,0 г CdO	0,37	0,06	0,08	0,09	0,60
CdCl_2 —CdO; $t = 600$ °C; 10 об. % SO_2 + воздух; 1,0 г CdO + 0,1 г Fe_2O_3	0,61	<0,01	—	—	0,61

Представлялось интересным выяснить влияние добавок окиси железа, являющейся катализатором реакций окисления четырехвалентной серы в шестивалентную, на скорость сульфатообразования и состав продуктов в расплаве. Приведенные на рис. 3 данные, а также отсутствие в расплаве ионов $S_2O_3^{2-}$ и S^{2-} и значительное уменьшение количества сульфит-иона (см. таблицу) свидетельствуют об ускоряющем действии Fe_2O_3 на реакции сульфатообразования и окисления ионов SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ и S^{2-} в расплаве.

Литература

1. Амирова С. А., Печковский В. В., Курмаев Р. Х. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 1, 62, 1966.
2. Печковский В. В., Софронов А. Л. ЖПХ, 34, 6, 1226, 1966.
3. Курмаев Р. Х., Пермякова В. Д. Изв. вузов, Цветная металлургия, № 6, 23, 1966.
4. Печковский В. В., Пинаев Г. Ф., Виноградов Л. М. Материалы научно-технической конференции по итогам научных работ 1969 г. (краткие сообщения). БТИ им. С. М. Кирова. Минск, 1970, стр. 297.
5. Пинаев Г. Ф., Печковский В. В., Виноградов Л. М. ЖНХ, 16, 3, 727, 1971.
6. Печковский В. В., Пинаев Г. Ф., Виноградов Л. М. Весці АН БССР, сер. хім. навук, № 2, 63, 1970.
7. Алесковский В. Б. и др. Физико-химические методы анализа. М., 1964, стр. 122.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии, ч. 2. М., 1969, стр. 987.
9. Эмануэль Н. М. Сб. «Кинетика цепных реакций окисления». М., 1950.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию
29.IV 1970