

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. Ф. ПИНАЕВ, М. И. БЕРЕЗИНА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА С ОКИСЛАМИ ЦИНКА И КАДМИЯ

Исследование взаимодействия газообразной двуокиси селена с окислами металлов представляет интерес для технологии переработки селенсодержащего сырья [1—3].

Целью настоящей работы является изучение химизма и кинетики взаимодействия газообразной SeO_2 с окислами цинка и кадмия.

Экспериментальная часть*. Опыты проводили на установке, описанной ранее [4], по следующей методике: через слой исследуемого вещества, находящегося на пористой перегородке реакционной трубки, при определенной температуре пропускали газ с заданной концентрацией двуокиси селена. В качестве объектов исследования были выбраны гранулированные окислы цинка и кадмия, полученные путем окатывания увлажненных реактивов марки ч.д.а. с последующей сушкой и разделением гранул по фракциям. Во всех опытах, где отсутствует специальная оговорка, диаметр частиц составлял 0,5—1 мм, а навеска — 0,5 г. Эксперименты проводили в интервале температур 300—500 °С при концентрации двуокиси селена в газовой фазе от 0,02 до 2 г $\text{Se}/\text{м}^3$ и объемной скорости воздушного потока 0,6 л/мин.

Содержание селена в газовой и твердой фазах определяли йодометрически [5]. Для изучения фазового состава полученных продуктов применяли методы термографии, рентгенографии и ИК-спектроскопии. Термографический анализ осуществляли с помощью пирометра Курнакова ФПК-59 при скорости нагрева образцов 10 град/мин. Рентгенограммы продуктов взаимодействия снимали на установке УРС-50ИМ с медным анодом и никелевым фильтром. Инфракрасные спектры получены на спектрофотометре ИКС-14 в области 1800—650 см^{-1} в таблетках КВг.

Обсуждение результатов. Результаты химического анализа и физико-химического исследования свидетельствуют о наличии химического взаимодействия между двуокисью селена и окислами цинка и кадмия. Так, на ИК-спектрах полученных продуктов имеются полосы поглощения (730, 800 см^{-1}), характерные для валентных колебаний связи Se—O в селенитах [6]. При непосредственном сравнении указанных спектров со спектрами специально синтезированных селенитов цинка и кадмия обнаруживается их идентичность.

На рентгенограммах образцов (табл. 1) наряду с линиями, относящимися к окислам (для ZnO $d=2,82; 2,60; 2,48$; для CdO $d=2,71; 2,34; 1,66$), появляются пики, отвечающие соответствующим селенитам (для ZnSeO_3 $d=3,61; 3,03$ [7] и для CdSeO_3 $d=3,09; 2,96$ [8]). Термографическое и термогравиметрическое исследования продуктов взаимодействия SeO_2 с окислами металлов показывают, что они устойчивы до тем-

* В экспериментальной части принимала участие Р. Свирид.

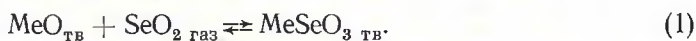
Таблица 1

**Межплоскостные расстояния продуктов взаимодействия ZnO и CdO
с двуокисью селена и соответствующих селенитов**

ZnO+SeO ₂		ZnSeO ₃ [7]		CdO+SeO ₂		CdSeO ₃	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
3,70	сл.	3,60	с.	3,78	90	3,18	60
3,61	ср.	3,33	о.сл.	3,41	10	3,05	100
3,12	ср.	3,12	ср.	3,09	15	2,96	91
3,03	с.	3,03	о.с.	2,95	100	2,92	92
2,82	о.с.	2,79	ср.	2,71	80	2,61	49
2,60	с.	2,54	о.с.	2,47	30	2,52	60
2,53	сл.			2,34	60	2,37	26
2,48	о.с.	2,46	ср.	2,07	20	2,26	19
2,31	ср.	2,32	ср.	1,88	10		
2,16	ср.	2,17	ср.	1,82	45		
2,09	ср.	2,11	сл.	1,65	40		
2,03	сл.	2,05	о.сл.	1,58	10		
1,95	сл.	1,97	сл.	1,49	10		
1,91	с.	1,90	ср.	1,41	20		
1,83	сл.	1,83	сл.	1,35	10		
1,80	сл.	1,80	сл.				
1,71	сл.	1,72	сл.				
1,68	сл.	1,67	сл.				
1,62	с.	1,62	ср.				

пературы 600—800 °С, а при более высоких температурах происходит их разложение с выделением двуокиси селена.

На основании приведенных данных можно констатировать, что при взаимодействии окислов цинка и кадмия с газообразной двуокисью селена имеет место химическая реакция образования средних кристаллических селенитов:



Зависимость полноты реакции от продолжительности опыта представлена на рис. 1. Характер кинетических кривых свидетельствует об относительно высокой скорости реакции (1) в первый период процесса и постепенном замедлении ее с увеличением времени взаимодействия. Очевидно, по мере протекания указанной реакции образующийся слой селенита затрудняет доступ SeO₂ к свежей поверхности твердой фазы и скорость процесса уменьшается.

Обработка полученных данных проводилась с помощью уравнения Яндера, предложенного для описания процесса хемосорбции [9] и подтвердившееся ранее [10] при изучении взаимодействия SeO₂ с окисью магния:

$$a = A\sqrt{\tau}, \quad (2)$$

где *a* — содержание селена в твердой фазе, %; *A* — константа, пропорциональная константе скорости; *τ* — продолжительность опыта.

Результаты исследования применимости уравнения (2) к процессам взаимодействия окислов металлов с газообразной двуокисью селена (рис. 2) свидетельствуют о том, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую для всех изученных температур и концентраций.

Так как уравнение (2) относится к уравнениям диффузионной кинетики [11], реакцию взаимодействия газообразной двуокиси селена с

окислами цинка и кадмия можно отнести к процессам, лимитируемым скоростью диффузии газа через слой продуктов реакции.

Зависимость константы кинетического уравнения от температуры представлена на рис. 3. Значение константы A , как видно из рисунка, проходит через максимум при некоторой температуре, являющейся оптимальной для данной реакции, поскольку при этой температуре средняя скорость процесса является максимальной. Исходя из данных термодинамического и химического анализов, оптимальной температурой

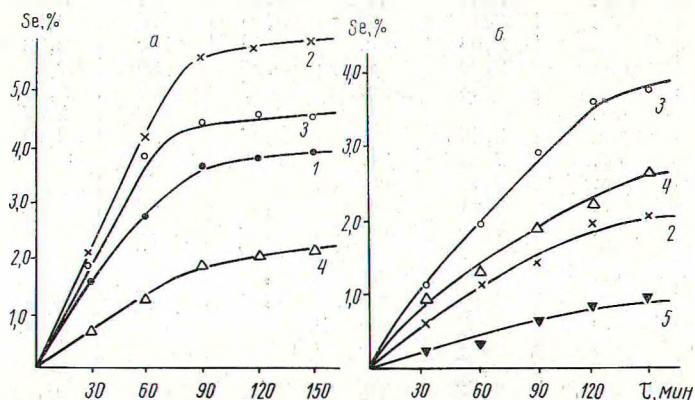


Рис. 1. Зависимость взаимодействия SeO_2 с ZnO (а) и CdO (б) от времени: 1 — 300 °С; 2 — 350; 3 — 400; 4 — 450; 5 — 500 °С (Исходная концентрация SeO_2 в газовой фазе 1,0 г $\text{Se}/\text{нм}^3$)

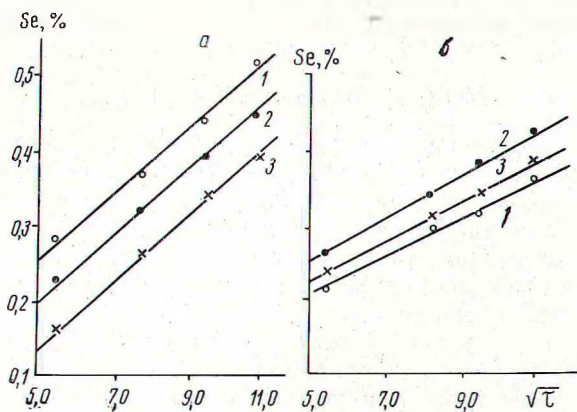


Рис. 2. Обработка экспериментальных данных по уравнению (2) для системы $\text{ZnO} + \text{SeO}_2$ (а), для системы $\text{CdO} + \text{SeO}_2$ (б) при температурах: 1 — 350 °С; 2 — 400; 3 — 450 °С (Исходная концентрация SeO_2 в газовой фазе 0,1 г $\text{Se}/\text{нм}^3$)

взаимодействия окиси цинка с двуокисью селена для изученных концентраций селена в газовой фазе можно считать температуру 350 °С, а для окиси кадмия — 400 °С. Можно предполагать, что при температурах выше оптимальной начинает оказывать заметное влияние процесс термической диссоциации образующихся селенитов и скорость реакции взаимодействия с повышением температуры начинает уменьшаться.

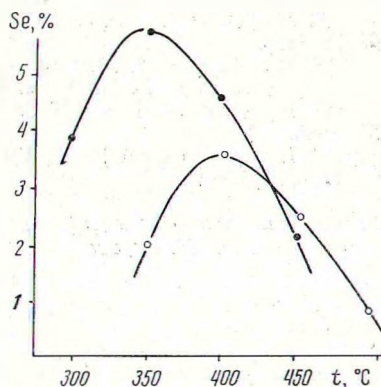
К числу факторов, влияющих на кинетику реакции (1), следует отнести концентрацию двуокиси селена в газовой фазе. Эксперименталь-

ные данные (табл. 2) показывают, что чем выше концентрация SeO_2 в ней, тем выше скорость и полнота взаимодействия окислов с двуокисью селена.

Наличие в газовой фазе, кроме SeO_2 , сернистого ангидрида оказывает различное влияние на взаимодействие окиси цинка и окиси кадмия с двуокисью селена.

Ввиду того что сульфит цинка является неустойчивым при температурах выше 200°C [12], наличие в газовой фазе SO_2 не оказывает заметного влияния на взаимодействие окиси цинка с двуокисью селена. Скорость взаимодействия окиси кадмия с SeO_2 в присутствии сернистого газа уменьшается более чем в три раза, что можно объяснить образованием наряду с селенитом и сульфита кадмия.

Рис. 3. Зависимость взаимодействия окислов цинка (1) и кадмия (2) с SeO_2 от температуры (Концентрация SeO_2 в газовой фазе $1,0 \text{ г Se/нм}^3$, продолжительность опыта 120 мин)



Увеличение поверхности контакта твердой и газообразной фаз за счет уменьшения диаметра гранул от 3—5 до 0,5 мм приводит к трехкратному увеличению средней скорости реакции взаимодействия окислов металлов с газообразной двуокисью селена. Очевидно, это явление

Таблица 2

Влияние концентрации двуокиси селена в газовой фазе на взаимодействие с окислами цинка и кадмия (температура опытов 400°C , продолжительность опытов—120 мин)

Концентрация SeO_2 в газе, г Se/нм^3	0,02	0,1	1,0	2,0
Содержание селена в окиси цинка, %	0,40	0,42	4,65	15,80
Содержание селена в окиси кадмия, %	0,24	0,72	3,63	12,00

связано с тем, что при уменьшении размеров гранул диффузионные процессы, которые определяют скорость реакции, проявляются в меньшей степени.

Выводы

1. При взаимодействии газообразной двуокиси селена с гранулированными окислами цинка и кадмия образуются средние кристаллические селениты соответствующих металлов.

2. Хемсорбция двуокиси селена окислами металлов при температуре $300\text{—}500^\circ\text{C}$ подчиняется уравнению диффузионной кинетики Яндера.

3. Присутствие в газовой фазе сернистого ангидрида практически не влияет на процесс взаимодействия окиси цинка с SeO_2 , но существенно ухудшает условия взаимодействия двуокиси селена с окисью кадмия.

Литература

1. Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. М., 1961.
2. Чижигов Д. М., Счастливы В. П. Селен и селениды. М., 1964.
3. Грейвер Т. Н. Автореф. канд. дисс. Л., 1959.
4. Березина М. И. Тезисы докладов Науч.-техн. конференции молодых ученых Белоруссии. Минск, 1969.
5. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошеревич О. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1965.
6. Roschiceoli C. C. r. Acad. sei., 247, 15, 1108, 1958.
7. Сапожков Ю. П., Марковский Л. Я. ЖСХ, 1, 3, 346, 1960.
8. Лещинская З. Л., Селиванова Н. М. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 41, 18, 1963.
9. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1935.
10. Березина М. И. Автореф. канд. дисс. Минск, 1971.
11. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакция в смесях твердых веществ. М., 1965.
12. Печковский В. В., Кетов А. И. Ученые записки Пермского университета, 17, 1, 29, 1960.

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

Поступило в редакцию 3. IX 1970