

ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ

Усубакунов М., Мамытова С., Базакеев Р., Укелеева А.

МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА ОТ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

M. Usubakunov, S. Mamytov, R. Bazakeev, A. Ukeleeva

METHODS OF THE BRANCH (DETACHMENT) OF THE ARSENIC FROM JOIN(JOINING) OF STIBIUM

УДК: 669.054.8:661.886(04)

Разработаны способы по извлечению окиси мышьяка (III) которые основаны на различии в растворимости окислов мышьяка (III,V) в воде и легкой улетучиваемости окисли мышьяка (III) при нагревании. На основании проведенных исследований предложено два способа по количественному отделению мышьяка от соединений сурьмы.

The Designed ways(manners) on(over; along; down; under) extraction oxide arsenic (III) which(who) are founded(founded) on(upon;in;to;for;at;per;for) difference in(to;at) растворимости окислов of the arsenic (III,V) in(to;at) water and light(easy;facile) улетучиваемости oxide of the arsenic (III) when heating. On the grounds of called on studies(researches;investigations) is offered two ways(manners) on(over;along;down;under) quantitative branch(detachment) of the arsenic from join(joining) of stibium.

На территории Кадамжайского сурьмяного комбината находятся большие запасы отходов, которые содержат сурьму, мышьяк и благородные металлы. Эти отходы под воздействием атмосферы легко разрушаются и могут превращаться в растворимые соли сурьмы, мышьяка и серноокислые соли.

При правильном использовании они могли бы стать дополнительным источником сырья по производству сурьмы. Кроме того, при полном извлечении мышьяка и в других вредных веществ значительно улучшится экология территории комбината.

Кроме того, имеется еще вторичное сырье комбината, которое называется сурьмяной пылью. Это вторичное сырье комбината образуется при переработке сурьмяного концентрата обычно используется пирометаллургический способ. В этих условиях основная часть сурьмы восстанавливается с образованием черновой сурьмы. Поскольку в составе концентрата содержится мышьяк, то он тоже восстанавливается и попадает в черновую сурьму.

В этих условиях часть сурьмы и мышьяка окисляется с образованием летучих окислов, которые называются сурьмяной пылью. Сурьмяная пыль представляет собой тонкодисперсный порошок, состоящий, в основном, из оксидов сурьмы. Содержание сурьмы в сурьмяной пыли составляет 74,6% , а мышьяка – от 3 до 7,5%. Поэтому извлечение мышьяка из сурьмяной пыли и использование его в виде окиси мышьяка в зубоветрачебной практике имеет большое практическое значение.

Сущность первого способа заключается в следующем: сурьмяную пыль, содержащую окись мышьяка, обрабатывает разбавленным раствором едкого натра и в присутствии окислителя. В качестве окислителя был использован пероксид водорода. Применение окислителя связано с тем, что окись мышьяка (у) более растворима, чем окись мышьяка As_2O_3 и As_2O_5 в воде при 20°C составляет, соответственно, 70, и в 100 мл растворителя.[1]

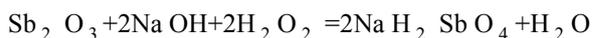
Поэтому при окислении окись мышьяка (III) должна образовывать более растворимую форму.

При окислении окиси мышьяка (III) щелочном растворе происходит образование натриевой соли мышьяковой кислоты по реакции:



Образовавшаяся соль мышьяковой кислоты очень хорошо растворима.

В этих условиях сурьма тоже частично окисляется с образованием: малорастворимой от однозамещенной соли по реакции



Таким образом,сурьма окисляется перокси-дом водорода с образованием нерастворимой однозамещенной натриевой соли сурьмяной кислоты. При этом мышьяк окисляется и переходит количественно в раствор в виде растворимой натриевой соли мышьяковой кислоты.

После отделения осадка в растворе остается только соль мышьяка, которая находится в очень разбавленном состоянии. Поэтому нужно подобрать хороший осадитель. Для этого цели нами выбраны гидроокиси железа, кальция и бария.

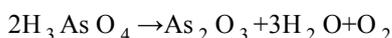
В результате установлено, что при pH= 10 всего лишь осаждается с гидроксидом железа около 77% мышьяка, а с гидратом окиси кальция при pH=7 осаждается 96%. При осаждении мышьяка из разбавленного раствора гидрата окиси бария установлено, что с уменьшением pH среди полнота осаждения мышьяка увеличивается. Поэтому оптимальным условием для полного осаждения мышьяка можно считать pH среды равный 8,4-8,7, молярные соотношения гидрата окиси бария 2,5 и 3, а время реакции 10-12 часов.

При этих условиях полнота осаждения мышьяка достигает 100 %. После осаждения мышьяка проведено определение его содержания в фильтрате с помощью гипофосфитного метода. При этом мышьяк в маточнике не обнаруживается.

Таким образом, с помощью гидрата окиси бария можно концентрировать мышьяк из очень разбавленного раствора в виде малорастворимых бариевых солей мышьяковой кислоты. Затем полученные осадки отфильтровываются и обрабатываются расчетным количеством серной кислоты. При этом происходит следующая реакция:



После отделения осадка – сульфата бария, раствор осторожно упаривают на водяной бане. При этом получается мышьяковая кислота, которую нагревают выше температуры 315 °С, чтобы из мышьяковой кислоты получить окись мышьяка (III) по реакции:



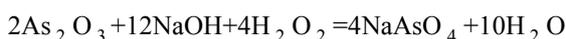
Несмотря на высокое извлечение мышьяка из сурьмяной пыли обработкой едким натром в присутствии окислителя, процесс достаточно длителен.

Поэтому был разработан второй способ, сущность которого основана на летучести окиси мышьяка (III). С этой целью нами было проведено исследование по выявлению влияния температуры на полноты возгонки мышьяка в виде окиси мышьяка из сурьмяной пыли.

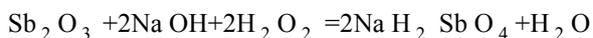
Для этого была приготовлена искусственная смесь, состоящая из окиси сурьмы (III) и окиси мышьяка. Было взято 20 г. Окиси сурьмы (III) и к ней добавлено 4 г. Окиси мышьяка. Смесь хорошо перемешивали, а затем добавляли 50-60 мл. воды и снова перемешивали, чтобы получилось однородная смесь. После этого воду упаривали досуха на водяной бане при постоянном перемешивании. Получена была однородная смесь, содержащая окись сурьмы и окись мышьяка. Затем содержание сурьмы (III) и мышьяка определялось известными аналитическими методами (2).

Растворимость окислов мышьяка As_2O_5 и As_2O_3 в воде при 20°С составляет, соответственно, 70 и 3,7 г. в 100 мл. растворителя [1]. Поэтому при окислении окись мышьяка (III) должна образовывать более растворимую форму.

При окислении окиси мышьяка (III) в щелочном растворе происходит образование натриевой соли мышьяковой кислоты по реакции:



Образовавшаяся соль мышьяковой кислоты очень хорошо растворима. В этих условиях сурьма тоже частично окисляется с образованием малорастворимой однозамещенной соли реакции:



Таким образом, сурьма окисляется пероксидом водорода с образованием нерастворимой однозамещенной натриевой соли сурьмяной кислоты. При этом мышьяк окисляется и переходит количественно в раствор в виде растворимой натриевой соли мышьяковой кислоты.

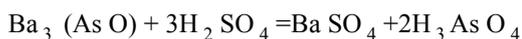
После отделения осадка в растворе остается только соль мышьяка, которая находится в очень разбавленном состоянии. Поэтому нужно подобрать хороший осадитель.

Для этого цели нами выбраны гидроксиды железа, кальция и бария.

При этих условиях полнота осаждения мышьяка достигает 100 %. После осаждения мышьяка проведено определение его содержания в фильтрате с помощью гипофосфитного метода. При этом мышьяк в маточнике не обнаруживается.

Таким образом, с помощью гидрата окиси бария можно концентрировать мышьяк из очень разбавленного раствора в виде малорастворимых бариевых солей мышьяковой кислоты. Затем полученные осадки отфильтровываются и обрабатываются расчетным количеством серной кислоты.

При этом происходит следующая реакция:



После отделения осадка – сульфата бария, раствор осторожно упаривают на водяной бане. При этом получается мышьяковая кислота, которую нагревают выше температуры 315°C, чтобы из мышьяковой кислоты получить окись мышьяка (III) по реакции:



Несмотря на высокое извлечение мышьяка из сурьмяной пыли обработкой едким натром в присутствии окислителя, процесс достаточно длителен. Поэтому был разработан второй способ, сущность которого основана на легколетучести окиси мышьяка (III). С этой целью нами было проведено исследование по выявлению влияния температуры на полноту возгонки мышьяка в виде окиси мышьяка из сурьмяной пыли. Для этого была приготовлена искусственная смесь, состоящая из окиси сурьмы (III) и окиси мышьяка. Было взято 20 г. Окиси сурьмы (III) и к ней добавлено 4 г. окиси мышьяка. Смесь хорошо перемешивали, а затем добавляли 50-60 мл. воды и снова перемешивали, чтобы получилось однородная смесь. После этого воду упаривали досуха на водяной бане при постоянном перемешивании. Получена была однородная смесь, содержащая окись сурьмы и окись мышьяка. Затем содержание сурьмы (III) и мышьяка определялось известными аналитическими методами (2).

Выяснение влияния температуры на полноту возгонки мышьяка изучалось с использованием трубчатой печи и кварцевой трубки. Колебание температуры опыта составило от 0,5 до 1 °С. Для опыта было взято различное количество смеси, которую помещали в фарфоровую лодочку. Лодочку с навеской помещали в кварцевую трубку, через которую продували воздух. Возгонку окиси мышьяка проводили течение 2 часов. Затем в остатке определяли содержание мышьяка.

Результаты эксперимента приведены в табл.1.

Таблица 1

№ пп	Температура, °С	Время возгонки, час	Извлечение мышьяка из смеси, %
1	50	2	7,00
2	100	2	16,50
3	150	2	88,30
4	200	2	95,02
5	300	2	98,20
6	350	2	99,95
7	400	2	100,00

Как видно из таблицы, мышьяк возгоняется в виде летучих окислов.

Полное извлечение мышьяка в виде окиси происходит при температуре 350 и 400°C. При этом окись сурьмы количественно остается в остатке.

Таким образом, одновременно можно производить разделение сурьмы и мышьяка и получить чистую окись мышьяка, пригодную для медицинских целей. Полученные результаты проверены при отделении мышьяка в виде окиси из сурьмяной пыли. Результаты полностью подтвердились.

Также проверена возможность отделения мышьяка в виде летучих окислов(III) из смеси, содержащей сульфиды сурьмы Sb_2O_3 и мышьяка ZnS . Смесь сульфидов сурьмы и мышьяка готовили следующим образом. Взятое количество окиси сурьмы (III) и мышьяка растворяли соляной кислоте, а затем при различной концентрации кислоты к раствору добавляли сульфид натрия Na_2S . При этом выпадали сульфиды сурьмы и мышьяка, которые хорошо перемешивали, отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции.

Количество сурьмы и мышьяка в осадке и фильтрате определяли известными аналитическими методами [3]. В результате наличие сурьмы и мышьяка в фильтрате не обнаружено. Полученную смесь высушивали до постоянного веса, а затем производили возгонку окиси мышьяка в зависимости от температуры.

В результаты возгонки окиси мышьяка из смеси приведены в табл.2.

Таблица 2.

Установлено, что при нагревании смеси сульфидов сурьмы и мышьяка при 100°C в течение 2 часов никакого изменения окраски не наблюдалось. При нагревании до 200°C происходило потемнение окраски. По-видимому, происходил переход из аморфной формы сульфидов в кристаллическую, однако изменения содержания мышьяка не происходило. Следовательно, возгонка мышьяка не происходит.

№ пп	Температура, °С	Время возгонки, час	Извлечение мышьяка из смеси, %
1	100	2	0,00
2	200	2	0,00
3	300	2	97,0
4	400	2	98,90

При нагревании до 300°с, а особенно до 350 и 400°C, происходит окисление серы и мышьяк возгоняется.

Максимальное извлечение мышьяка при 400°С достигает 97,0 -98,9 %. Можно предположить, что для полного извлечения мышьяка из смеси сульфидов сурьмы и мышьяка, по – видимому, нужно увеличить время возгонки.

Таким образом, разработан метод разделения сурьмы и мышьяка с последующим получением чистой окиси мышьяка.

1. Изучена возгонка окиси мышьяка из искусст-венной смеси в зависимости от температуры.

2. Установлена оптимальная температура, при которой мышьяк в виде окислов полностью отделяется от окиси сурьмы.

3. Полученные результаты на искусственной смеси проверены при извлечении окиси мышьяка из сурьмяной пыли, которые полностью подтвердились.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Качественный анализ.–М.,1959.–С.100.
2. Справочника химика. – Т.П.- С.132,216.
3. Анализ минерального сырья.- Ленинград: Химическая литература, 1959.-С. 505.515.

Рецензент: д.хим.н., академик НАН КР, Иманакунов Б.И.