СПОСОБЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Травкин В.Ф., Миронова Е.В., Глубоков Ю.М.
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Мышьяк, встречающийся в природных и технологических водных растворах, является одной из наиболее вредных примесей. Весьма важной задачей является его удаление как в целом, так и в виде отдельных существующих форм из подобных объектов. В данной работе рассмотрена возможность использования экстракции для селективного извлечения и концентрирования As(V) и As(III) из водных сульфатных растворов, а также другие возможные пути удаления As(V).

В качестве экстрагентов As(III) использовали фосфорорганические кислоты – ди – 2 - этилгексилфосфорную, изододецилфосфетановую и диоктилфенилфосфорную. Для экстракции As(V) применяли нейтральные фосфорорганические эфиры (НФОЭ) ряда: фосфат – фосфонат – фосфиноксид, а также триизооктиламин.

Рассмотрено влияние на экстракцию и реэкстракцию мышьяка состава водной (кислотности, солевого фона) и органической (природы и концентрации экстрагента) фаз, соотношения их объемов и времени контакта, а также температуры. Извлечение As(III) из слабокислых растворов возрастает в соответствии с ростом силы применяемой в качестве экстрагента кислоты. As(V) количественно извлекается аминами из слабокислых растворов, а НФОЭ - из растворов с высоким содержанием кислоты. Извлечения As(V) в органическую фазу коррелируется с ростом основности экстрагента. На основании проведенных исследований проведен выбор экстрагента и условий экстракции, позволяющие осуществлять гарантированное селективное извлечение как всех, так и отдельных форм мышьяка. Совместно с мышьяком в органическую фазу переходит практически только серная кислота. Полученные растворы можно использовать для целенаправленного получения мышьяксодержащих продуктов в требуемом виде.

Исследована полнота выделения As(V) из экстрактов путем реэкстракции водой или раствором соды. Установлено, что при противоточной реэкстракции водой удается выделить As(V) за три ступени при соотношении контактируемых фаз (2-3):1. При промывке 1-2%-ным раствором соды мышьяк выделяется полностью за одну ступень при соотношении О:В=6:1. Изучена возможность выделения As(V) путем промывки экстрактов водным раствором гидроксида кальция. As(V) удаляется полностью из органической фазы, но при этом теряется с образующимся осадком значительная часть экстрагента (до 20%). Данный способ нецелесообразен с экономической точки зрения.

Изучены пути переработки и выделения мышьяка из реэкстрактов. Это – непосредственный электролиз реэкстрактов и осаждение мышьяка в виде арсенатов кальция, меди, железа. Найдено, что при определенном значении катодного потенциала возможно получение на катоде черной аморфной модификации мышьяка. Выход по току составляет 40 – 42% и удается избежать выделения на катоде арсина. Арсенаты кальция, меди, железа получали путем добавления какой-либо растворимой соли соответствующего металла к реэкстракту в 5%-ном избытке по отношению к арсенат-иону. Необходимое значение pH создавали с помощью аммиака или гидроксида натрия. В случае арсената меди и железа осаждение начиналось при pH=1,5 и заканчивалось при pH=6. Выделившиеся соли по данным химического и рентгенофазового анализа соответствуют средним солям.

Таким образом, проведенные исследования позволили найти техническое решение очистки от мышьяка растворов, получающихся при производстве цветных металлов, в частности – при электрорафинировании меди; получить исходные растворы для получения чистого мышьяка; создать условия, обеспечивающие его переработку и утилизацию при минимальных затратах в максимально щадящем окружающую среду режиме. Кроме тго, они позволили найти условия отделения As(V) от As(III).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СВИНЦА ИЗ КИСЛОРОДНЫХ И СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В.
Государственный университет цветных металлов и золота, Красноярск

С позиций современных ионно-ковалентных представлений о природе вещества, оксиды металла можно рассматривать как соединения противозаряженных частиц:

$$Me_2O_z \leftrightarrow 2Me^{z+} + zO^{2-}. \qquad (1)$$

Равновесие (1) может быть сдвинуто вправо при условии, когда равновесные концентрации Me^{z+} и O^{2-} в системе снижаются, например, вследствие протекания процесса связывания электронов ионом металла, или при проявлении электронодонорной функции кислородным анионом. Для сдвига равновесия вправо необходимо введение в систему реагента донора электронов. В этом случае протекает реакция:

$$Me^{z+} + R = Me^0 + Ox, \qquad (2)$$

где R и Ox – исходный реагент-восстановитель и его окисленная форма.

В результате взаимодействий (1), (2) высвобождается кислородный анион, который характеризуется наличием двух свободных электронов на орбитали. Поэтому он в первую очередь вступит во взаимодействие с веществом способным ассимилировать его. В рассматриваемом процессе таким свойством обладает окисленная форма реагента-восстановителя (Ox). В результате происходит взаимодействие:

$$O^{2-} + Ox = Ox \cdot O^{2-}. \qquad (3)$$