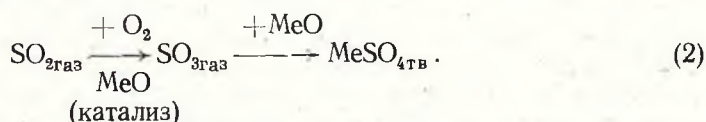
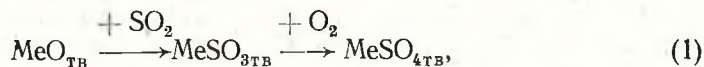


УДК 546.226+546.47.131-143

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

СУЛЬФАТИЗАЦИЯ ОКИСИ ЦИНКА В ЦИНК-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Как было показано ранее [1], при взаимодействии смеси сернистого газа и воздуха с твердыми порошкообразными окислами металлов образуются соответствующие сульфаты, т. е. происходит окислительная сульфатизация окислов, химизм которой может быть представлен двумя принципиально разными схемами:



Отмечалось также [1], что сульфатизация большинства окислов металлов, в том числе и окиси цинка, осуществляется главным образом по схеме (2).

Известно [2], что химизм взаимодействия между газообразными и твердыми веществами претерпевает существенные изменения, если контакт между ними осуществлять в среде солевых расплавов. Данные, позволяющие выяснить особенности влияния расплавов солей на процессы окислительной сульфатизации окислов металлов, в том числе и окиси цинка, в литературе отсутствуют. В настоящем сообщении излагаются результаты изучения окислительной сульфатизации окиси цинка, суспензированной в солевых расплавах на основе хлорида цинка.

Экспериментальная часть*. Безводный ZnCl_2 получали непосредственно перед опытом в барботере из реактива хлористого цинка ч. д. а. путем плавления при 400°C навески соли в токе сухого хлористого водорода. Остальные вещества, представляющие собой реактивы квалификации ч. д. а., были подвергнуты прокалке при $500\text{--}550^\circ\text{C}$, и после их растворения в хлориде цинка через расплав продувался осушенный хлористый водород. Используемые в экспериментах воздух и сернистый газ (из баллона) осушали серной кислотой и фосфорным ангидридом. Температуру в электропечи регулировали посредством автоматического потенциометра ЭПВ2-11А с точностью $\pm 4^\circ\text{C}$.

После указанной подготовки в расплав, взятый в количестве 20 г на каждый опыт, вводили навеску окиси цинка, устанавливали необходимую температуру, после чего барботировали газовую смесь с заданным содержанием SO_2 (10 об.%) и воздуха (90 об.%). Расход газовой смеси, пропускаемой через систему, был равен во всех опытах 12 л/час, губина барботажа составляла около 2 см.

* В экспериментальной работе принимала участие Сорокина Е. Б.

Расплав анализировали йодометрически на содержание четырехвалентной (сульфитной) серы [3], а шестивалентную серу (сульфатную) определяли турбидиметрически с помощью спектрофотометра СФ-4А по методике, аналогичной [4].

Предварительные опыты показали, что при барботаже заданной газовой смеси через расплавы $ZnCl_2-KCl$ (20 мол. % KCl), содержащие различные количества окиси цинка, величина навески ZnO свыше 0,1 г не влияет на скорость сульфатообразования (табл. 1). Поэтому все по-

Таблица 1

Содержание S^{6+} , вес. % в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (20 мол. % KCl) при разных навесках ZnO , t 450°С и концентрации SO_2 в газовой смеси 10 об. %

Количество ZnO , г в расплаве	Продолжительность опыта, мин					
	15	30	60	90	120	150
0,01	—	0,0158	0,0304	0,0472	0,0590	0,0710
0,03	—	0,0165	0,0382	0,0595	0,0802	0,0998
0,10	—	0,0194	0,0400	0,0709	0,0845	0,1140
0,30	0,0106	0,0205	0,0427	0,0645	0,0870	0,1110
0,50	0,0090	0,0193	0,0428	0,0720	0,0880	—

следующие эксперименты проводили с расплавами, в которых было суспензировано 0,3 г окиси цинка. Следует отметить, что в течение всего опыта (от 5 до 150 мин) количество сульфитной серы в расплаве остается постоянным. Так, при 450°С и содержании в барботируемом газе 10

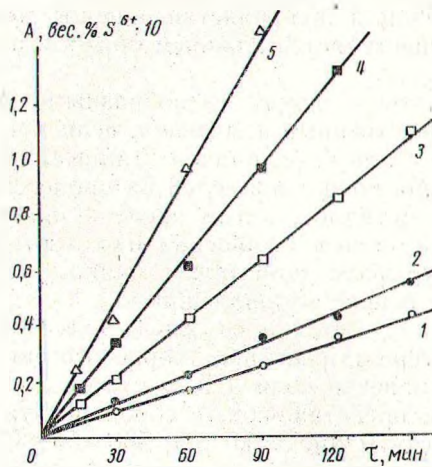


Рис. 1. Сульфатизация окиси цинка в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (20 мол. % KCl) при температуре опыта:

1—350°С; 2—400; 3—450; 4—500; 5—550°С

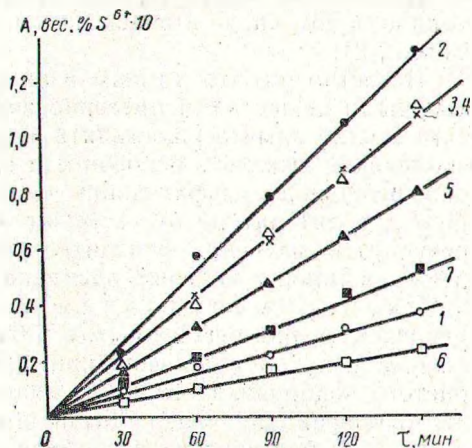


Рис. 2. Сульфатизация окиси цинка в расплавах различного состава (температура опыта 450°С, концентрация SO_2 в газовой смеси 10 об. %):

1— $ZnCl_2$; 2—80 мол. % $ZnCl_2$ и 20 мол. % $LiCl$; 3—80 мол. % $ZnCl_2$ и 20 мол. % $NaCl$; 4—80 мол. % $ZnCl_2$ и 20 мол. % KCl ; 5—90 мол. % $ZnCl_2$ и 10 мол. % $BaCl_2$; 6—90 мол. % $ZnCl_2$ и 10 мол. % $MgCl_2$; 7—90 мол. % $ZnCl_2$ и 10 мол. % $CdCl_2$

об. % SO_2 концентрация сульфитной серы в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (20 мол. % KCl) составляла $7,5 \cdot 10^{-4}$ вес. % (в пересчете на элементарную серу). Концентрация сульфатной серы в ходе указанных опытов монотонно возрастала. Полученные результаты по исследованию кинети-

ки сульфатизации окиси цинка в солевых расплавах представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2.

Обсуждение результатов. Из данных рис. 1 и 2 видно, что при продолжительности опыта до 150 мин и концентрациях сульфатной серы в расплаве до 0,15 вес. % (А) процесс сульфатообразования является необратимым. Скорость сульфатизации возрастает при повышении температуры расплава от 350 до 550 °С (рис. 1, табл. 2). Полученные результаты

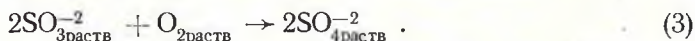
Таблица 2

Влияние добавок на среднюю скорость сульфатообразования в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (20 мол. % KCl), содержащем 0,3 г окиси цинка

Добавка, г	Средняя скорость сульфатообразования $r \cdot 10^4$, вес. % $S^{6+}/мин$ при температуре, °С				
	350	400	450	500	550
—	2,88	4,06	7,42	11,85	16,30
0,03 (Fe_2O_3)	4,48	7,39	10,76	14,30	19,00
0,01 (As_2O_3)	2,90	6,77	9,70	13,80	—

позволяют оценить кажущуюся энергию активации процесса, которая оказалась равной 9,8 ккал/моль, что значительно ниже, чем при окислении SO_2 в SO_3 на твердых катализаторах [5]. Найденное значение энергии активации показывает, что реакция сульфатообразования протекает в переходной области, когда диффузионное и кинетическое сопротивление процесса сульфатизации сравнимы.

Добавки к $ZnCl_2$ хлоридов металлов (рис. 2) способствуют либо уменьшению ($MgCl_2$), либо увеличению ($LiCl$, $NaCl$, KCl , $BaCl_2$, $CdCl_2$) скорости сульфатообразования. Видимо, указанные добавки воздействуют на кинетическую стадию процесса, которую в первом приближении можно рассматривать как гомогенную реакцию (3) между растворенными в солевых расплавах сульфитом цинка и кислородом:



Как известно [5], окись железа относится к числу веществ, катализирующих реакцию окисления SO_2 в SO_3 . Сравнение скоростей сульфатообразования в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (20 мол. % KCl), содержащем добавку 0,15 вес. % $\alpha-Fe_2O_3$, и в расплаве аналогичного состава, но без добавки окиси железа (табл. 2) свидетельствует об ускоряющем действии Fe_2O_3 на сульфатизацию окиси цинка в расплаве. Кажущаяся энергия активации сульфатообразования в присутствии Fe_2O_3 равна 7,1 ккал/моль.

Как видно из данных табл. 2, средняя скорость сульфатизации ZnO в расплаве, содержащем 0,05 вес. % окиси мышьяка, заметно выше, чем без ее добавки. При этом кажущаяся энергия активации процесса становится равной 7,6 ккал/моль и практически не отличается от кажущейся энергии активации в случае расплава с добавкой Fe_2O_3 . Окись мышьяка отравляет твердые катализаторы окисления SO_2 в SO_3 [5]. При растворении в цинк-хлоридном расплаве, содержащем окись цинка, As_2O_3 выступает, по-видимому, как гомогенный катализатор реакции (3).

Результаты проведенных экспериментов позволяют предполагать следующую последовательность стадий процесса окислительной сульфатизации в присутствии солевых расплавов на основе $ZnCl_2$. Вначале происходит растворение в расплаве газообразных (SO_2 и O_2) и твердых

(ZnO) веществ, участвующих в реакции, и образование в солевом расплаве сульфита цинка. Однако концентрация сульфитной серы очень низка ($7,5 \cdot 10^{-4}$ вес. %) и недостаточна, чтобы началась кристаллизация сульфита. Далее протекает гомогенное окисление сульфита цинка согласно схеме (3). Реакция (3) ускоряется в присутствии многих хлоридов, а также добавками Fe_2O_3 и As_2O_3 , очевидно, за счет гомогенного катализа, хотя в случае с Fe_2O_3 не исключается и возможность гетерогенного катализа в среде расплава, содержащего суспензию окиси железа. Таким образом, окислительная сульфатизация окиси цинка в хлоридных расплавах, имеющая место при барботировании смеси SO_2 и воздуха через расплав, обладает признаками как схемы (1), так и (2).

Литература

1. Печковский В. В. ЖПХ, 29, 7, 977, 1956; 30, 11, 1579, 1957; Уч. зап. Пермского госуниверситета им. А. М. Горького, 17, вып. I, 91, 1960.
2. Печковский В. В., Софронов А. Л. ЖПХ, 34, 6, 1225, 1966.
3. Кельман Ф. И. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», М., 1967.
4. Алесковский В. Б. и др. Физико-химические методы анализа. Изд. «Химия», М., 1964, стр. 122.
5. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. Госхимиздат, М.—Л., 1954, стр. 186.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию 24.III 1969