

УДК 546.23+546,221

В. М. ГОРЯЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. Ф. ПИНАЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗООБРАЗНОЙ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА С СУЛЬФИДОМ ЦИНКА

Изучено взаимодействие газообразной двуокиси селена с сульфидом цинка в интервале температур 300—700° С и концентрации двуокиси селена в газовой фазе 200 мг/л с помощью методов фазового химического и рентгенографического анализов. Показано, что взаимодействие газообразной двуокиси селена с ZnS протекает с образованием в качестве твердых продуктов реакции ZnSe, ZnSO₄, ZnSeO₃, ZnO и элементарного селена.

В условиях, аналогичных условиям взаимодействия ZnS с SeO₂, было исследовано взаимодействие между ZnSe и SeO₂, ZnS и ZnSeO₃, ZnS и ZnSO₄, ZnSe и ZnSO₄.

Превращения селена при окислительном обжиге сульфидных руд изучены недостаточно. Поэтому остаются неясными причины значительных потерь селена в процессе обжига сульфидных руд.

Исследование особенностей указанного взаимодействия позволяет обосновывать условия синтеза селенидов металлов на основе сульфидов и двуокиси селена. Известно, что при синтезе селенидов кадмия, цинка и ртути из сульфидов этих металлов и двуокиси селена авторы [1—3] натолкнулись на значительные трудности. В данной работе предпринята попытка изучения химизма процессов, протекающих при взаимодействии сульфида цинка с газообразной двуокисью селена.

Таблица 1

Данные рентгенографического анализа твердых продуктов взаимодействия сульфида цинка с двуокисью селена

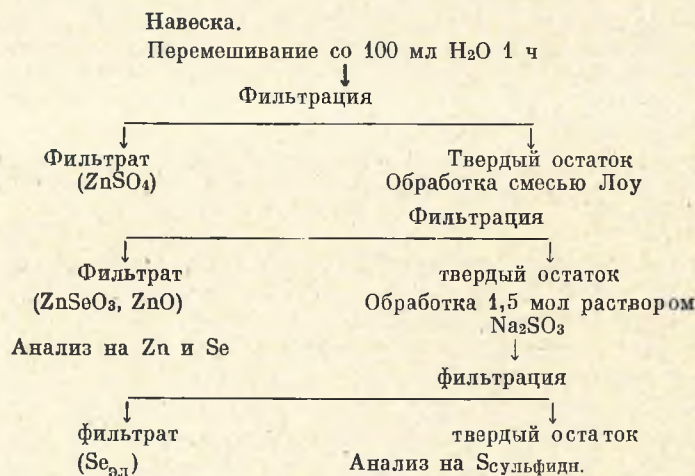
d, Å				ZnSe	ZnO	ZnSO ₄	ZnS	ZnSeO ₃
400° С	500° С	600° С	700° С					
3,67	3,67	3,68	—	3,28	2,82	2,61	3,13	2,84
—	3,48	3,48	—					
3,40	3,41	—	—					
3,26	3,26	3,26	3,27					
3,13	3,14	—	—					
2,82	2,82	2,82	2,82					
2,70	2,69	—	—					
2,62	2,61	2,61	2,62					
2,47	2,48	2,48	2,48					
2,42	2,42	2,42	—					
2,12	2,12	—	—	1,99	1,97	2,43	2,40	2,14
1,97	1,98	1,98	1,97					
1,91	1,91	1,91	1,91					
1,82	1,82	—	—					
1,74	1,74	—	—					
1,69	1,68	1,68	1,69					
1,63	1,63	1,63	1,62					
		1,48	1,48					

В качестве объектов исследования использовали сульфид цинка «для люминофоров» и дважды возогнанную двуокись селена марки «ч.д.а.». Газом-носителем при напуске двуокиси селена в систему служил аргон, содержание кислорода в котором не превышало 0,003 объемн. %. Расход газа-носителя 12 л/ч. Опыты проводили в интервале 300—700° С.

Концентрация двуокиси селена во всех опытах была постоянной 200 мг/л.

Твердые продукты взаимодействия исследовали с помощью методов фазового химического и рентгенографического анализов. Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ на отфильтрованном медном излучении.

Фазовый химический анализ был разработан с использованием данных [4—6] и проверен на искусственно приготовленных смесях. Схема анализа была следующей. Навеску твердого продукта реакции тщательно растирали в агатовой ступке и из отдельной навески определяли общий селен по методике [7]. Оставшийся продукт анализировали по схеме:



На рис. 1 представлена зависимость состава твердых продуктов взаимодействия двуокиси селена с сульфидом цинка от продолжительности опыта при 300—700° С, а в табл. 1 приведены данные рентгенографического анализа указанных твердых продуктов реакции. Сопоставление полученных данных показывает, что исследуемый процесс является весьма сложным и протекает с образованием в качестве твердых продуктов реакции селенида цинка, сульфата цинка, селенита цинка, окиси цинка и элементарного селена. Соотношение между этими компонентами твердого продукта реакции зависит от температуры и продолжительности опыта.

Основной селенсодержащей фазой в твердом продукте реакции является селенид цинка, содержание которого достигает максимальной величины при 300° С (~40 масс.%) и уменьшается при 400—700° С до величины (в точке максимума) 30—32%. Характерной особенностью кривых, характеризующих накопление селенида цинка в продуктах реакции, является прохождение их через максимум.

При 300 и 400° С в твердом продукте реакции фиксируется небольшое количество элементарного селена (4,1% при 300° С и 2,5% при 400° С). При 500—700° С элементарный селен в твердом продукте реакции не обнаружен.

Параллельно с образованием селенида цинка при взаимодействии двуокиси селена с сульфидом цинка протекает процесс образования сульфата цинка. Максимальное содержание сульфата цинка составляет: при 300° С — 27,2%; 400° С — 28,1%; 500° С — 26,0%; 600° С — 10,5%; 700° С — 0,0.

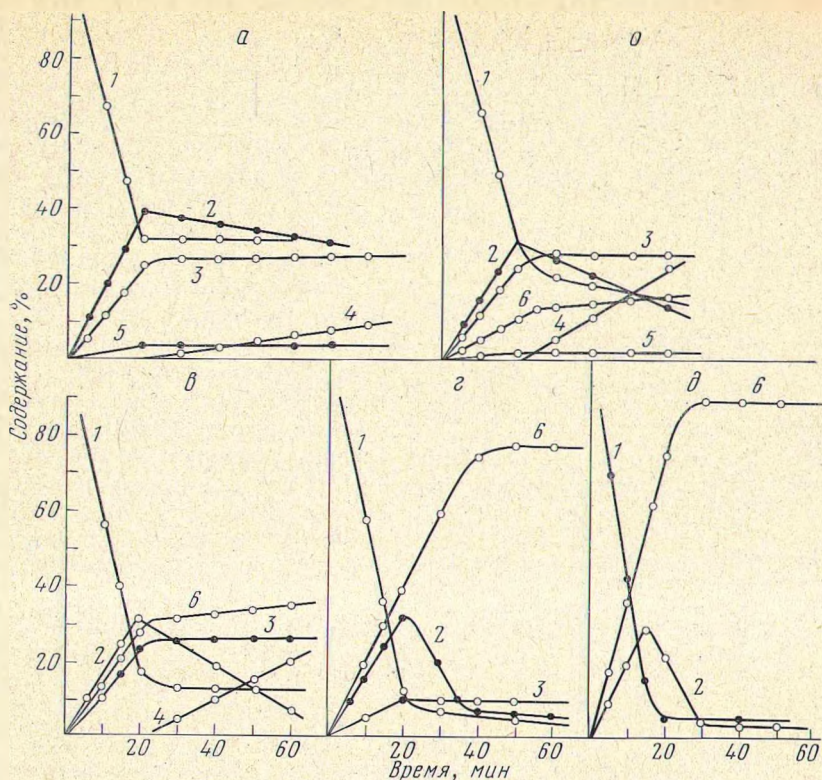
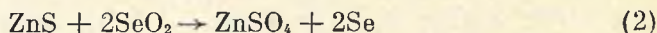
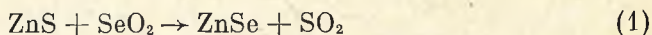


Рис. 1. Зависимость состава твердых продуктов взаимодействия ZnS с SeO_2 от продолжительности опыта при различных температурах ($^{\circ}C$):
 а — 300; б — 400; в — 500; г — 600; д — 700. 1 — ZnS ; 2 — $ZnSe$; 3 — $ZnSO_4$; 4 — $ZnSeO_3$; 5 — $Se_{эл}$; 6 — ZnO

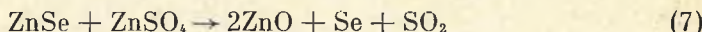
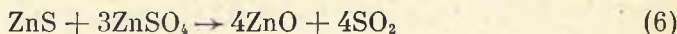
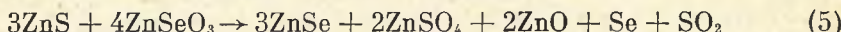
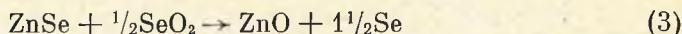
Появление окиси цинка наблюдается при $400^{\circ}C$ и содержание ее с увеличением температуры опыта быстро растет от 18,3% при $400^{\circ}C$ до 90% при $700^{\circ}C$.

Для всего исследуемого интервала температур максимальное содержание селенида и сульфата цинка, а также минимальное содержание сульфида цинка достигается при продолжительности опыта 20 мин. Начиная с этого момента, в твердом продукте реакции начинает уменьшаться содержание селенида цинка и появляется новая фаза — селенит цинка.

На основании приведенных данных можно заключить, что при взаимодействии газообразной двуокиси селена с сульфидом цинка в качестве первичных твердых продуктов реакции образуются селенид и сульфат цинка, а также элементарный селен:



Совокупность основных процессов, которые могут протекать при взаимодействии компонентов твердого продукта реакции между собой и с двуокисью селена, может быть представлена следующими реакциями:



Сопоставление кривых 2 и 4 (рис. 1) показывает, что появление в твердом продукте реакции селенита цинка может быть связано с протеканием реакций (3) и (4). Для экспериментального подтверждения этого предположения были проведены опыты по исследованию взаимодействия газообразной двуокиси селена с селенидом цинка в интервале 300—700° С. Условия проведения этих опытов, а также опытов по изучению реакций (5—7)

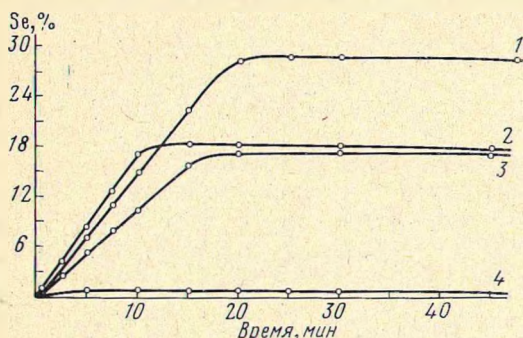


Рис. 2. Зависимость количества селена в твердом продукте реакции от продолжительности опыта при взаимодействии двуокиси селена с окисью цинка при t , °С:

1 — 300; 2 — 400; 3 — 500; 4 — 600

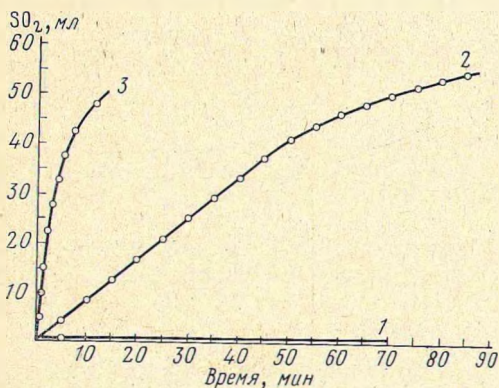


Рис. 3. Зависимость количества сернистого ангидрида, выделившегося по реакции (6), от продолжительности опыта при различных температурах (°С):

1 — 500; 2 — 600; 3 — 700

Однако известно [9], что температура начала разложения твердых веществ в динамических условиях может понижаться на 100—150° С, так что в условиях проводимых опытов селенит цинка может полностью диссоциировать при 600° С. Действительно, изучение взаимодействия газообразной двуокиси селена (концентрация двуокиси селена 200 мг/л) с окисью цинка показало (рис. 2), что если при 300° С содержание селена в твердой фазе равно 28,5%, при 400—500° С — ~ 18,0%, то при 600° С эта величина равна 0,5%.

Из рис. 1 (а — е) следует, что селенит цинка в твердом продукте реакции обнаруживается лишь тогда, когда содержание сульфида цинка в продуктах реакции достигает минимального значения и в дальнейшем практически остается постоянным. Основываясь на данных табл. 2, можно считать, что селенит цинка должен образовываться в первые же минуты опыта

были такими же, как и при изучении взаимодействия двуокиси селена с сульфидом цинка.

Из табл. 2 видно, что двуокись селена взаимодействует с селенидом цинка уже при 300° С с образованием селенита цинка, хотя скорость процесса при этой температуре невелика. Отсутствие в твердых продуктах реакции окиси цинка, вероятно, свидетельствует о том, что при 300° С скорость реакции (4) превышает скорость реакции (3) и вся образующаяся по реакции (3) окись цинка превращается в селенит цинка. При 400—500° С скорость реакции (3) становится больше скорости реакции (4) и в твердых продуктах взаимодействия двуокиси селена с селенидом цинка, кроме селенида и селенита цинка, присутствует и окись цинка. При 400° С содержание окиси цинка равно 12,1%, а при 500° С — 45,2%. Увеличение температуры опыта до 600 и 700° С приводит к тому, что почти весь исходный селенид цинка превращается в окись цинка. Отсутствие селенита цинка при 600 и 700° С может быть связано с его термодинамической нестабильностью при этих температурах. Согласно литературным данным [8] селенит цинка в статических условиях начинает разлагаться при 600° С.

и количество его должно определяться лишь скоростью реакций (3) и (4). Поскольку в действительности этого не наблюдается (рис. 1, *a—e*), то можно предположить, что образующийся селенит цинка расходуется в процессе взаимодействия его с исходным сульфидом цинка по реакции (5).

Экспериментальное изучение этого взаимодействия (табл. 3) показало, что уже при 400° С процесс протекает с высокой скоростью, превышающей скорость реакций (3) и (4).

Т а б л и ц а 2

Результаты опытов по изучению взаимодействия газообразной двуокиси селена с селенидом цинка

Температура, °С	Время опыта, мин.	Состав твердых продуктов реакции, рассчитанный по результатам фазового химического анализа, %			
		ZnSe	ZnSeO ₃	ZnO	Se _{эл}
300	30	92,3	6,1	0,0	1,8
300	60	86,2	11,8	0,0	2,4
400	30	68,2	19,6	12,1	1,0
500	15	22,3	33,1	45,2	0,0
600	15	13,5	1,5	85,6	0,0
700	5	3,1	0,0	97,4	0,0

Т а б л и ц а 3

Результаты опытов по прокаливанию смеси ZnS + ZnSeO₃ в токе аргона. Продолжительность опыта — 30 мин. Соотношение компонентов 1 : 1

Температура, °С	Состав прокаленных продуктов, рассчитанный по данным фазового химического анализа, %					
	ZnSe	ZnSO ₄	ZnS	ZnO	ZnSeO ₃	Se _{эл}
400	37,1	22,1	11,8	18,4	8,6	2,5
500	39,5	23,8	4,3	32,3	2,1	0,0
600	42,2	9,8	4,0	43,5	0,9	0,0
700	46,4	1,1	1,5	51,7	0,0	0,0

Реакция между сульфидом и селенитом цинка относится к реакциям в смесях твердых веществ, на механизм протекания которых, как известно [10] имеются две точки зрения: согласно первой, эти реакции трактуются как чисто твердофазные, согласно второй — процесс протекает с участием жидкой или газовой фазы. Можно предполагать, что реакция (5) протекает с участием газообразной двуокиси селена, образующейся при диссоциации селенита цинка. Косвенным подтверждением этого предположения является аналогия между составом твердых продуктов взаимодействия сульфида и селенита цинка (табл. 3), сульфида цинка и двуокиси селена (рис. 1). И в том и в другом случае основными твердыми продуктами реакции являются селенид цинка, сульфат цинка и элементарный селен.

Таким образом, до определенного момента, который определяется скоростью расщепления сульфида цинка и зависит от условий проводимых опытов (в нашем случае 20 мин) в твердых продуктах взаимодействия сульфида цинка с двуокисью селена не может накапливаться селенит цинка в силу высокой скорости реакции (5), но должна обнаруживаться окись цинка, образующаяся в результате протекания реакций (3—6).

Уменьшение в твердом продукте реакции содержания сульфата цинка при 600° С и полное исчезновение этой фазы при 700° С нельзя объяснить

разложением сульфата цинка, поскольку он начинает разлагаться с заметной скоростью при более высоких температурах [11].

На рис. 3 показана зависимость количества выделяющегося по реакции (6) серпистого ангидрида от продолжительности опыта при различных температурах. Из рис. 3 следует, что при 500°С скорость реакции (6) ничтожно мала, что исключает возможность расходования сульфата цинка в наших опытах при 500°С. При 600°С скорость реакции (6) увеличивается, а при 700°С реакция (6) заканчивается за 10 мин.

Данные табл. 4 показывают, что взаимодействие между селенидом и сульфатом цинка приводит к образованию окиси цинка, содержание которой при 700°С и времени взаимодействия 30 мин достигает 92,1%.

Таблица 4
Результаты опытов по прокаливанию смеси $ZnSe + ZnSO_4$, взятых в соотношении 1 : 1. Время прокаливания — 30 мин. Атмосфера инертная — аргон

Температура, °С	Состав прокаленных продуктов, рассчитанный по данным фазового химического анализа, %		
	ZnSe	ZnSO ₄	ZnO
400	46,8	52,2	0,0
500	43,6	50,1	6,3
600	28,2	34,4	38,6
700	2,3	4,6	92,1

Таким образом, на основании приведенных данных химизм взаимодействия газообразной двуокиси селена с сульфидом цинка может быть описан реакциями (1—7).

Литература

1. Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова. Ж. неорганической химии, 5, 2042 (1960).
2. Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова. Ж. неорганической химии, 7, 1366 (1962).
3. Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова. Ж. неорганической химии, 9, 1129 (1964).
4. Н. А. Филиппова. Заводская лаборатория, 4, 401 (1960).
5. С. Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, 1953.
6. Н. А. Филиппова. Фазовый анализ руд. М., 1963.
7. Р. Н. Кельман и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., «Химия», 1965.
8. Химия и технология селена, теллура и редких щелочных металлов. Алма-Ата, «Наука», 1969.
9. В. В. Печковский, А. Н. Кетов. Уч. зап. Пермск. гос. ун-та им. А. М. Горького, т. 17, вып. 1, 1960.
10. Г. С. Френц. Окисление сульфидов металлов. М., 1965.
11. Д. М. Чижигов. Металлургия тяжелых цветных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1948.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
28 января 1971 г.