

УДК 536.7:546.19:669.75

**Извлечение мышьяка из технологических сернокислых растворов
гидрокарбонатом свинца**

**Extraction of arsenic from technological sulphuric acidic solutions
with help of lead hydroxocarbonate**

Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Каримова А.Б., Рахимжанова Н.Ж.,
Халикова З.С., Кочегина Е.В.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: aldsau@mail.ru)

Құрамында мыс бар қорғасын гидрокарбонатының технологиялық ертінділерінен мышьяқты бөліп алу үрдісі зерттелді. Үрдістің оңтайлы жағдайлары анықталды, мышьяқты тұндыру жылдамдығының температурадан тәуелділігі зерттелді; активтендіру энергиясының мәндері есептеліп, олардың негізінде үрдістің жүру мүмкіндігінің қорытындысы берілді. Жүргізілген тәжірибе нәтижелері құрамында мыс бар технологиялық ертінділерден мышьяқты карбонатпен бөліп алудың принципіалды мүмкіндігін көрсетті.

Investigation of the process of extraction of arsenic from technological copper-containing solution with lead was carried out. Optimal conditions of carrying out the process have been found out; correlation of velocity of arsenic precipitation from temperature was studied; the meanings of activation energy have been calculated; on the basis of these calculations the conclusions about possible character of process were made. Obtained results of calculations mathematical correlations have been checked on authenticity and significance with the help of statistical criteria. The results of carried out experiments have shown the principal possibility of extraction of arsenic from technological copper-containing solution with this carbonate.

Интенсификация процесса электрорафинирования меди в связи с ухудшением качества сырья и повышением требований к товарной продукции вызывает необходимость совершенствования технологии очистки медного электролита от примесей, к числу которых относится мышьяк. В процессе электролиза меди накопление мышьяка в электролите приводит к загрязнению катодных осадков и ведет к необходимости увеличения объемов электролита, выводимых на переработку. Поэтому проблема извлечения мышьяка из растворов электрорафинирования меди является одной из актуальных задач предприятий цветной металлургии.

В настоящей работе проведен комплекс исследований, посвященный процессу осаждения мышьяка из медного сернокислого технологического раствора АО «Казахмыс» гидрокарбонатом свинца [1]. Основной карбонат свинца (гидрокарбонат свинца) синтезирован по известной методике [2], в природе встречается в виде минерала гидроцеруссита.

Исследование по осаждению мышьяка основным карбонатом свинца из медьсодержащего сернокислого раствора проводили методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. Пятифакторная матрица на пяти уровнях с результатами экспериментов по осаждению мышьяка углекислым барием приведена в таблице 1, где α_3 — экспериментальные значения, α_1 — теоретически рассчитанные значения степени осаждения мышьяка.

Навеску данного карбоната, взятую в необходимом соотношении к мышьяку, вводили в раствор медного электролита с заданной температурой. Температура поддерживалась водяным термостатом с точностью ± 2 °С. Время реакции фиксировали с момента введения осадителя в медный электролит.

Процесс осаждения мышьяка из медьсодержащего сернокислого раствора проводили при непрерывном перемешивании с продолжительностью диктуемой условием матрицы. По истечении заданного времени твердую фазу отделяли от раствора путем вакуумного фильтрования для того, чтобы время контактирования осадителя с компонентами раствора не превысило время, установленное условием матрицы. В полученном фильтрате определяли остаточное содержание мышьяка бихроматным методом после выделения из сернокислого раствора гипофосфитом калия [3]. Осадки, полученные в результате проведения опытов по осаждению мышьяка, идентифицировали методом ДТА и рентгенофазовым методом анализа.

Т а б л и ц а 1

План-матрица с результатами пятифакторного эксперимента на пяти уровнях для осаждения мышьяка основным карбонатом свинца

№	Pb:As	T, °C	C _{H₂SO₄} , г/л	τ, час	КДО	Степень осаждения мышьяка, %	
						α _Э	α _Г
1	1	25	140	3	4	48,5	46,09
2	1	55	120	2	1	67,8	49,33
3	1	40	60	5	3	69	72,78
4	1	85	100	4	2	35,05	45,72
5	1	70	80	1	5	58	60,37
6	1,45	25	60	1	1	66,2	70,50
7	1,45	55	100	3	3	59,7	62,11
8	1,45	40	80	2	2	62,9	61,06
9	1,45	85	140	5	5	37,46	36,62
10	1,45	70	120	4	4	33,99	51,32
11	2,3	25	100	2	5	59	51,56
12	2,3	55	80	5	4	59,64	66,20
13	2,3	40	140	4	1	61,47	47,23
14	2,3	85	120	1	3	44,6	43,05
15	2,3	70	60	3	2	71,89	66,77
16	2,9	25	80	4	3	64,72	61,33
17	2,9	55	140	1	2	41,95	49,38
18	2,9	40	120	3	5	52,32	55,93
19	2,9	85	60	2	4	64,28	51,24
20	2,9	70	100	5	1	54	50,75
21	3,5	25	120	5	2	37,67	50,34
22	3,5	55	60	4	5	74,56	71,64
23	3,5	40	100	1	4	58	62,63
24	3,5	85	80	3	1	52	52,84
25	3,5	70	140	2	3	43,5	39,42

По результатам выполненных экспериментов проведена выборка по уровням полученных данных, описаны и построены частные зависимости степени осаждения мышьяка гидроксокарбонатом свинца от исследуемых факторов, которые представлены на рисунке 1. Полученные частные зависимости проверялись на достоверность и значимость с помощью коэффициента нелинейной множественной корреляции. Из всех частных зависимостей такие функции, как соотношение осадителя к мышьяку и кратность дозирования осадителя оказались незначимыми. При математической обработке точечных зависимостей выведены уравнения частных зависимостей для исследуемых факторов (табл. 2).

Коэффициенты корреляции (R) и их значимости (t_R)
для частных зависимостей степени осаждения мышьяка

Функция	R	t_R	Значимость
$\alpha(x_1) = -0,2250x_1^2 + 1,3915x_1 + 53,71$	0,02	<2	Незначима
$\alpha(x_2) = -0,00974x_2^2 + 0,9012x_2 + 39,41$	0,952	17,764	Значима
$\alpha(x_3) = -0,287x_3^2 + 83,826$	0,998	396,2	Значима
$\alpha(x_4) = -1,1864x_4^2 + 6,1256x_4 + 49,802$	0,8357	4,81	Значима
$\alpha(x_5) = 1,2673x_5^2 - 8,1099x_5 + 65,518$	0,454	<2	Незначима

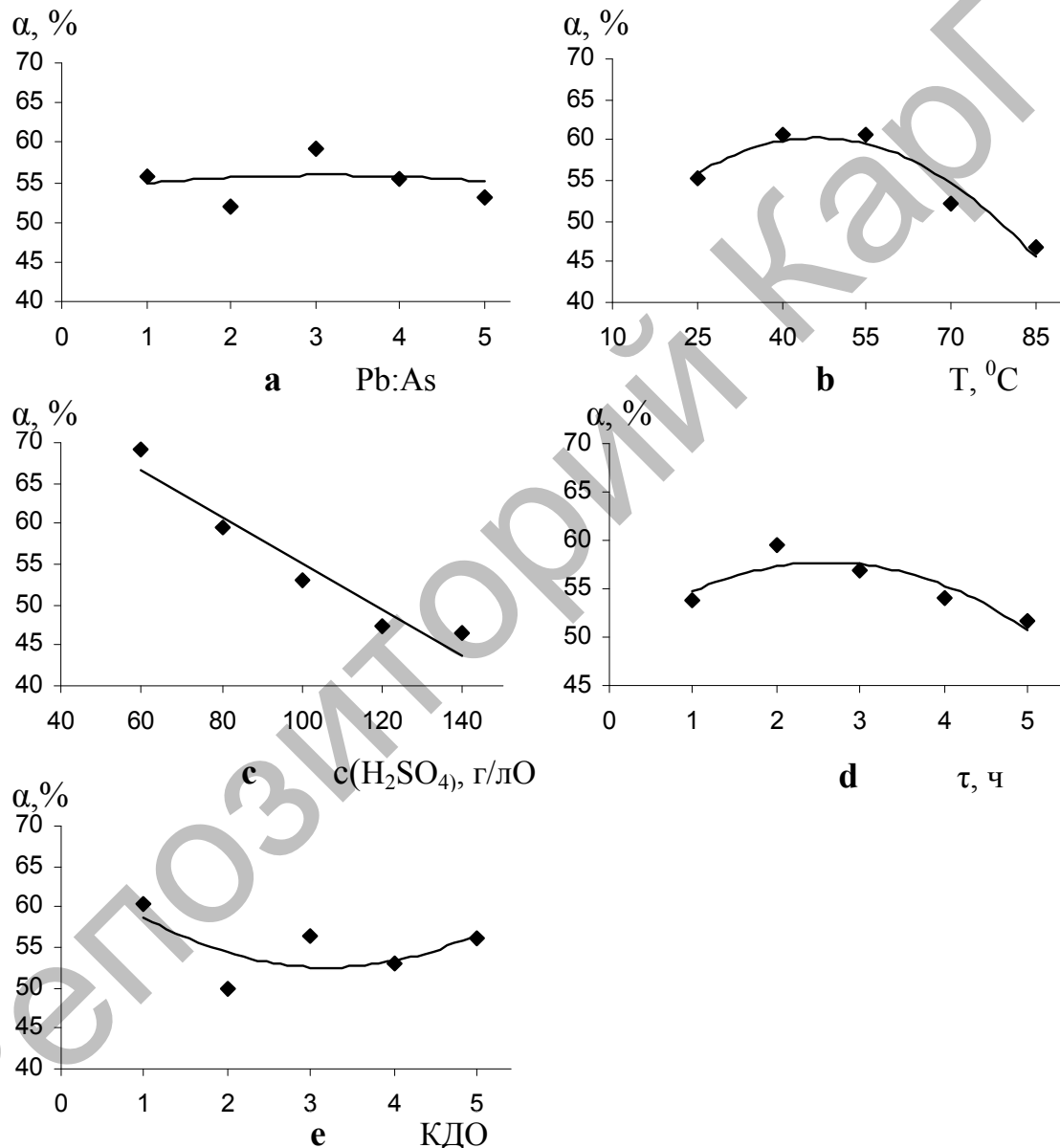


Рис. 1. Частные зависимости степени осаждения мышьяка основным карбонатом свинца от исследуемых факторов: *a* — отношения осадителя к мышьяку; *b* — температуры; *c* — концентрации серной кислоты; *d* — продолжительности процесса; *e* — кратности дозирования осадителя

Значимыми частными зависимостями, вошедшими в состав обобщенного многофакторного уравнения, являются температура, концентрация серной кислоты и продолжительность процесса осаждения. Скорректированное по значимым факторам обобщенное многофакторное уравнение Про-

тодьконова-Малышева для описания частных зависимостей степени осаждения мышьяка основным карбонатом свинца имеет следующий вид:

$$\alpha = (-0,0097x_2^2 + 0,901x_2 + 39,41) \times (-0,287x_3^2 + 83,83) \times (-1,187x_4^2 + 6,13x_4 + 49,8) \times 55,13^{-2}. \quad (1)$$

Достоверность полученного уравнения проверялась с помощью коэффициента нелинейной множественной корреляции $R_{II} = 0,681$. При этом значимость коэффициента нелинейной множественной корреляции t_R составила 5,83 (превышает величину $t_R = 2$, соответствующую 95 %-ному уровню достоверности зависимости), ошибка уравнения $\sigma = 8,75 \%$.

Уравнение (1), являющееся математической моделью процесса, дает возможность определить оптимальные условия его реализации при различном сочетании действующих факторов.

На основании проведенных расчетов рекомендуется следующий оптимальный режим для процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца: расход Pb:As = 2,3:1, продолжительность осаждения — равная 3 часам, температура процесса 55 °С. В условиях оптимального режима, при концентрации серной кислоты в медном электролите, равной соответственно 60; 80; 100; 120; 140 г/л, осаждение мышьяка согласно уравнению (1) составит: 74,82; 68,52; 62,21; 55,91; 49,60 % соответственно.

Кинетику изучали с использованием тех же матричных опытов, что и при определении оптимальных условий процесса осаждения мышьяка. Данный полуэмпирический метод не дает строгого описания кинетики, однако полученной информации вполне достаточно для оценки характера процесса.

Поскольку скорость процесса есть частная производная по времени, обобщенное уравнение (1) дифференцировали с учетом того, что остальные переменные являются независимыми. После дифференцирования и преобразования получено выражение для скорости процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца:

$$d\alpha/dt = (-0,000186x_2^2 + 0,017x_2 - 0,91) \times (-0,0054x_3^2 - 0,083) \times (-0,0000122x_4^2 + 0,0018) \times (-0,62)^{-2}. \quad (2)$$

Найденные по уравнению (2) значения скоростей в зависимости от температуры приведены к линеаризованной форме путем логарифмирования (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Значения скоростей процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца

№	α_3	$\ln d\alpha/dt$	$1/T, K^{-1}$
1	48,5	6,0792	0,0033
2	67,8	6,3499	0,0031
3	69	6,9471	0,0032
4	35,05	6,0716	0,0028
5	58	6,5104	0,0029
6	66,2	6,8090	0,0034
7	59,7	6,4885	0,0031
8	62,9	6,7190	0,0032
9	37,46	5,7951	0,0028
10	33,99	6,1673	0,0029
11	59	6,3978	0,0034
12	59,64	6,6928	0,0031
13	61,47	6,2033	0,0032
14	44,6	5,9258	0,0028
15	71,89	6,7664	0,0029
16	64,72	6,5599	0,0034
17	41,95	6,1980	0,0031
18	52,32	6,3479	0,0032
19	64,28	6,5250	0,0028
20	54	6,3481	0,0029
21	37,67	6,2309	0,0034
22	74,56	6,9069	0,0031
23	58	6,5146	0,0032
24	52	6,2688	0,0028
25	43,5	6,0157	0,0029

Поскольку на графике (рис. 2) наблюдается заметное отклонение от прямолинейности, свидетельствующее об изменении механизма протекания процесса в зависимости от температуры, проведены прямолинейные отрезки, в пределах которых соблюдается единый механизм протекания реакции. На этих участках, рассчитанных по методу наименьших квадратов, для вычисления скоростей процесса, тангенс угла наклона соответствует значению $-E_a/R$, в котором R — универсальная газовая постоянная. Найденные таким способом значения энергии активации должны быть постоянными для всех степеней реагирования, что достигается независимостью изменения скорости процесса от температуры по степени реагирования.

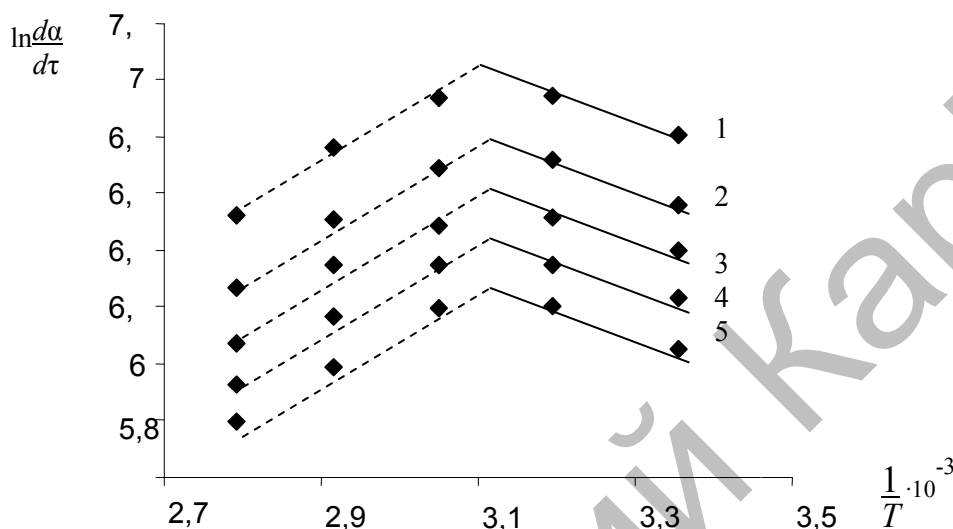


Рис. 2. Массив скоростей для процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца в ли-неаризованной форме при различном исходном содержании серной кислоты в медном электролите: 1 — 60 г/л; 2 — 80 г/л; 3 — 100 г/л; 4 — 120 г/л; 5 — 140 г/л

Каждая кривая на рисунке 2 соответствует различному содержанию серной кислоты в медном электролите в плане многофакторного эксперимента, однако найденные для них энергии активации на прямолинейных участках должны быть одинаковыми, что достигается независимостью изменения скорости процесса от температуры. Кривые соответствуют определенной концентрации серной кислоты в медном электролите: 1 — 60 г/л; 2 — 80 г/л; 3 — 100 г/л; 4 — 120 г/л; 5 — 140 г/л. Характеры кривых зависимостей скоростей осаждения идентичны друг относительно друга. Из рисунка 2 видно заметное отклонение каждой кривой при достижении температуры 50 °С. Согласно графику зависимости логарифма скорости от температуры, выраженного в аррениусовых координатах, по наклону кривой можно определить энергию активации только в интервале от 25 до 50 °С, которая равна 6,41 кДж/моль.

Зависимость скорости процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца в интервале температур 25–55 °С аналитически выражается уравнением

$$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} = -771,4T^{-1} + 8,67, \quad (3)$$

в интервале температур 55–85 °С описывается уравнением

$$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} = 1574T^{-1} + 1,41. \quad (4)$$

Энергия активации процесса в интервале от 50 до 85 °С не имеет физического смысла (на графике обозначена штрихпунктирной линией), так как имеет отрицательное значение, равное $-13,09$ кДж/моль. Эту энергию активации можно назвать мнимой энергией активации, так как она включает и процесс осаждения мышьяка, и процесс обратного перехода мышьяка из осадка в раствор. По-видимому, в данном интервале температур протекает не только реакция осаждения мышьяка, но также несколько параллельных реакций: растворение основного карбоната свинца, перестройка кристаллической структуры осадителя, а также реакция обратного растворения образующихся арсенатов,

т.е. обратный переход мышьяка из осадка в раствор. Вывод об обратимости процесса был сделан согласно характеру кривой зависимости от продолжительности процесса из рисунка 1*d*. Данная кривая при продолжительности процесса, равной 3 часам, имеет максимальное значение, затем степень осаждения мышьяка падает, что свидетельствует о том, что со временем происходит обратный процесс — переход мышьяка из осадка снова в раствор.

Рентгенограммы, снятые после осаждения мышьяка гидроксокарбонатом свинца, образование арсената свинца не показали, поэтому твердые осадки, полученные в результате опытов, идентифицировали методом дифференциально-термического анализа.

Результаты дифференциально-термического анализа твердой фазы, полученной в результате осаждения мышьяка из медьсодержащего сернокислого раствора, представлены на рисунке 3 (опыт № 22, табл. 1). Съемка проводилась со скоростью нагрева 10°/минуту до 1000 °С на дериватографе производства «Венгрия».

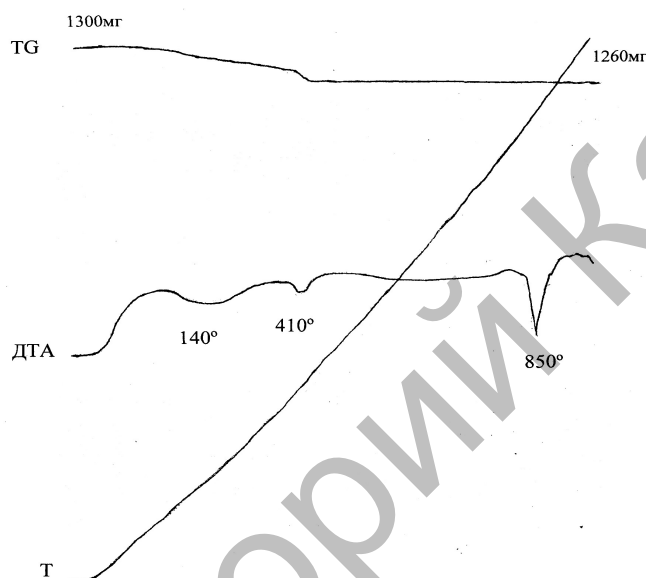


Рис. 3. Термограмма твердой фазы, полученной в результате осаждения мышьяка из медного электролита гидроксокарбонатом свинца

На термограмме (рис. 3) наблюдаем три эндозффекта, из которых первый — мало значимый эффект при 140 °С — имеет волнообразную форму и присущ удалению адсорбированной воды, второй — достаточно явный эндозффект при 410 °С, — по-видимому, соответствует разложению основного карбоната свинца (осадитель мышьяка, не прореагировавший до конца). По справочным данным [4] основной карбонат свинца плавится с разложением при температуре 400 °С, при этом кривая TG свидетельствует, что при данной температуре наблюдается потеря массы образца.

Третий эндозффект при 850 °С соответствует плавлению арсената свинца состава $Pb_8As_2O_{13}$, что также согласуется с данными работы [5]. Кривая TG свидетельствуют о том, что при 850 °С потери массы не наблюдается, следовательно, происходит только физическое плавление арсената свинца. Таким образом, методом ДТА подтверждено образование арсената свинца.

Выводы

1. Проведено исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита гидроксокарбонатом свинца, средняя степень осаждения мышьяка из медного электролита по результатам всех 25 проведенных экспериментов составила 55,13 %.

2. На основе частных зависимостей выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на степень осаждения мышьяка данным карбонатом. Для процесса осаждения мышьяка найдено обобщенное многофакторное уравнение Протодьяконова-Мальшева. С помощью полученных математических моделей рассчитаны возможные степени осаждения мышьяка изученными карбонатами в условиях оптимального режима ведения процесса при различных концентрациях серной кислоты в медном электролите.

3. Для процесса осаждения мышьяка гидроксокарбонатом свинца рассчитано значение энергии активации: для процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца на графике зависимости логарифма скорости от температуры, выраженной в аррениусовых координатах, при 50 °С наблюдается изменение механизма протекания процесса. В интервале температур 25–50 °С значение энергии активации составило 6,41 кДж/моль, при дальнейшем повышении температуры энергия активации принимает отрицательное значение, что связано с процессами, идущими при повышенных температурах, когда происходит обратный переход мышьяка из осадка в раствор, т.е. растворение образующихся арсенатов. Также на процесс оказывает влияние протекание параллельных реакций: растворение основного карбоната свинца, перестройка кристаллической структуры осадителя, образование сульфата свинца. Вывод об обратимости процесса подтверждается характером частной зависимости процесса осаждения от его продолжительности.

4. На основании проведенных экспериментов рекомендуется следующий оптимальный режим процесса осаждения мышьяка данным карбонатом: расход Pb:As = 2,3:1 (увеличение выше 2,3:1 нецелесообразно в связи с наибольшей труднорастворимостью данного карбоната и также с тем, что впоследствии могут возникнуть неудобства при фильтровании больших объемов осадителя — основной карбонат свинца имеет большую молекулярную массу); температура процесса 55 °С; продолжительность осаждения равна 3 часам (вести процесс осаждения более 3 часов не следует для предотвращения обратного перехода мышьяка из осадка в раствор). Дробная подача осадителя (хотя функция зависимости от КДО является незначимой) при осаждении мышьяка основным карбонатом свинца крайне не рекомендуется ввиду трудной растворимости данного карбоната.

References

1. *Aldabergenova S.K., Omarov H.B.* To the problem of sedimentation of arsenic from opper electrolyte by means of lead (I) and barium carbonates // *KarSU Herald. Chemistry series.* — 2009. — № 4 (56). — P. 62–67.
2. *Karyakin Y.V., Angelov I.I.* Pure chemical substances. — M.: Chemistry, 1974. — P. 322.
3. *Fainberg S.Y., Fillipova N.A.* Analysis of colored metal ores. — M., 1963. — P. 664.
4. *Glushko V.P.* Thermal constants of substances. — M.: Chemistry, 1970. — Vol. 4. — P. 502.
5. *Polukarov A.N., Chunaeva V.D.* Thermal stability of lead arsenates // *Chemistry and technology of arsenic and surma compounds: Collection of scientific works. Chem.-met. inst.* — Almaty: Nauka, 1980. — Vol. 29. — P. 73–79.