

УДК 549.74—143+546.47.321

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА С ОКИСЬЮ ЦИНКА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Взаимодействие газообразной двуокиси селена с окисью цинка имеет перспективное технологическое значение [1]. Как показано в работах [2, 3], сорбция SeO_2 на гранулах окиси цинка сопровождается образованием селенита цинка по уравнению



Температурная зависимость равновесного давления SeO_2 над твердым селенитом цинка изучена в работе [4] и описывается уравнением

$$\lg P, \text{ мм рт. ст.} = -\frac{8220}{T} + 11,36. \quad (2)$$

Как известно, наличие фазы расплава оказывает многостороннее воздействие на реакции между газообразными и твердыми веществами [5—7]. В литературе отсутствуют данные о влиянии солевого расплава на взаимодействие газообразной двуокиси селена с окислами металлов. В данном сообщении излагаются результаты, полученные при исследовании взаимодействия газообразной SeO_2 с окисью цинка, суспензированной в расплаве бинарной смеси ZnCl_2 — KCl (40 мол. % KCl) в интервале 350—550 °С.

Экспериментальная часть. Установка состояла из испарителя SeO_2 , работающего по методу струи [8], и барботера, изготовленных из стекла пирекс.

Система помещалась в электропечь с двумя зонами нагрева, температура в которых регулировалась независимо посредством автоматических потенциометров ЭПВ2-11А гр. ХА с точностью ± 4 °С. Подаваемый в систему воздух осушался серной кислотой и фосфорным ангидридом.

Двуокись селена, загружаемую в ампулу испарителя, получали из селенистой кислоты квалификации ч. путем ее обезвоживания при нагревании с последующей возгонкой [9]. Безводный ZnCl_2 получали непосредственно перед опытом из реактивного хлористого цинка ч.д.а. путем плавления при 400 °С навески соли в токе сухого хлористого водорода [10]. Хлористый калий квалификации х.ч. подвергали прокалке при 500—550 °С, и после растворения навески в хлориде цинка через расплав в течение 1 час продувался осушенный хлористый водород.

После подготовки в расплав ZnCl_2 — KCl (40 мол. % KCl), взятый в количестве 20,0 г на каждый опыт, вводили необходимую навеску окиси цинка и соединяли барботер с помощью шлифа с испарителем, заранее нагретым до температуры, обеспечивающей заданное содержание SeO_2 в газовой фазе. Глубина барботажа составляла около 2 см, внутренний диаметр барботажной трубки — 6 мм.

Для анализа газовой фазы на селен газ на выходе из барботера пропускали через гофрированную стеклянную трубку, заполненную гигроскопической ватой, которую затем обрабатывали согласно [11]. Завершали анализ по экстракционно-фотометрическому методу с применением 1,4-дифенилтиосемикарбазида [12]. Анализ расплава на содержание двуокиси селена проводили йодометрически [11].

Первая серия опытов была проведена при 400 °С с расплавами, в которые вводили 1,5; 3,0 и 6,0% вес. окиси цинка. Расход воздуха составлял 12 л/час при концентрации SeO_2 в газовой фазе на входе в барботер 5 мг Se/л. Результаты этой серии опытов представлены на рис. 1 и 2.

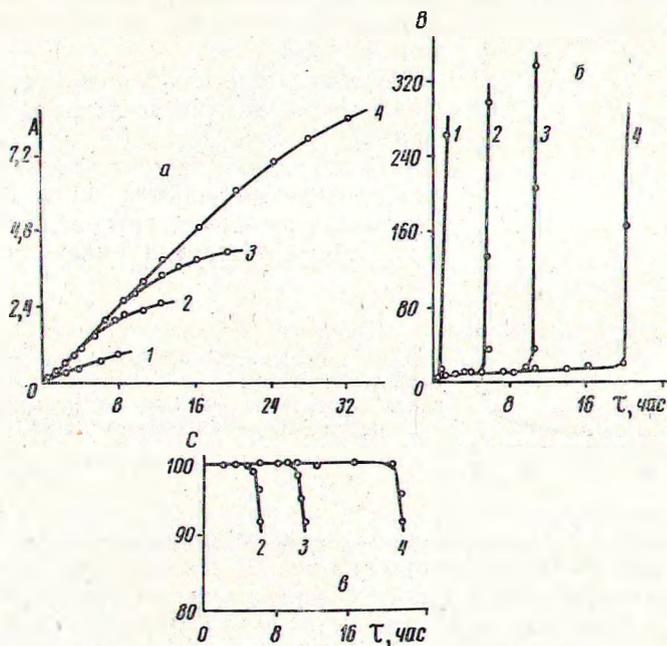


Рис. 1. Зависимость от времени:

a — количества SeO_2 в расплаве, % вес. Se (A); б — концентрации SeO_2 в газовой фазе на выходе барботера, $(\text{мг Se/л}) \cdot 10^3$ (B); в — полноты улавливания SeO_2 , % (C). Содержание окиси цинка в расплаве $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$ (40 мол. % KCl), % вес.: 1—0; 2—1,5; 3—3,0; 4—6,0

Влияние температуры на полноту реакции между газообразной двуокисью селена и окисью цинка изучали в расплаве с содержанием 1,5% вес. ZnO . Остальные условия эксперимента были те же, что и в предыдущей серии опытов. Полученные при этом результаты приведены на рис. 3.

В третьей серии опытов были измерены по методу переноса [13] равновесные концентрации SeO_2 над расплавом ZnCl_2 с добавкой 40 мол. % KCl , содержащим, кроме того, 1,5 % вес. ZnO и 0,7 % вес. SeO_2 , для чего была измерена концентрация SeO_2 в газе на выходе барботера при отдувке двуокиси селена из расплава током воздуха. Специально поставленный эксперимент показал, что при продувке воздуха со скоростью 12 л/час достигается равновесие SeO_2 между газовой фазой и расплавом. При этом наблюдается совпадение концентраций двуокиси селена на выходе барботера при напуске и отдувке последней. Полученные результаты представлены в таблице.

Обсуждение результатов. В течение всего эксперимента по напуску SeO_2 содержание двуокиси селена в расплаве $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$ (40 мол. % KCl), в который введено определенное количество окиси цинка, монотонно возрастает, причем в первоначальный промежуток времени — прямолинейно. При этом концентрация SeO_2 в газе на выходе барботера (рис. 1, б) остается весьма низкой ($\sim 10^{-3}$ мг $\text{Se}/\text{л}$). Продолжительность прямолинейного участка на кривых (рис. 1, а) зависит от содержания окиси цинка в расплаве. После того как введенный в расплав окисел полностью прореагирует с барботируемой в смеси с воздухом двуокисью селена, на выходе барботера наблюдается возрастание концентрации SeO_2 (рис. 1, б), а полнота улавливания двуокиси селена резко падает (рис. 1, в).

Следует отметить довольно высокую (до 0,24 % вес.) растворимость SeO_2 в расплаве при 400 °С (рис. 1, а и б).

На основании данных рис. 1, а—в, с учетом протекания реакции (1) и растворимости SeO_2 в расплаве, не содержащем окиси цинка, была построена кривая в координа-

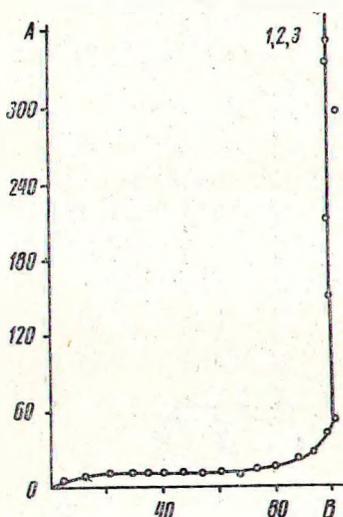


Рис. 2. Зависимость концентрации SeO_2 на выходе барботера, (мг $\text{Se}/\text{л}$) · 10^3 (A) от степени использования окиси цинка, % (B). Содержание ZnO в расплаве $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$ (40 мол. % KCl), % вес.:

1—1,5; 2—3,0 и 3—6,0

тах: степень (%) использования ZnO —концентрация SeO_2 на выходе барботера (рис. 2). Из полученной на рис. 2 зависимости видно резкое возрастание содержания двуокиси селена в газовой фазе на выходе барботера при степени использования окиси цинка, близкой к 100 %, что свидетельствует о взаимодействии SeO_2 с ZnO в мольном отношении 1 : 1 и вероятном образовании в расплаве селенита цинка.

Расположение кривых на рис. 3 показывает, что повышение температуры расплава до 425 °С и выше не способствует накоплению двуокиси селена в расплаве.

Результаты третьей серии опытов позволяют сравнить полученные равновесные концентрации SeO_2 над расплавом, содержащим окись цинка и образовавшийся селенит цинка, с равновесной упругостью диссоциации твердого селенита по данным работы [4]. Оказалось, что равновесное давление SeO_2 над расплавом в 15—20 раз ниже, чем над твердым ZnSeO_3 , что можно объяснить растворимостью образующегося селенита цинка в расплаве и возможным его взаимодействием с компонентами расплава.

Из полученных в третьей серии опытов данных составлено уравнение, выражающее температурную зависимость давления двуокиси селена над расплавом $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$ (40 мол. % KCl), содержащим ZnO и растворенный селенит цинка:

$$\lg P, \text{ мм рт. ст.} = \frac{8440}{T} + 10,45. \quad (3)$$

По уравнению (3) вычислена теплота реакции между газообразной двуокисью селена и окисью цинка, суспензированной в среде солевого

расплава $ZnCl_2-KCl$ (40 мол. % KCl). Полученная величина $\Delta H = -35,70$ ккал/моль близка к энтальпии образования жидкого селенита цинка, равной $-28,80$ ккал/моль, по данным работы [14], и $-29,87$ ккал/моль, согласно [4], что также подтверждает предположение об образовании $ZnSeO_3$ в указанном солевом расплаве в результате реакции между барботируемой газообразной двуокисью селена и суспензированной

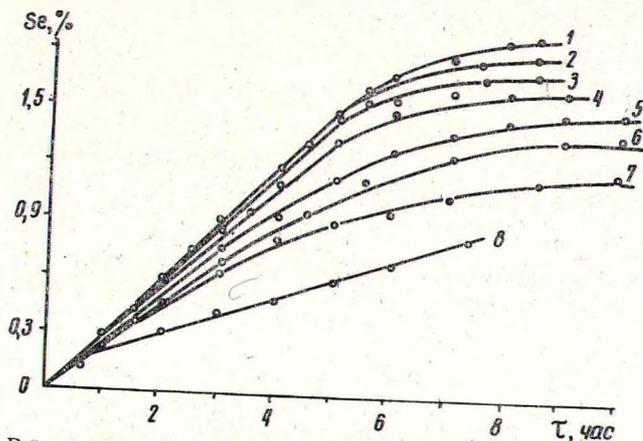


Рис. 3. Зависимость количества сорбированной SeO_2 , % вес. Se от продолжительности опыта. Температура расплава, °C:

1—350; 2—400; 3—425; 4—450; 5—475; 6—500; 7—550. Содержание окиси цинка в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (40 мол. % KCl) равно 1,5% вес. 8—400°С в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (40 мол. % KCl) без добавки окиси цинка

ванной окисью цинка. При этом не исключается возможность последующего комплексообразования между растворенным селенитом и другими компонентами расплава.

Равновесные концентрации SeO_2 , ($мг\ Se/л$) · 10^3 над расплавом $ZnCl_2-KCl$ (40 мол. % KCl), содержащим 1,5% вес. ZnO и 0,7% вес. SeO_2 (A), и твердым селенитом цинка (B) по данным работы [4]

Образец	Температура, °C				
	350	400	450	500	550
A	2,5	21	145	812	3500
B	43	285	1300	13250	52000

Литература

1. Букетов Е. А., Малышев В. П. Извлечение селена и теллура из медеэлектродных шламов. Алма-Ата, 1969.
2. Полукаров А. Н., Букетов Е. А., Махметов М. Труды хим. металлург. ин-та АН КазССР, 4, 1967, стр. 45.
3. Полукаров А. Н., Букетов Е. А., Махметов М. Труды хим. металлург. ин-та АН КазССР, 4, 1967, стр. 53.
4. Бакеева С. С., Букетов Е. А., Бакеев М. И. Труды ин-та металлург. и обогащения АН КазССР, 11, 1964, стр. 163.
5. Амирова С. А., Печковский В. В., Курмаев Р. Х. ЖНХ, 9, 5, 1229, 1964.
6. Амирова С. А., Печковский В. В., Курмаев Р. Х. Изв. вузов, цветная металлургия, № 1, 62, 1966.

7. Печковский В. В., Сафронов А. Л. ЖПХ, 39, 6, 1225, 1966.
8. Несмеянов Ан. Н. Давление пара химических элементов. М., 1961.
9. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы, М., 1957.
10. Лантратов М. Ф., Алабышев А. Ф. ЖПХ, 27, 7, 722, 1954.
11. Кельман Ф. И. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1967.
12. Сушкова С. Г., Мурашова В. И. ЖАХ, 21, 1475, 1966.
13. Merten U. J. Phys. Chem., 63, 3, 443, 1959.
14. Маргулис Е. В., Гецкин Л. С., Мильская И. С. ЖНХ, 7, 4, 729, 1962.

*Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

*Поступило в редакцию
14.XI 1969*