

Г. Ф. Пинаев, В. М. Горяев, М. И. Березина

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ДВУОКИСИ СЕЛЕНА ТВЕРДЫМИ СОРБЕНТАМИ

Возможность конденсации двуокиси селена из газового потока [1] осложняет экспериментальную технику при работе с газами, содержащими двуокись селена. Взаимодействие легковогоняющихся веществ с нелетучими твердыми веществами можно изучать в статических условиях, например в запаянных ампулах. Такая методика, особенно удобная при изучении равновесия, использовалась Эспилом при изучении взаимодействия двуокиси селена с некоторыми окислами [2] и в настоящее время применяется очень широко в качестве препаративного метода для получения полупроводников на основе летучих и нелетучих компонентов (сульфиды, селениды, теллуриды и т. д.) [3]. Недостаток методики состоит в невозможности контроля состава газообразной и нелетучей фаз непосредственно в ходе взаимодействия.

Для изучения взаимодействия газообразных веществ с твердыми сорбентами в условиях потока используется метод переноса или насыщения, основанный на насыщении газа-носителя (воздух, азот, аргон и т. п.) парами добавляемого компонента [4]. С этой целью газ-носитель подают в насытительный сосуд (чашечка, лодочка, колонка с насадкой и т. п.), установленный в термостате или в печи с заданной температурой. Сосуд заполняют тем веществом, которое добавляют к газу-носителю. Концентрация добавляемого вещества регулируется в основном температурой в сосуде. Описанная техника была использована в работе [5] при изучении давления двуокиси селена при разных температурах. В работе [6] при изучении сорбции двуокиси селена окисью кальция использовалась лабораторная установка с двумя отдельно регулируемы печами, в одну из которых помещали лодочку с двуокисью селена, а в другую — колонку, заполненную окисью кальция. Для изучения давления паров над кристаллической двуокисью селена в работах [7, 8] использовались лодочки и трубчатые печи. Е. А. Букетов [9] применил вертикальную установку для изучения взаимодействия двуокиси селена с окисью цинка. Сорбент насыпался на впаянную пористую пластинку, под которой помещалась чашечка на ножке («рюмка») с двуокисью селена. Термостатирование образца и «рюмки» осуществлялось отдельно регулируемы печами.

Преимущество установок, описанных в работах [4—9], заключается в возможности изучения процессов испарения или сорбции двуокиси селена в динамических условиях — в стационарных и подвижных слоях твердых сорбентов, включая и кипящий слой, недостаток — в непосредственном контакте газа-носителя с поверхностью испаряющегося компонента и как следствие этого — опасность загрязнения испаряющегося вещества продуктами взаимодействия при наличии в газе-носителе агрессивных или химически активных компонентов.

Учитывая это, мы в своей работе отказались от метода переноса

в пользу иного, который можно определить как «метод напуска», или «метод струи». Он отличается от метода насыщения отсутствием непосредственного контакта газа-носителя с поверхностью испаряющегося вещества. Твердую двуокись селена помещают в специальную ампулу с соплом, соединяющим ее с газовым трактом, по которому проходит поток газа-носителя — воздух или смесь воздуха с сернистым ангидридом и трехокисью серы. Контакт газообразной двуокиси селена с твердым сорбентом осуществляется следующим образом: сорбент помещается на пористую пластинку, снизу которой подается поток газа-носителя.

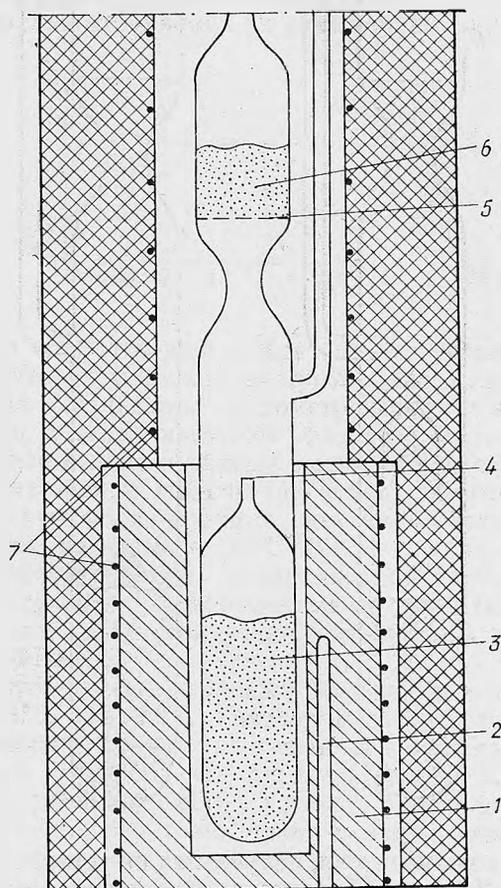


Рис. 1. Схема установки для изучения взаимодействия двуокиси селена с твердыми веществами:

1 — блок для выравнивания температуры; 2 — карман для термостатирования; 3 — ампула с двуокисью селена; 4 — сопло; 5 — пористая перегородка; 6 — сорбент.

Термостатирование твердого сорбента и ампулы с двуокисью селена осуществляется отдельно регулируемые печами. Конструкция описанной выше установки изображена на рис. 1. Установка позволяет изучать взаимодействие газообразной двуокиси селена с любыми твердыми веществами как в фильтрующем, так и в кипящем слое и при любых температурах, верхний предел которых определяется лишь термостойкостью материала, из которого изготовлена установка. Напускное устройство установки позволяет получать поток двуокиси селена любой концентрации при вполне удовлетворительном постоянстве этого потока в течение длительного времени, что иллюстрируется рис. 2.

Дополнительные исследования предложенной установки были проведены с целью выяснения влияния потока газа-носителя на поток двуокиси селена. Так как можно было ожидать, что зависимость потока двуокиси селена от потока газа-носителя связана с геометрическими

характеристиками и конструкцией сопла, то, кроме установки, показанной на рис. 1, были изготовлены другие (рис. 3). Вариант *a* отличается тем, что эта установка имеет два сопла, установленные последовательно один за другим, а вариант *б* отличается отсутствием сопла. По своей работе последняя установка приближается к установкам, работающим по методу насыщения. Зависимость потока двуокиси селена от потока

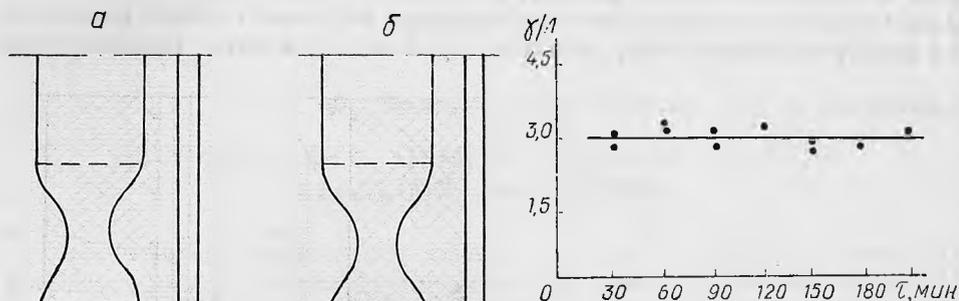


Рис. 2. Зависимость концентрации селена в газовом потоке от времени.

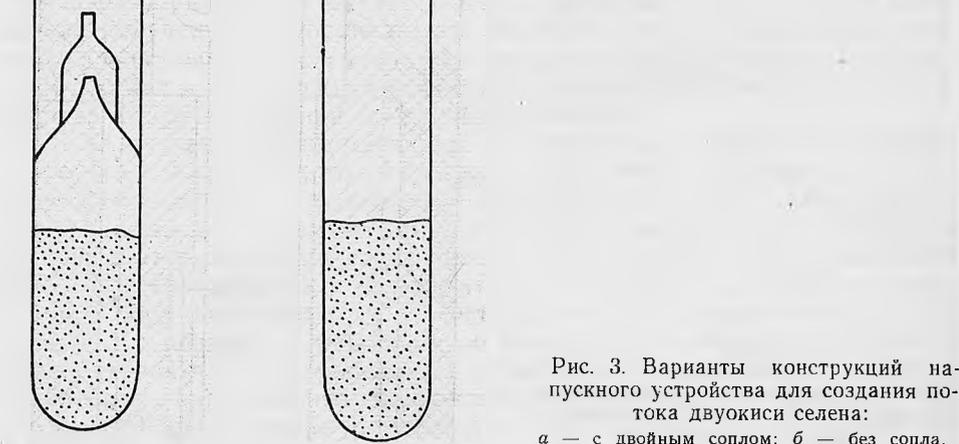


Рис. 3. Варианты конструкций напускного устройства для создания потока двуокиси селена:
a — с двойным соплом; *б* — без сопла.

газа-носителя, полученная на установках типа *a* и *б*, изображена на рис. 4. Как видно из рисунка, поток газа-носителя не влияет на поток двуокиси селена в случае варианта *б* и обладает эжектирующим действием на установке типа *a*, которое проявляется в том, что с увеличением потока газа-носителя поток двуокиси селена тоже возрастает. Характерно, что поток двуокиси селена возрастает лишь до некоторого предела, после чего становится независимым от потока газа-носителя. Таким образом, с точки зрения независимости потока двуокиси селена от потока газа-носителя вариант *б* является наилучшим; однако поверхность двуокиси селена в испарителе здесь совсем не защищена ни от воздействия газа-носителя, ни от попадающего порошка сорбента. Поэтому в дальнейшем предпочтение было отдано установке типа *a*, общий вид которой с учетом вспомогательных устройств приведен на рис. 5. Длительная эксплуатация установки подтвердила преимущества, отмеченные выше.

Изучение взаимодействия газообразной двуокиси селена с соединениями некоторых металлов представляет интерес в связи с переработкой селенсодержащего сырья [10—15]. Имеются данные о взаимодей-

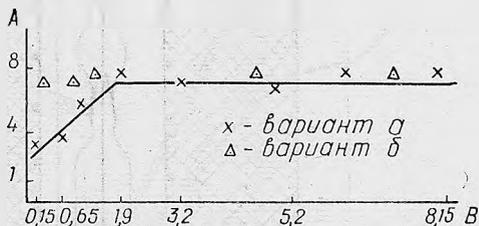
ствии SeO_2 с содой [12], с окисью цинка [13], с соединениями свинца [14]. Окись магния предложена для улавливания двуокиси селена при обжиге анодных шламов [15], но взаимодействие MgO с SeO_2 не изучено.

Настоящее исследование посвящено изучению химизма и кинетики сорбции газообразной двуокиси селена окисью магния.

Работа проводилась на описанной выше установке, в которой концентрация двуокиси селена в газовом потоке создавалась по методу струи. Навеска исследуемого вещества помещалась в заранее нагретую печь на пористую перегородку реакционной трубки, и снизу вверх пропускались поток воздуха или некоторые газовые смеси с заданной концентрацией SeO_2 . Пробы для анализа отбирались из реакционного про-

Рис. 4. Влияние потока воздуха на поток двуокиси селена в различных конструкциях:

A — поток SeO_2 (мг Se/мин); B — поток воздуха (л/мин).



странства с помощью вакуумного пробоотборника. Контроль за результатами опытов осуществлялся путем химического анализа. Содержание селена в газовой и твердой фазах определялось иодометрически по известной методике [16]. Кроме того, с целью изучения фазового состава продуктов взаимодействия двуокиси селена с окисью магния были применены рентгенография, термография и ИК-спектроскопия. Съемка рентгенограмм образцов, полученных после сорбции двуокиси селена, проводилась по методу порошка на камере УРС-50-ИМ с медным фильтрованным излучением и использованием ионизационной записи. ИК-спектры были сняты на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в интервале длин волн $600-1200 \text{ см}^{-1}$. Для получения термограмм использовали пирометр Курнакова ФПК-59.

Эксперименты по сорбции двуокиси селена окисью магния проводились при температурах 350, 400, 450, 500, 550°C . Газовая фаза представляла собой воздух или смесь воздуха с сернистым и серным ангидридами, к которым затем добавлялась газообразная двуокись селена. Использовались газовые смеси, концентрация SeO_2 в которых изменялась от 0,15 до 2 г Se/нм³. Фиктивная скорость газа, пропускаемого через слой окиси магния, составляла 6 м/сек, что свидетельствует о соблюдении в наших экспериментах режима фильтрующего слоя. Применяемая в опытах окись магния представляла собой гранулированный продукт, полученный путем ручного окатывания увлажненной с помощью дистиллированной воды порошкообразной реактивной окиси магния (ч. д. а.) и последующей сушки и рассеивания на фракции с диаметром гранул от 0,5 до 2 мм. Во всех опытах, где отсутствует специальная оговорка, диаметр гранул составлял 0,5—1 мм, а навеска сорбента — 1 г.

Результаты опытов приведены на рис. 6 и 7. Как видно из данных рис. 6, содержание двуокиси селена, сорбированной окисью магния, непрерывно увеличивается с увеличением времени контакта газовой и твердой фаз. Крутой подъем кривых в первый момент говорит о высокой скорости сорбции в начальный период процесса, что объясняется легкой доступностью поверхности сорбента в указанных условиях. Образующийся в результате сорбции поверхностный слой продукта взаимодействия окиси магния с газообразной двуокисью селена оказывает сопротивление диффузии двуокиси селена к свежей поверхности окиси

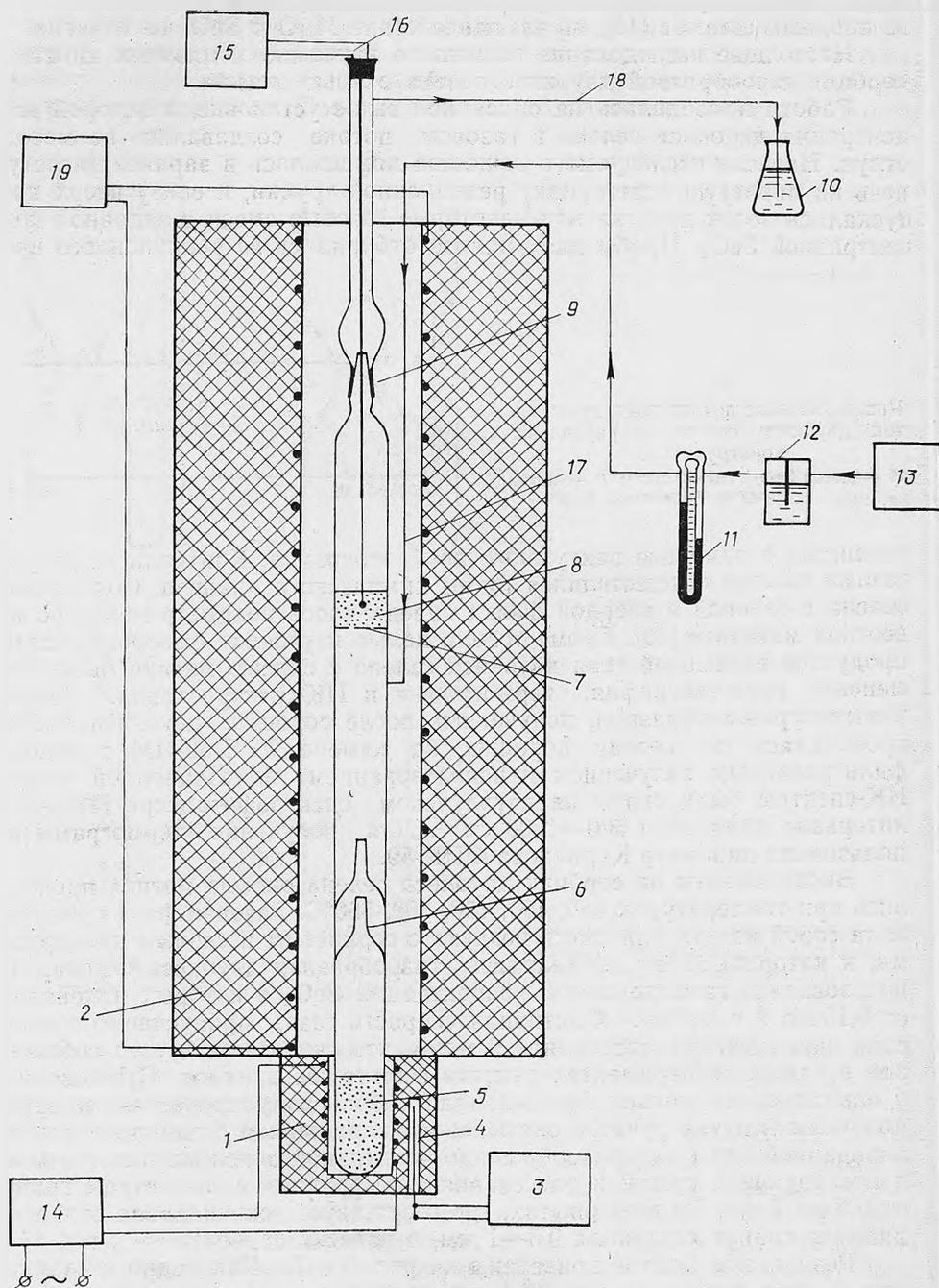


Рис. 5. Блок-схема установки для изучения взаимодействия двуокиси селена с твердыми веществами:

1 — испаритель; 2 — печь; 3 — терморегулятор; 4 — канал для термопары; 5 — ампула испарителя; 6 — сопло испарителя; 7 — пористая перегородка; 8 — реакционная зона; 9 — шлиф реактора; 10 — барботер для улавливания SeO_2 ; 11 — реометр для воздуха; 12 — склянка Тищенко с H_2SO_4 ; 13 — воздухоходвка; 14 — блок питания испарителя; 15 — термопарный измеритель температуры в зоне реакции; 16 — спай термопары; 17 — трубка для подвода газа-носителя; 18 — трубка для отвода газа-носителя; 19 — блок питания печи.

магния, что и вызывает уменьшение скорости процесса в последующие моменты. Сорбционное равновесие не достигается в течение продолжительного периода (40—50 ч.), очевидно, вследствие малой интенсивности процесса диффузии газа в порах гранул сорбента. Сравнительно

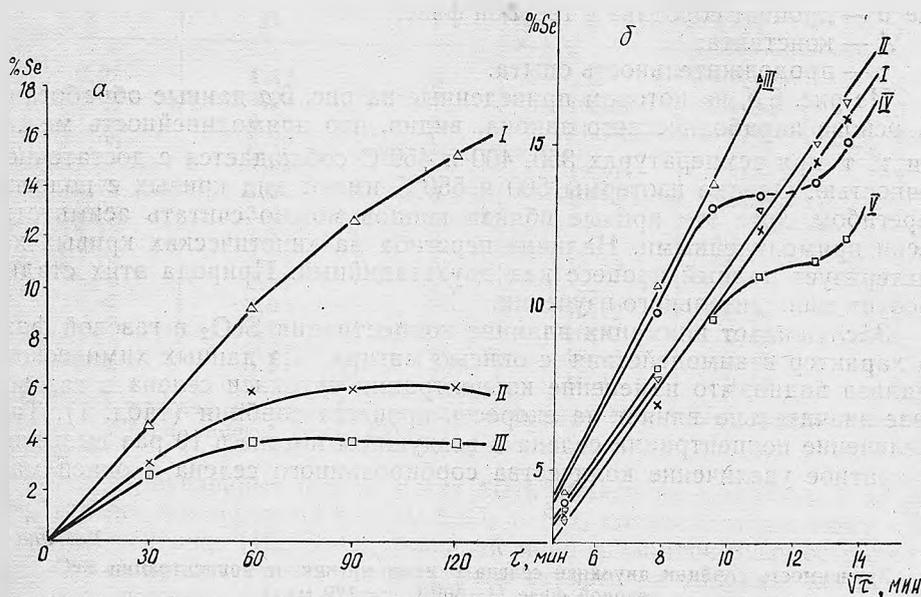


Рис. 6. Кривые взаимодействия MgO с SeO₂:

а — в координатах время — % SeO₂; б — в координатах $\sqrt{\tau}$ — % SeO₂ в образце MgO.

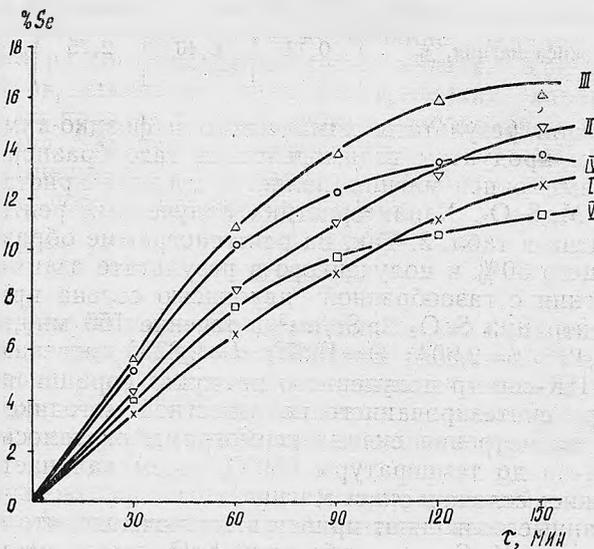


Рис. 7. Кривые взаимодействия MgO с SeO₂ в присутствии SO₂.

близкое расположение кинетических кривых на рис. 6,а свидетельствует об относительно небольшом влиянии температуры на скорость процесса. На основании вышеизложенного можно предположить, что рассматриваемое взаимодействие между газообразной двуокисью селена и окисью магния относится к числу процессов, протекающих в диффузионной области.

Как известно [19], аналогичные процессы описываются параболическими зависимостями типа

$$a = A\sqrt{\tau},$$

где a — процент сорбтива в твердой фазе;

A — константа;

τ — продолжительность опыта.

Из рис. 6,б, на котором приведенные на рис. 6,а данные обработаны на основе параболического закона, видно, что прямолинейность между a и $\sqrt{\tau}$ при температурах 350, 400 и 450°C соблюдается с достаточной точностью. Однако изотермы 500 и 550°C имеют вид кривых с пологим перегибом, хотя эти кривые вблизи концов можно считать асимптотически прямолинейными. Наличие перегиба на кинетических кривых характеризует данный процесс как двухстадийный. Природа этих стадий требует дополнительного изучения.

Заслуживает внимания влияние концентрации SeO_2 в газовой фазе на характер взаимодействия с окисью магния. Из данных химического анализа видно, что изменение концентрации двуокиси селена в газовой фазе значительно влияет на скорость процесса сорбции (табл. 1). Так, увеличение концентрации селена в воздушном потоке в 10 раз вызывает 20-кратное увеличение количества сорбированного селена в окиси магния.

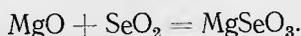
Таблица 1

Зависимость сорбции двуокиси селена окисью магния от концентрации SeO_2 в газовой фазе ($t=400^\circ\text{C}$, $\tau=120$ мин)

Концентрация SeO_2 в газе, г $\text{Se}/\text{м}^3$	0,03	0,15	0,3	1,0	2,0
Содержание Se в окиси магния, %	0,14	0,40	2,75	12,9	14,3

Как показали результаты химического и физико-химического анализа, конечным продуктом взаимодействия газообразной двуокиси селена с гранулами окиси магния является средний кристаллический селенит магния MgSeO_3 . Характеристика полученных рентгенограмм образцов приведена в табл. 2. Так, на рентгенограмме образца окиси магния, содержащего 30% и полученного в результате взаимодействия гранул окиси магния с газообразной двуокисью селена при температуре 450°C и концентрации SeO_2 2г $\text{Se}/\text{м}^3$ в течение 150 мин, имеются рефлексы ($\Theta=15,42^\circ$; $d=2,90\text{\AA}$; $\Theta=15,87^\circ$; $d=2,82\text{\AA}$), отвечающие MgSeO_3 согласно [17]. ИК-спектр полученного продукта сорбции является идентичным спектру синтезированного по известной методике [18] селенита магния. При рассмотрении снятых термограмм оказалось, что продукт сорбции устойчив до температуры 680°C, затем начинается его разложение на двуокись селена и окись магния.

Все эти данные позволяют прийти к заключению, что в случае взаимодействия между MgO и газообразной SeO_2 имеет место процесс хемосорбции, который схематично можно описать реакцией



Анализ продуктов взаимодействия двуокиси селена с окисью магния в присутствии сернистого ангидрида (рис. 7) свидетельствует о том, что в указанных условиях сорбция SeO_2 заметно ухудшается. При этом характерно, что все кинетические кривые выходят на плато через 30—

Межплоскостные расстояния селенита магния и продукта сорбции SeO_2 окисью магния

MgSeO_3 кристалл.	Продукт сорбции*				
	dA	I	θ	dA	I
9,92	4,47	2	—	—	—
10,58	4,20	7	10,58	4,20	3
11,83	3,76	6	11,83	3,76	3
11,96	3,72	4	—	—	—
12,21	3,64	6	12,21	3,64	3
12,71	3,50	5	12,71	3,50	2
12,92	3,44	4	—	—	—
14,17	3,15	3	—	—	—
14,33	3,11	3	14,33	3,11	2
15,00	2,98	2	—	—	—
15,42	2,90	9	15,42	2,90	4
15,87	2,82	10	15,87	2,82	5
18,00	2,49	2	18,00	2,49	1
18,46	2,43	2	18,46	2,43	1

* Исходная концентрация SeO_2 в газовой фазе — 2,0 г $\text{Se}/\text{нм}^3$, продолжительность опыта — 150 мин, температура — 450°C

60 мин. Приведенные факты могут быть объяснены наличием в процессе сорбции конкуренции между SeO_2 и SO_2 согласно известному «правилу вытеснения» [12]. В еще большей мере сказанное распространяется на случай присутствия в газовой фазе серного ангидрида, когда в результате взаимодействия SO_3 с окисью магния получается сульфат магния, который практически не способен сорбировать двуокись селена (при температуре 400°C и концентрации SeO_2 в воздушном потоке 0,3 г $\text{Se}/\text{нм}^3$ за 7 ч содержание Se в MgSO_4 составило всего 0,34%).

В данной работе изучено также влияние гранулометрического состава сорбента на сорбцию SeO_2 окисью магния. Как показывают результаты опытов, изменение гранулометрических характеристик сорбента влияет на процесс взаимодействия газообразной двуокиси селена с окисью магния. Увеличение поверхности контакта между газом и сорбентом (уменьшение диаметра гранул от 2—3 мм до 0,5 мм) приводит к возрастанию скорости процесса в три раза.

Выводы

1. При взаимодействии окиси магния с газообразной двуокисью селена образуется средний кристаллический безводный селенит магния.
2. Хемосорбция двуокиси селена гранулированной окисью магния при температуре 350—450°C описывается параболическим уравнением диффузионной кинетики, не подтверждающимся при более высоких температурах.
3. Обнаружено отрицательное влияние примесей SO_2 и SO_3 в газовой фазе на сорбцию двуокиси селена окисью магния.

Литература

- [1] Л. С. Гецкин, В. П. Савраев. ЖПХ, 34, 2609—2613 (1961). [2] M. R. Z. Espil. Compt. rend. Acad. Sci., 152, 378. [3] Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова. ЖНХ, 9, 1129 (1964). [4] И. В. Чмутов. Техника физико-химического исследования. М., 1954. [5] А. Г. Амелин, Е. В. Яшке. Отчет НИУИФ, тема 1-14-57, 1957. [6] Ю. П. Никифоров, Е. И. Яковлева. Тр. Ин-та металлургии и обогащения. Алма-Ата, 1962. [7] А. Г. Амелин, М. И. Беляков. ЖФХ, 18, 446 (1944). [8] O. Glemser, A. Miller, U. Stöcher., Z. Anorg. u. Allg. Chem. 333, 281 (1964). [9] Е. А. Букетов, А. И. Полукаров. Фонды ХМИ АН СССР, отчет по теме 12, 1965. [10] А. А. Кудрявцев. Химия и технология селена и тел-

лура. М., 1961. [11] Д. М. Чижиков, В. П. Счастливый. Селен и селениды. М., 1964. [12] Т. Н. Грейвер. Канд. дисс. ЛГУ, 1959. [13] А. Н. Полукаров, Е. А. Букетов, М. Махметов. Тр. ХМИ АН КазССР, IV, 45 (1967). [14] Г. М. Житенева, А. П. Надольский, Ю. В. Румянцев. Изв. вузов. Цвет. металлы, 4, 225 (1966). [15] S. Löschau, Siegbert, пат. ГДР, № 11893, 26/VII 1956 г. [16] Ф. Н. Кельман, Е. Б. Бруцкус, О. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты. М., 1965. [17] З. Л. Лецинская, Н. М. Селиванова. ЖНХ, 11, 2, 260 (1966). [18] В. Г. Чухланцев. ЖНХ, 1, 10, 2300 (1956). [19] М. М. Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935