

К. ЖУМАШЕВ

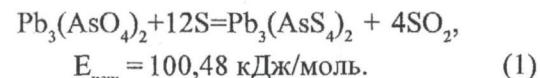
ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЫШЬЯКА СЕРОЙ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ВОЗГОНОВ И КЕКОВ

В неравновесной системе арсенат свинца – сера найдены новые химические реакции, позволяющие выбрать технологический режим для вывода мышьяка из свинцовых возгонов автогенных процессов и гидролитически осажденных кеков из электролитов. Получен новый тиоарсенит свинца, термическим разложением которого можно получить тетрасульфид мышьяка для целевого назначения.

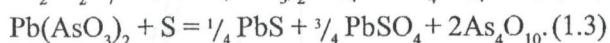
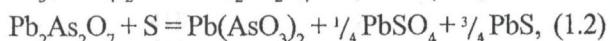
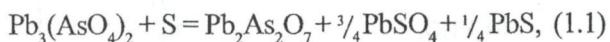
Возгоны (пыли) агломерационного обжига, шахтной плавки, конвертерного передела и других автогенных плавильных агрегатов, кеки от переработки отработанного медного электролита относятся ко второй группе по предложенной нами классификации мышьякодержащего металлургического сырья и промпродуктов, где основными фазами мышьяка являются арсенаты свинца цинка и меди, триоксид [1].

В бытность СССР возгоны медеплавильных и свинцовых заводов находились основном в обороте Усть-Каменогорского свинцового-цинкового комбината и только часть (конвертерные пыли) перерабатывалась по схеме Гецкина – сульфатизацией крепкой серной кислотой для вывода мышьяка в виде арсенатно-арсенитных кеков кальция и извлечения селена в металлическую продукцию. Сульфатный огарок возвращался в шихту агломерации. Выводимая часть мышьяка являлась причиной его миграции в окружающую среду. Поэтому нами проводились исследования по сульфидированию арсенатов для извлечения мышьяка в нетоксичной сульфидной форме и в виде товарного триоксида, пригодного для получения антисептиков.

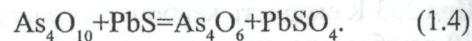
Кинетика полного сульфидирования ортоарсената свинца и оксидов мышьяка (наиболее устойчивые и удобные для исследования соединения) серой при 20 %-ном избытке от теоретического изучалась в интервале температур 250–390 °C, и скорость реакций имеет постоянный характер [2]. Видимо, это связано с отсутствием роли диффузии и с тем, что лимитирующей стадией от начала до конца является химический акт при наличии жидкой фазы As_4O_6 и сульфидов мышьяка. Сульфидирование ортоарсената свинца приведено в виде суммарного уравнения реакции



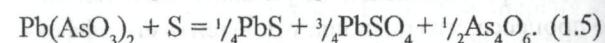
Для полноты представления механизма сульфидирования кислородных соединений мышьяка в работе приведены результаты дробного химического, рентгенофазового анализов огарков при разных расходах серы и продолжительности выдержки при пиковых температурах взаимодействия на кривых ДТА [3] в неравновесной системе ортоарсенат свинца – сера. Они показывают разнообразность состава продуктов и последовательность образования более кислых арсенатов с одновременным образованием сульфида и сульфата свинца. Появление последних двух продуктов, видимо, обусловлено наличием последовательно протекающих реакций по мере достижения дополнительного количества серы (см. рисунок):

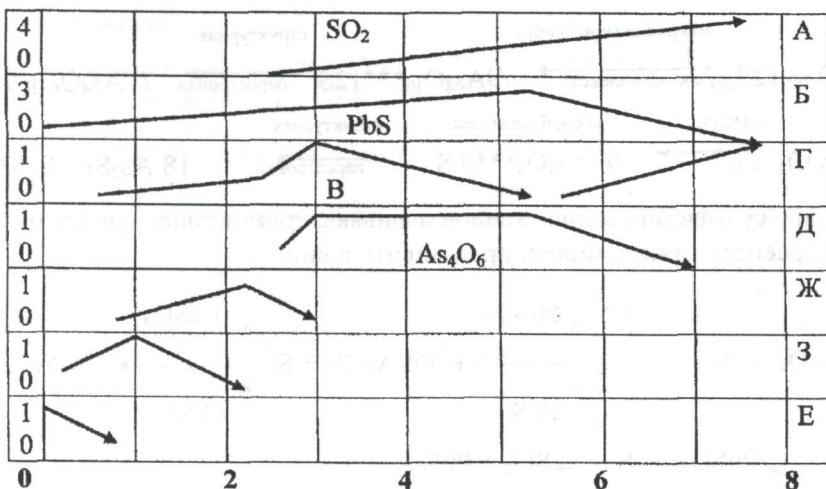


Однако по реакции (1.3) нам не удалось экспериментально обнаружить пентаоксид мышьяка, при этом начало резкого повышения доли сульфата свинца и выделения “свободного” триоксида мышьяка соответствует началу уменьшения метаарсената, что объясняется восстановлением пятивалентного мышьяка в момент появления пентаоксида по уравнению реакции



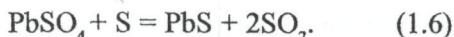
Между продуктами реакции (5) не удалось обнаружить образования сульфата мышьяка, который имеет место при восстановлении пентаоксида (см. далее). Это свидетельствует о выгодности процесса сульфатизации свинца:





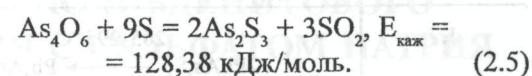
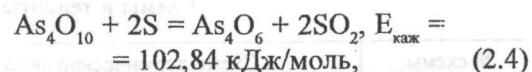
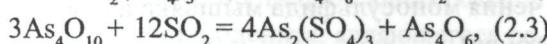
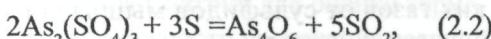
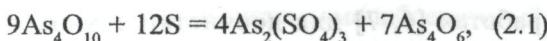
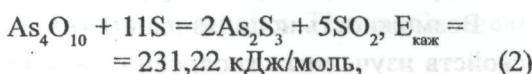
Зависимость продуктов неравновесного взаимодействия в системе ортоарсенат свинца – сера при 28 – 35°C. Кривые показывают количество г-молей: А – диоксида серы; Б – сульфида свинца; В – сульфата свинца; Г – ортоарсенита свинца; Д – триоксида мышьяка; Ж – метаарсената свинца; З – пироарсената свинца; Е – ортоарсената свинца

Из диаграммы видно, что до расхода серы 3 г-атом на моль ортоарсената выделения SO₂ не происходит, поскольку параллельно идет сульфатизация и начало его появления связано сульфидированием сульфата свинца:

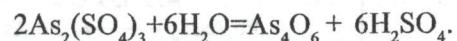


До полного исчезновения сульфата свинца не происходит сульфидирования триоксида мышьяка при соответствующем расходе серы.

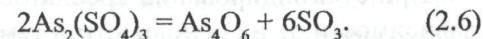
Труднее с серой взаимодействуют оксиды мышьяка, что также видно из сравнения величин кажущихся энергий активации. Для выяснения промежуточных продуктов взаимодействия пентаоксида мышьяка с серой (2) также готовились разные смеси и выдерживались при 275 – 350 °C в инертной атмосфере. Затем огарок подвергался РФА, ХА и сравнение кривых нагревания ДТА смесей по уравнениям реакции (2) и (2.5) показало, что наиболее труднее идет реакция (2). Разность кажущейся энергии активации двух реакций (2.4) составляет 102,84 кДж/моль и ее можно отнести к энергии восстановления пятивалентного мышьяка до трех. Уравнение (2) является суммарным по меньшей мере для последовательно-смешанных реакций (2.1) – (2.5):



Огарки от смеси (2.1) и пентаоксида после выдержки в атмосфере SO₂ (2.3) при 275 – 300 °C оказались очень гигроскопичными и имели грязно-серый цвет. При хранении в бумажных пакетиках на воздухе они обугливались подобно серной кислоте. Такое свойство объясняется гидролизом соли и появлением свободной серной кислоты:



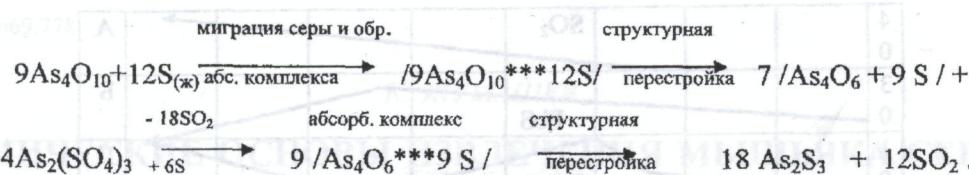
Повышение температуры более 300 °C приводит к ослаблению и исчезновению указанных свойств за счет диссоциации соли:



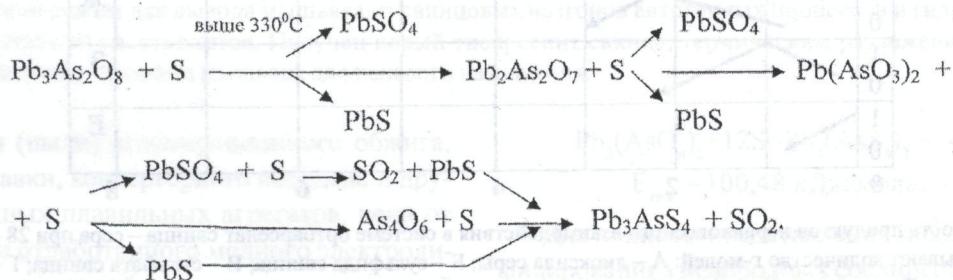
Серный ангидрид является окислителем для серы: 6SO₃ + 3S = 9SO₂.

Результаты химического анализа и визуальных наблюдений дают основание утверждать об образовании сульфата мышьяка, который выше 315°C разлагается на триоксид и серный ангидрид. Тогда восстановление пятивалентного мышьяка до трех можно представить суммарным уравнением реакции (2.4) для (2.1) – (2.3).

На основании полученных результатов, допуская некоторый гипотетический подход, образование конечного продукта взаимодействия пентаоксида мышьяка серой можно представить схемой



Упрощая реакцию сульфидирования оксидов мышьяка, принципиальную схему химического взаимодействия ортоарсената свинца можно представить в виде



Схемы и теплоты диссоциации тиоарсенитов свинца

№ схемы	Схемы термической диссоциации тиоарсенитов свинца	Теплота дисс., кДж/моль
1.	$265-295^{\circ}\text{C}$ $2\text{PbAs}_2\text{S}_4 \longrightarrow \text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5 + \text{As}_2\text{S}_{(\text{ж})}$	$31,17 + 1,82$
2.	$435-480^{\circ}\text{C}$ $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5 \longrightarrow 2\text{PbS} + 0,5\text{As}_4\text{S}_4 + 0,5\text{S}_{(\text{ж})}$	$216,87 + 7,67$
3.	$435-490^{\circ}\text{C}$ $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_6 \longrightarrow 3\text{PbS} + 0,5\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}_{(\text{ж})}$	$266,60 + 9,71$
4.	$455-490^{\circ}\text{C}$ $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{S}_5 \longrightarrow 3\text{PbS} + 0,5\text{As}_4\text{S}_{4(\text{ж},\text{г})}$	$238,60 + 4,62$
5*.	$475-455^{\circ}\text{C}$ $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{S}_6 \longrightarrow \text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_5 + 0,5\text{S}_{(\text{ж})}$	$27,8$

* Рассчитана по разнице 3 и 4.

При сульфидировании арсенатов свинца в зависимости от их основности и температуры образуются различные тиоарсениты, которые диссоциируют по приведенным схемам (см. таблицу).

Как видно, тиоарсениты свинца имеют относительно низкую температуру диссоциации и в условиях свинцовой плавки не существуют.

Для обнаруженного нового ортотиоарсенита свинца на основе моносульфида мышьяка рассчитаны параметры кристаллической решетки по методике [4]. Наиболее удовлетворительно индицируется по расчетной формуле для орторомбической сингонии:

$$Q_{hkl} = h_2 A + k_2 B + l_2 C$$

$$A=0,0024; B=0,0043; I=0,0078.$$

Параметры элементарной ячейки следующие: $A = 15,71$; $b = 11,74$; $c = 8,71 \times 10^{-10}$; вычисленная плотность $5,78 \text{ г/см}^3$; $Z=6$. Общая формула соли с учетом формальных единиц будет выглядеть так: $\text{Pb}_{18}\text{As}_{12}\text{S}_{30}$. При вычислении Z пользовались значением пикнометрически определенной плотности, равной $5,7 + 0,1 \text{ г/см}^3$ [5].

Возможность использования термических свойств изученных тиоарсенитов показана в работах [6, 7] для доочистки технологических газов от сульфидов мышьяка и для получения моносульфида мышьяка из смесей (взгонов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Жумашев К.Ж. // Изв. вузов. Цв. мет. 2005. № 4. С. 9.
2. Исабаев С.М., Жумашев К.Ж., Касенов Б.К. // ЖПХ. 1983. № 1. С. 176.
3. Исабаев С.М., Жумашев К., Полукаров А.Н. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1981. № 3. С.80.
4. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232 с.
5. Кивилис С. С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. С. 191.
6. Предпатент РК 16999. Способ переработки сульфидного сырья / Жумашев К. Ж., Юн Р.Б., Турумбетов У.А., Нарембекова А. // БИ. 2005. № 11.

7. А. с. РК 1611963. Способ очистки металлургических газов от мышьяка / Жумашев К. Ж. Патент РК № 2905, 1999.

Резюме

Корғасын арсенаты мен күкірт арасындағы тепе-тендіксіз жүйеде жүретін жаңа реакциялар ашылып, оларды мышьякты металлургиялық тозаннан, электролиттен алынған тұнбалардан бөліп алудың жолы табылды. Тиоарсениттердің термиялық қасиеттерін зерттеу арқасында мышьяктың жаңа тетрасульфидін алу мүмкіндігі туды.