

УДК 541.127+542.942.7+546.23

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕЛЕНА СЕРНИСТЫМ ГАЗОМ ИЗ АЗОТНО-СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ. II

Г. Г. БАБАЯН, Г. С. ЧТЯН, Г. С. ПАНОСЯН, О. А. АДЖЕМЯН
 и Д. Р. АНДРЕАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 VI 1972

На основании экспериментальных данных взаимодействия сернистого газа с селеносодержащим азотно-сернокислым раствором выведены кинетические уравнения процессов восстановления селена и азотной кислоты.

Установлена доминирующая роль значения скорости восстановления азотной кислоты в изучаемой реакции.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

Ранее, при изучении влияния кислорода и начальной концентрации сернистого газа на процесс восстановления селена из азотно-сернокислых растворов было установлено [1] наличие параллельно идущих и частично взаимообуславливающих процессов.

Экспериментальные данные, приведенные в данной статье, отражают кинетику взаимодействия сернисто-азотных газовых смесей с селеносодержащими азотно-сернокислыми растворами.

Объемный коэффициент массопередачи для процесса растворения сернистого газа в водных кислых растворах в аппаратах барботажного типа по литературным данным [2] практически остается постоянным в широком интервале размеров реактора. Он незначительно изменяется с изменением скорости расхода реагирующих компонентов. В условиях, близких к приведенным измерениям, коэффициент массопередачи составляет $7 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{бар}$ [2]. Скорость переноса сернистого газа в раствор, рассчитанная в единице объема за единицу времени, должна удовлетворять уравнению [4]:

$$\frac{1}{v} \cdot \frac{dG}{dt} = K_v (P_{\text{SO}_2} - H C_x), \quad (1)$$

где G — количество поглощенного вещества, кг ; P_{SO_2} — парциальное давление сернистого газа, бар ; H — коэффициент Генри, $\text{бар} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$; C_x — концентрация сернистого газа в растворах, кг/м^3 ; v — объем раствора, м^3 .

Среднее значение коэффициента H [3] в изучаемом интервале концентрации сернистого газа $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ бар} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$

Для более точного определения скорости переноса в приведенном уравнении (1) вместо коэффициента Генри применяют соответствующие величины, полученные из уравнения химического равновесия. В табл. 1 приведены значения величин скорости окисления сернистого газа при его различных концентрациях.

Таблица 1
Скорость окисления сернистого газа при его различных концентрациях

Скорость окисления SO_2 , $\lg v = \text{г-моль/л} \cdot \text{мин} \cdot 10^{-4}$	0,02	0,03	0,35	3,50
Концентрация SO_2 , %	4,8	9,5	18,7	36,5

Скорость массопередачи при различных концентрациях сернистого газа должна составлять минимум 99% его равновесного значения.

В табл. 2 приведены равновесные значения концентрации сернистого газа в растворе $C_x(p)$ и исходная C_x , при которых по уравнению (1) обеспечивается перенос сернистого газа, соответствующий его расходу при различных концентрациях.

Таблица 2
Данные исходной и равновесной концентрации сернистого газа

Концентрация SO_2 , %	Значение равновесной конц. $C_x(p)$, кг/м^3	Концентрация SO_2 , C_x , кг/м^3	Логарифм исх. конц., C_x , $\lg C_x$	Скорость реакции окисления SO_2 , $V = \text{кг/м}^3 \cdot \text{сек}$	Логарифм скорости, $\lg V$
4,8	6,0	5,986	0,778	$0,78 \cdot 10^{-3}$	-3,107
9,3	11,0	10,963	1,042	$1,98 \cdot 10^{-3}$	-2,703
18,7	21,0	20,888	1,323	$6,36 \cdot 10^{-3}$	-2,195
36,5	32,5	32,274	1,512	$12,0 \cdot 10^{-3}$	-1,920

Из данных табл. 2 видно, что фактическая концентрация сернистого газа мало отличается от ее равновесного значения, т. е. в исследованном интервале скорости и концентрации сернистого газа взаимодействие происходит в кинетической области и массопередача не является лимитирующим этапом процесса. Следовательно, изменение скорости реакции от концентрации сернистого газа в газовой смеси можно рассматривать как следствие симбатного изменения концентрации сернистого газа в растворе. Из данных табл. 2 видно, что основное количество сернистого газа, поступающего в раствор, расходуется на восстановление кислоты и лишь незначительная доля идет на восстановление селена. Данные о скорости восстановления селена из азотно-сернокислых растворов азотно-сернистой газовой смеси приведены в табл. 3. Линейный характер кривых зависимости $\lg v = f(\lg C_x)$, $\lg v' = f(\lg C_x)$ доказывает справедливость уравнений (2) и (3).

$$v = C_x^{1,88} \cdot 2 \cdot 10^{-5}, \quad (2)$$

$$v' = C_x^{4,54} \cdot 7 \cdot 10^{-13}, \quad (3)$$

выражающих скорость окисления сернистого газа и восстановления селена.

Таблица 3
Скорость восстановления селена
из азотно-серноокислых растворов

Скорость восстановле- ния Se, V' , г-моль/сек	Концен- трация SO_2 , C_x , кг/м ³	Логарифм скорости восстановл. селена, $\lg V'$	Логарифм конц. SO_2 , $\lg C_x$
$0,035 \cdot 10^{-6}$	6	-7,44	0,778
$0,05 \cdot 10^{-6}$	11	-7,30	1,042
$0,59 \cdot 10^{-6}$	21	-6,23	1,323
$5,83 \cdot 10^{-6}$	32,5	-5,23	1,512

Из табл. 2 и 3 видно, что уравнения (2) и (3) справедливы для начальных периодов процесса восстановления, когда скорость не достигает максимального значения. Сопоставляя уравнения (2) и (3) видим, что скорость восстановления селена в 8 раз меньше скорости окисления сернистого газа.

ԱՋՈՏԱԹՔՎԱԿԱՆ-ԾԾՄԱԲԱԹՔՎԱԿԱՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԾԾՄԱՅԻՆ ԳԱԶՈՎ ՍԵԼԵՆԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ս. ՉԹՅԱՆ, Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Օ. Հ. ԱՋԵՄՅԱՆ և Զ. Ռ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ

Ազոտաթթվական-ծծմբաթթվական լուծույթներից ծծմբային զազի միջոցով սելենի վերականգնման փորձնական տվյալների օգնությամբ արտածված են սելենի և ազոտական թթվի վերականգնման կինետիկական հավասարումները: Հաստատված է Վուգահեռ ընծացող այդ երկու փոխարկություններում ազոտական թթվի վերականգնման արագության արժեքի գերակշռությունը սելենի համանուն պարամետրի նկատմամբ:

KINETICS OF THE REDUCTION OF SELENIUM WITH SULPHUR DIOXIDE IN SULPHURIC AND NITRIC ACID SOLUTIONS

H. G. BABAYAN, G. S. CHTIAN, G. S. PANOSSIAN, O. H. AJEMIAN and
J. R. ANDREASSIAN

The reaction of sulphur dioxide with solutions containing selenium and sulphuric acid has been studied and empirical equations are given describing the oxydation of sulphur dioxide and the reduction of sele-

nium. It has been shown that the reduction of nitric acid plays an important role.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Г. С. Чтян, Г. С. Паносян, О. А. Аджемян, Дж. Р. Андреасян, Арм. хим. ж., 26, 202 (1973).
2. Р. В. Григорян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 21, 440 (1968).
3. Дж. Перу, Справочник инж. химика, Изд. Химия, 1, М., 1969, стр. 336.
4. В. М. Рамм, Адсорбция газов, Изд. Химия, М., 1966.