

Химия

УДК 549.73+647.71

К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, С. С. МУРАДЯН, Р. Т. МКРТЧЯН, А. М. МЕЛКОНЯН

ОСАЖДЕНИЕ АРСЕНАТА МЕДИ ИЗ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Исследованы условия осаждения арсената меди из кислотных растворов, содержащих свинец, медь, цинк и мышьяк. Установлено влияние кислотности, соотношения концентраций ионов меди и мышьяка, а также продолжительности процесса на степень осаждения мышьяка и меди. Показано, что при значении $pH=4$, величины $Cu:As=5$ и при продолжительности 1,5 часа из раствора осаждается примерно 98% As и 25% Cu. Остаточное содержание мышьяка в растворе после осаждения не превышает 0,1 г/л.

Полученные результаты могут быть использованы в процессе очистки гидрометаллургических растворов.

При гидрометаллургической переработке полиметаллического сырья получают кислотные растворы, содержащие, наряду с катионами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и др., анионы AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} . Содержание мышьяка в растворах колеблется в широких пределах и может достигать 3—4 г/л As. Наличие в растворах мышьяка мешает нормальному выделению металлов и делает его небезопасным, т. к. в процессе восстановления металлов возможно образование сильно ядовитого арсина— AsH_3 . Одним из наиболее эффективных способов очистки растворов от мышьяка является окисление As^{3+} в As^{5+} с последующим его осаждением в виде труднорастворимого в слабокислой среде арсената железа [1]. Для достаточно полного осаждения мышьяка необходимо, чтобы в растворе массовое отношение $Fe^{3+}:As^{5+} \geq 8$. Если окисление AsO_3^{3-} до AsO_4^{3-} в растворе кислородом воздуха не вызывает затруднений [2], то окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} при тех же условиях связано со значительными трудностями [3]. Кроме того, в большинстве случаев для обеспечения необходимого количества Fe^{3+} в раствор приходится добавлять соль железа (III), что связано с дополнительными расходами.

Учитывая, что, как и в случае с железом, растворимость гидроксида меди больше растворимости ее арсената [2], представляется целесообразным очистку медьсодержащих растворов от мышьяка проводить путем осаждения арсената меди. Однако для осуществления очистки растворов этим путем необходимо выяснить влияние ряда факторов на процесс осаждения арсената меди, поскольку литературные сведения о нем весьма скудны.

Экспериментальная часть

С целью приближения наших исследований к условиям гидрометаллургии свинца [4] осаждение арсената меди во всех случаях велось из кислых ($\text{pH}=0,5$) хлоридных растворов, содержащих 6 г/л Pb, 2 г/л Zn, 3,5 г/л As. Содержание меди в растворе варьировалось от 3,5 до 21 г/л Cu путем добавления к исходному раствору расчетных количеств титрованного раствора CuCl_2 . Для окисления мышьяка к раствору приливалось также некоторое количество 3%-го раствора перекиси водорода, после чего смешанный раствор упаривался до первоначального объема. Все эксперименты проводились в термостатированном однолитровом реакторе, снабженном нормальной мешалкой. Число оборотов мешалки поддерживалось в пределах 250 об/мин, что обеспечивало устойчивый турбулентный гидродинамический режим ($\text{Re}>100$) [5].

Влияние значения pH раствора на степень осаждения мышьяка из раствора изучалось при массовом отношении $\text{Cu}:\text{As}=6$ и температуре 25 С.

Значение pH раствора доводилось до необходимой величины добавлением разбавленного раствора едкого натра. Замеры pH и температуры раствора производились с помощью прибора $\text{pH}-121$. При заданном значении pH раствор выдерживался в течение 2 часов, после чего отбиралась проба, в жидкой фазе которой определялось содержание меди и мышьяка.

Полученные данные позволили рассчитать степень осаждения Cu и As из раствора. Результаты расчетов графически изображены на рис. 1.

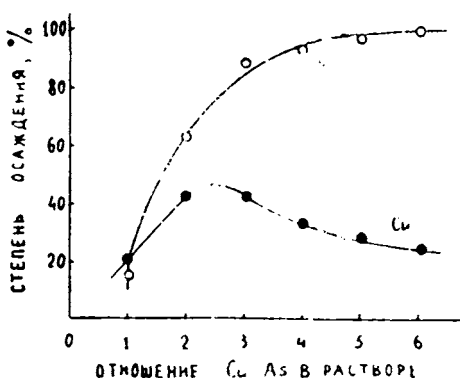


Рис. 1. Зависимость степени осаждения меди и мышьяка от значения pH раствора.

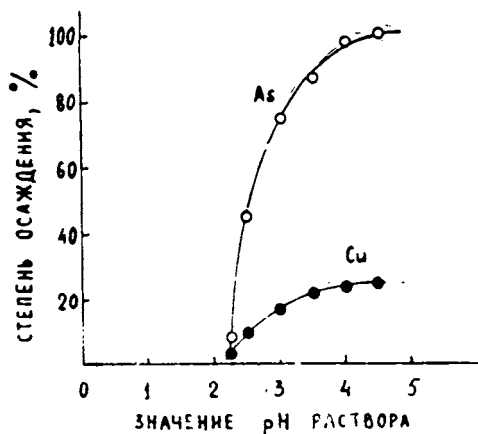


Рис. 2. Зависимость степени осаждения меди и мышьяка от величины отношения $\text{Cu}:\text{As}$.

Из рис. 1 видно, что в случае $\text{Cu}:\text{As}=6$ мышьяк практически полностью (остаточное содержание в растворе 0,08 г/л As) осаждается при значении $\text{pH}=4$, а медь при тех же условиях — на 24%. Количество осажденной меди оказалось несколько завышенным по сравнению со стехиометрически необходимым для образования арсената меди. Массовое отношение $\text{Cu}:\text{As}$ в осадках в среднем составило 1,44 вместо 1,28. Очевидно, одновременно с арсенатом меди осаждается некоторое количество ее гидроксида.

С целью выяснения влияния величины $\text{Cu}:\text{As}$ в начальном растворе на процесс осаждения мышьяка проведены исследования при раз-

личном содержании меди в начальном растворе и постоянном значении $pH=4$. Графическое изображение полученных результатов приведено на рис. 2.

Как следует из рис. 2, при постоянном значении pH с увеличением отношения $Cu:As$ в начальном растворе степень осаждения мышьяка резко повышается. При низких значениях отношения $Cu:As$ степень осаждения меди несколько повышена, так как на осаждение ее арсената расходуется значительная часть растворенной меди. В интервале значений $Cu:As$ от 2,5 до 6 наблюдается понижение степени осаждения меди до 24%, после чего она уменьшается незначительно.

Поскольку при отношении $Cu:As=5$ и значении $pH=4$ на осаждение практически всего мышьяка расходуется менее 30% растворенной меди, то для достаточно полной очистки раствора от мышьяка необходимо обеспечить отношение $Cu:As \geq 5$, а затем повысить значение pH до 4. Повышение значения pH более 4 нецелесообразно, так как повлечет за собой не только осаждение избыточного количества меди, но и нежелательный гидролиз солей остальных металлов.

С целью уточнения продолжительности перемешивания, необходимой для количественного осаждения мышьяка из раствора, при значении $pH=4$ и соотношении $Cu:As=5$ были проведены исследования, обобщенные результаты которых в виде графиков представлены на рис. 3.

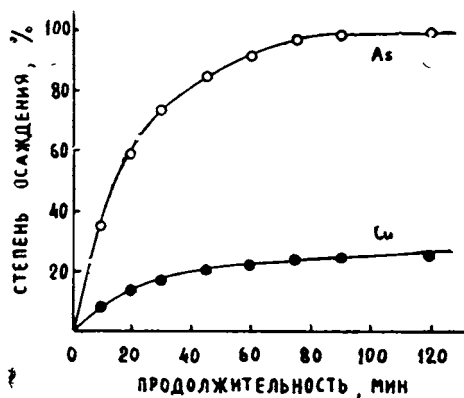


Рис. 3. Зависимость степени осаждения меди и мышьяка от продолжительности перемешивания.

Из рис. 3 видно, что при выбранных условиях за 1,5 часа перемешивания раствор очищается от мышьяка в достаточной степени, так как за это время 98% растворенного мышьяка осаждается в виде арсената меди.

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что очистку медьсодержащих гидрометаллургических растворов от мышьяка при условии, что в растворе отношение $Cu:As \geq 5$, можно осуществить за 1,5 часа путем осаждения арсената меди при температуре $25^{\circ}C$ и значении $pH=4$. При этом теряется до 25% от растворенной меди, но содержание остальных металлов в растворе остается практически неизменным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 51—82463 (Япония). Получение безмышьяковистой меди из мышьякосо-держащих медных кислотных растворов (Кобаяси Содзи, Аситани Сейдзо, Нисияма Йосисукэ, 1978 г.).
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей. 2-е изд. перераб. и доп.—Л.: Госхимиздат, Ленингр. отд-ние, 1961, с. 1009.
3. Гецкий Л. С., Пономарев В. Д. О механизме окисления ионов двухвалентного железа кислородом воздуха в гидрометаллургии цинка.— Журн. приклад. хим., 1956, № 7, с 981—987.
4. Лоскутов Ф. М. Metallургия свинца.—М.: Metallургия, 1965, с. 235.
5. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии.— М.: Госхимиздат, 1960, с. 830.

Չ. Ա. ՏԵՐ-ԱՐԱԿԵՅԱՆ, Ս. Ս. ՄՈՒՐԱՒՅԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

ՀԻՒՐՈՄԵՏԱԼՈՒՐԳԻԱԿԱՆ ԼՈՒՄԻՆՅՈՒՆՆԵՐԻՑ ՊՂՆՁԻ ԱՐՍԵՆԱՏԻ ՆՍՏԵՑՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հետազոտված են արսեն, ցինկ, պղինձ և կապար պարունակող թթվային լուծույթներից պղնձի արսենատի նստեցման պայմանները: Պարզաբանված է թթվայնության, պղնձի և արսենի իոնների կոնցենտրացիաների հարաբերության, ինչպես նաև պրոցեսի տեղություն ազդեցությունը պղնձի և արսենի նստեցման աստիճանի վրա:

Բացահայտված է, որ $\text{Cu}:\text{As}=5$ հարաբերության և 1,5 ժամ տեղության դեպքում լուծույթից արսենը նստում է մոտ 98 %, իսկ պղինձը՝ 25 %: Արսենի մնացորդային պարունակությունը լուծույթում չի գերազանցում 0,1 գ/լ:

Ստացված տվյալները կարելի է օգտագործել հիդրոմետալուրգիական լուծույթների մաքրման համար: