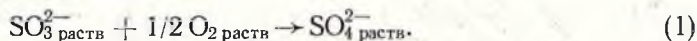


Г. Ф. ПИНАЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. М. ВИНОГРАДОВ

### СУЛЬФАТИЗАЦИЯ ОКИСИ ЦИНКА В СЕЛЕНИТ-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

В [1, 2] рассмотрена кинетика окислительной сульфатизации смесями  $\text{SO}_2$  и воздуха окиси цинка, суспензированной в цинк-хлоридных расплавах. Было установлено, что хемосорбция сернистого газа расплавом сопровождается образованием растворенного сульфата цинка, который далее гомогенно окисляется до сульфата:



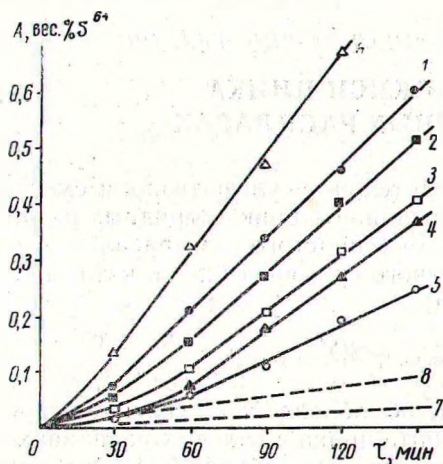
В [3] высказывается предположение об образовании селенит-хлоридных комплексов при растворении селенита цинка в солевых расплавах на основе  $\text{ZnCl}_2$ . Интересно было выяснить влияние добавок  $\text{ZnSeO}_3$  к цинк-хлоридному расплаву на протекание окислительной сульфатизации суспензии  $\text{ZnO}$ . Указанный вопрос в литературе не рассматривался. В данном сообщении излагаются результаты изучения сульфатизации смесями  $\text{SO}_2$  и воздуха окиси цинка, суспензированной в селенит-хлоридном расплаве.

Все эксперименты проводили с солевыми расплавами  $\text{ZnCl}_2 - \text{KCl}$  (20 мол. %  $\text{KCl}$ ), взятыми в количестве 20,0 г на каждый опыт. Безводный  $\text{ZnCl}_2$  получали непосредственно перед опытом в барботере путем плавления при 400 °С навески реактива хлористого цинка марки ч.д.а. в токе сухого хлористого водорода. Хлористый калий квалификации ч.д.а. предварительно прокаливали при 500—550 °С и после растворения навески  $\text{KCl}$  в хлориде цинка через расплав продували осушенный хлористый водород. Селенит цинка синтезировали по методике, описанной в [4], путем сливания эквимольных количеств растворов хлористого цинка и селенита натрия. Состав полученного препарата: Se — 40,92, Zn — 34,08 вес. %, что близко к теоретическому для  $\text{ZnSeO}_3$ . Рентгенофазовый анализ подтвердил образование  $\beta\text{-ZnSeO}_3$ , рентгенограмма которого описана в [5]. Используемые воздух и сернистый газ (из баллона) осушали серной кислотой и фосфорным ангидридом. Температуру в электропечи регулировали посредством автоматического потенциометра ЭПВ2-11А.

После указанной подготовки в расплаве растворяли 0,25 г селенита цинка, вводили в него навеску в 0,30 г  $\text{ZnO}$  (реактив марки ч.д.а.), устанавливали необходимую температуру, а затем барботировали газовую смесь с заданным содержанием  $\text{SO}_2$  и воздуха. Расход газовой смеси, пропускаемой через систему, был равен 12,0 л/час, глубина барботажа — около 2 см.

Анализ расплава на  $\text{Se}^{4+}$  проводили йодометрически [6], сульфатную серу определяли турбидиметрически с помощью спектрофотометра СФ-4А по методике, аналогичной [7]. Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, во всех опытах наблюдается монотонное накопление в расплаве сульфатной серы. Параллельно с указанным процессом в расплаве уменьшается во времени концентрация селенита (рис. 2), который восстанавливается до элементарного селена, выделяющегося в виде паров. Следует отметить, что скорости как сульфатообразования, так и восстановления селена резко возрастают спустя некоторый промежуток времени, продолжительность которого зависит от концентрации  $\text{SO}_2$  в барботируемой газовой смеси и температуры расплава. Данное явление



проявляется в виде излома на кинетических кривых (рис. 1 и 2), что свидетельствует о наличии индукционного периода, по окончании которого скорости восстановления селенита и сульфатообразования остаются постоянными (стационарными). Средние стационарные ско-

Рис. 1. Сульфатизация окиси цинка в селенит-хлоридном расплаве при различных температурах и концентрациях  $\text{SO}_2$  в газовой смеси:

1—10 об. %  $\text{SO}_2$ , 350 °С; 2—то же, 400°; 3—то же, 450°; 4—то же, 500°; 5—5 об. %  $\text{SO}_2$ , 450°; 6—20 об. %  $\text{SO}_2$ , 450°; 7—расплав  $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$  (20 мол. %  $\text{KCl}$ ), 10 об. %  $\text{SO}_2$ , 350°; 8—то же, 450°

рости реакций восстановления  $\text{Se}^{4+}$  и сульфатообразования зависит от температуры расплава и парциального давления  $\text{SO}_2$  в газовой смеси.

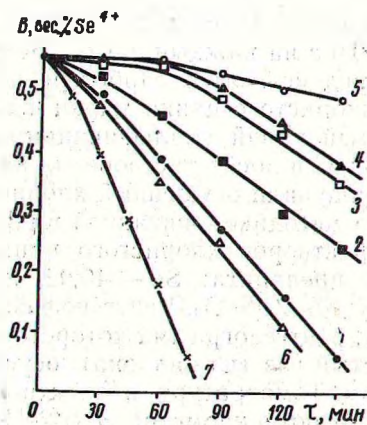


Рис. 2. Восстановление селенита цинка в расплаве  $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$  (20 мол. %  $\text{KCl}$ ) при различных температурах и концентрациях  $\text{SO}_2$  в газовой смеси:

1—6 — обозначения см. рис. 1; 7 — 30 об. %  $\text{SO}_2$ , 450 °С

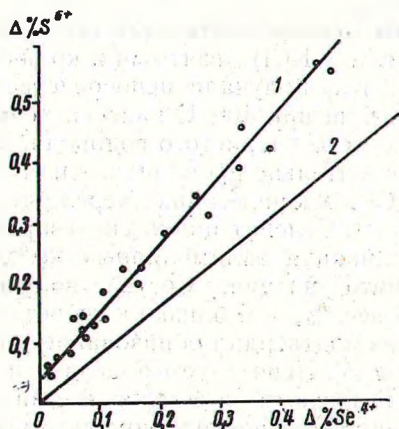


Рис. 3. Взаимосвязь процессов восстановления селенита в расплаве и сульфатообразования:

1—экспериментальные данные, 2—теоретическая зависимость по уравнению (2)

Указанные зависимости представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Здесь же приводятся данные по растворимости сернистого газа в хлорид-окисном расплаве [2].

Таблица 1

Зависимость средних скоростей сульфатообразования  $\bar{r}$  и восстановления  $\text{Se}^{4+}$   $\bar{r}'$ , растворимости 100-процентного  $\text{SO}_2$   $c_{\text{SO}_2}$  от температуры расплава при 10 об. %  $\text{SO}_2$

$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{r} \cdot 10$ вес. % $\text{S}^{4+}/\text{час}$	$\bar{r}' \cdot 10$ вес. % $\text{Se}^{4+}/\text{час}$	$c_{\text{SO}_2} \cdot 10^3$ вес. % $\text{S}^{4+}$
350	2,64	2,39	30,1
400	2,26	1,78	19,0
450	1,99	1,51	13,5
500	1,76	1,26	9,45

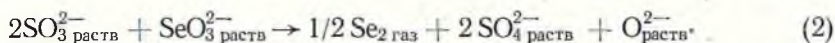
Таблица 2

Зависимость средних скоростей сульфатообразования  $\bar{r}$  и восстановления  $\text{Se}^{4+}$   $\bar{r}'$ , растворимости  $\text{SO}_2$   $c_{\text{SO}_2}$  в расплаве от парциального давления  $\text{SO}_2$  в газовой смеси при 450  $^\circ\text{C}$

$p_{\text{SO}_2}$ об. %	$\bar{r} \cdot 10$ вес. % $\text{S}^{4+}/\text{час}$	$\bar{r}' \cdot 10$ вес. % $\text{Se}^{4+}/\text{час}$	$c_{\text{SO}_2} \cdot 10^3$ вес. % $\text{S}^{4+}$
5	1,20	0,65	0,75
10	1,99	1,51	1,3
20	3,85	2,72	2,5
30	—	4,31	3,0

Сравнение полученных данных по скорости сульфатообразования в селенит-хлоридном расплаве (рис. 1, 1—6) с данными по окислительной сульфатизации суспензии  $\text{ZnO}$  в расплаве  $\text{ZnCl}_2\text{—KCl}$  (рис. 1, 7, 8) позволяет констатировать, что присутствие в цинк-хлоридном расплаве селенит-иона увеличивает скорость сульфатообразования в 70—80 раз. Характерно, что увеличение как скорости сульфатообразования, так и восстановления селенита происходит при понижении температуры расплава или повышении концентрации  $\text{SO}_2$  в барботируемом газе (рис. 1, 2).

Корреляционная связь между указанными процессами показана на рис. 3, где на оси ординат отложена концентрация сульфатной серы в расплаве за вычетом содержания  $\text{S}^{6+}$  в холостом опыте (т. е. без  $\text{Se}^{4+}$ ), а по оси абсцисс — изменение концентрации четырехвалентного селена в том же расплаве. Прямая 2 (рис. 3) построена в предположении, что сульфатизация в расплаве обусловлена исключительно за счет реакции (2):



Отклонение экспериментальной прямой 1 (рис. 3) от теоретической (рис. 3, 2), рассчитанной на стехиометрии реакции (2), является значительным и свидетельствует о протекании одновременно восстановления селенита, согласно реакции (2), и окислительной сульфатизации окиси цинка по реакции (1). Между реакциями (1) и (2) имеется следующее соотношение: количество сульфата, образующегося за счет реакции (2), в три раза выше, чем по реакции (1), причем скорость реакции (1) в присутствии селенит-иона несколько выше, чем в случае его отсутствия. Любопытно, что наличие кислорода в газовой фазе не препятствует протеканию реакции (2). Это связано, очевидно, с весьма низкой концентрацией растворенного в расплаве  $\text{O}_2$ . Из линейной зависимости средней скорости восстановления селенита от содержания в барботируемом газе сернистого ангидрида (табл. 2) следует, что кажущийся порядок по  $\text{SO}_2$  для реакции (2) равен 1.

Следует отметить, что уменьшение скорости реакции (2) при повышении температуры расплава от 350 до 500  $^\circ\text{C}$  (табл. 1) в свою очередь приводит к отрицательным значениям кажущейся энергии активации и процесса сульфатообразования и реакции восстановления селенита (соответственно 2,4 и 4,05 ккал/моль). Этот факт получает свое объяснение, если предположить, что скорость восстановления пропорциональна концентрации сульфит-иона в расплаве, последняя же уменьшается с повышением температуры солевого расплава (табл. 1).

Индукционный период, наличие которого на кинетических кривых отмечалось выше, обусловлен, по-видимому, протеканием в цинк-хлоридном расплаве реакций комплексообразования, предшествующих реакции (2). Можно предполагать, что в этих реакциях участвуют и сульфит, и селенит цинка, а их скорость в сильной степени зависит от температуры и концентрации в расплаве сульфит-иона.

### Литература

1. Печковский В. В., Пинаев Г. Ф., Виноградов Л. М. Весті АН БССР, сер. хім. навук, № 2, 1970.
2. Виноградов Л. М. Тезисы докладов научно-техн. конференции молодых ученых Белоруссии. Минск, 1969, стр. 20.
3. Пинаев Г. Ф., Печковский В. В., Виноградов Л. М. Сб. «Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков», ч. 1. Киев, 1969.
4. Бакеева С. С., Букетов Е. А., Бакеев М. И. Труды ин-та металлургии и обогащения АН КазССР, вып. 11. Алма-Ата, 1964, стр. 163.
5. Марковский Л. Я., Сапожников Ю. П. Журн. структ. хим., 1, 3, 346, 1960.
6. Кельман Ф. И. и др. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1967.
7. Алесковский В. Б. и др. Физико-химические методы анализа. Изд. «Химия». М., 1964, стр. 122.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию  
7.VII 1969