

Ekstrakcyjne wydzielanie arsenu i żelaza z kwasu fosforowego

Arsen i żelazo usuwano z kwasu fosforowego na drodze ekstrakcji mieszaniną benzenu i eteru β, β' -dwuchlorodwuetylowego. Kwas fosforowy przed ekstrakcją wysycano chlorowodorem. W pracy ustalono warunki optymalne dla wydzielania arsenu i żelaza: stężenie chlorowodoru w kwasie fosforowym oraz skład mieszaniny ekstrakcyjnej.

Do wielu specjalnych zastosowań, między innymi do produkcji luminoforów, szkieł optycznych, w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym używa się kwasu fosforowego w którym zawartość arsenu nie może przekraczać 1.10–40%, a żelaza 1.10–30%. Kwas fosforowy otrzymywany na drodze mokrej przez rozkład fosforytów kwasem siarkowym zawiera około (6÷7).10–10% Fe¹⁾. Zawartość żelaza w ekstrakcyjnym kwasie fosforowym wynosi około 3.10–20%²⁾. Również kwas fosforowy uzyskiwany przez spalanie fosforu (kwas termiczny) zawiera przeciętnie jeszcze około 4.10–30% Fe₂O₃ oraz 3.10–30% As₂O₃³⁾.

Jony arsenu i metali ciężkich wydziela się najczęściej z roztworu kwasu fosforowego przez strącanie ich w postaci trudno rozpuszczalnych siarczków. W tym celu do kwasu wprowadza się gazowy siarkowodór, siarczek sodu⁴⁾ lub siarczek fosforu⁴⁾. Stosuje się także sorpcję arsenu na siarczku cynawym⁵⁾, siarczku antymonowym⁶⁾ lub świeżo strąconym osadzie siarczku arsenawego⁷⁾. Użycie tych związków jest kłopotliwe ze względu na konieczność długotrwałego odpędzania siarkowodoru po reakcji. Produkt zanieczyszcza się poza tym wtórnie jonami metali siarczków użytych do strącania oraz siarką koloidalną.

Po nasyceniu chlorowodorem roztworu H₃PO₄ można usunąć arsen przez odpędzenie lotnego AsCl₃⁸⁾. Arsen wydzielają się także redukując go elektrolitycznie⁹⁾, miedzią¹⁰⁾ lub fosforiakiem¹¹⁾.

Do oczyszczania roztworów kwasu fosforowego od śladów żelaza stosuje się często techniki ekstrakcji i wymiany jonowej. Trwałe kompleksy fosforanowe jakie tworzy Fe(III) w środowisku kwasu fosforowego można rozłożyć albo przez redukcję Fe(III) do Fe(II) względnie przez nasycenie kwasu fosforowego chlorowodorem. W pierwszym przypadku żelazo po redukcji usuwa się na drodze wymiany jonowej¹²⁾; w drugim żelazo(III) tworzy połączenie chlorokompleksowe H[FeCl₄], które można wydzielić z kwasu fosforowego stosując ciekłe lub stałe wymiennicze zasadowe⁸⁾ albo ekstrakcyjne np. estrami alkilowymi kwasu fosforowego¹³⁾. Richter¹⁴⁾ używał w tym celu jako ekstrahenta roztworu TBP w benzenie. Żelazo(III) tworzy z TBP (trójbutylofosforan) solwat H[FeCl₄]. 2TBP i ekstrahuje się do warstwy benzenowej.

Do ekstrakcji Fe(III) z roztworów kwasu solnego stosuje się m.in. metyloizobutyloketon, octan amylu, eter β, β' -dwuchlorodwuetylowy (chloreks). Natomiast arsen w tych warunkach można wydzielić przy użyciu m.in. czterochlorku węgla, chloroformu lub benzenu. Jak wykazały przeprowadzone przez nas próby z wyżej wymienionych ekstrahentów tylko dwa, mianowicie eter β, β' -dwuchlorodwuetylowy oraz benzen nie rozpuszczały się w większym stopniu w 80%-wym kwasie fosforowym. Pozostałe rozpuszczalniki natomiast, mieszały się z nim całkowicie i nie nadawały się w związku z tym do oczyszczania roztworów kwasu fosforowego.

Axelrod i Swift¹⁵⁾ stwierdzili, że eter β, β' -dwuchlorodwuetylowy może być stosowany do ilościowej ekstrakcji Fe(III) z roztworów kwasu solnego o stężeniu powyżej siedmiomolowego.

Wzór ekstrahowanego związku jest następujący: H[FeCl₄] · (4÷5) H₂O. Przy jego wyznaczaniu nie uwzględniono jednak możliwości polimeryzacji oraz przyłączania do H[FeCl₄] cząsteczek chloreksu analogicznie jak podczas ekstrakcji H[FeCl₄] eterem dwuetylowym¹⁶⁾.

Według danych¹⁷⁾ ponad 90% arsenu zawartego w 10÷12-molowym kwasie solnym przechodzi po ekstrakcji do warstwy benzenu względnie chloreksu.

W niniejszej pracy badano możliwość równoczesnego usuwania arsenu i żelaza z roztworów kwasu fosforowego wysyconych chlorowodorem mieszaniną benzenu i chloreksu¹⁸⁾. Celem pracy było ustalenie optymalnego stężenia chlorowodoru w ekstrahowanym roztworze oraz najkorzystniejszego stosunku benzenu do chloreksu w mieszaninie ekstrahującej.

Część doświadczalna

Odczynniki, roztwory i aparatura

Kwas fosforowy techniczny, $d = 1,56 \text{ g/cm}^3$.

Benzen cz.d.a.

Eter β, β' -dwuchlorodwuetylowy (chloreks) cz. f-my Carl Roth OHG, Karlsruhe.

Chlorowodór uzyskiwano przez reakcję chlorku sodowego ze stężonym kwasem siarkowym.

Aparatura — spektrofotometr uniwersalny VSU 1 f-my Carl Zeiss, Jena.

Wpływ składu fazy organicznej na ekstrakcję żelaza i arsenu

W rozdzielaczu umieszczono 25 cm³ kwasu fosforowego wysyconego gazowym chlorowodorem do stężenia 0,1375 g HCl w 1 g H₃PO₄. Roztwór wytrząsano 3 minuty z mie-

zsaniną zawierającą zmienne ilości benzenu i chloreksu. Stosunek objętościowy faz organicznej i wodnej wynosił we wszystkich eksperymentach 1:1.

Zawartość arsenu w fazie wodnej zawierającej kwas fosforowy oznaczano metodą spektrofotometryczną w postaci błękitu arsenomolibdenowego¹⁹⁾. Stężenie żelaza w warstwie kwasu fosforowego wyznaczano korzystając z barwnej reakcji Fe(II) z o-fenantroliną²⁰⁾. Chlorowódor oznaczano miareczkując jony chlorkowe 0,1 normalnym azotanem srebra.

Zawartość arsenu w 1 g H₃PO₄ przed ekstrakcją wynosiła 59,2 μg As/g H₃PO₄, natomiast żelaza 87,5 μg Fe/g H₃PO₄.

Tabela 1. Wpływ składu fazy organicznej na ekstrakcję żelaza i arsenu

Skład fazy organicznej [% obj.]		Zawartość arsenu w fazie wodnej po ekstrakcji [μg As/g H ₃ PO ₄]	Stopień ekstrakcji arsenu [%]	Zawartość żelaza w fazie wodnej po ekstrakcji [μg Fe/g H ₃ PO ₄]	Stopień ekstrakcji żelaza [%]
benzen	eter β,β' — dwuchlorodwuetylowy				
100	0	0	100	84	4
0	100	2,3	90,1	2	97,7
40	60	0,33	99,4	1	98,9
50	50	0	100	1,6	98,2
60	40	0	100	4,4	95
68	32	0	100	9,4	89,3
75	25	0	100	33,2	92

Tabela 2. Wpływ stężenia chlorowodoru na ekstrakcję żelaza i arsenu

Stężenie chlorowodoru [g HCl/g H ₃ PO ₄]	Zawartość arsenu w fazie wodnej po ekstrakcji [μg As/g H ₃ PO ₄]	Stopień ekstrakcji arsenu [%]	Zawartość żelaza w fazie wodnej po ekstrakcji [μg Fe/g H ₃ PO ₄]	Stopień ekstrakcji żelaza [%]
0,1375	0	100	1,6	98,2
0,108	5,6	90,5	3,4	90,1
0,082	10,7	82	27,4	68,7
0,054	15,7	73,5	72,0	17,7

Wyniki ekstrakcji zestawiono w tabeli 1. Stwierdzono, że straty ekstrahenta o składzie 40% obj. benzenu i 60% obj. chloreksu na skutek rozpuszczania się w warstwie wodnej wynoszą po jednokrotnej ekstrakcji około 8%.

Wpływ stężenia chlorowodoru na ekstrakcję żelaza i arsenu

Cztery próbki kwasu fosforowego zawierające różne stężenia chlorowodoru ekstrahowano mieszaniną 1:1 benzenu i chloreksu.

Zawartość arsenu i żelaza w próbkach kwasu użytych do ekstrakcji była taka sama jak powyżej tj. 59,2 μg As/g H₃PO₄ oraz 87,5 μg Fe/g H₃PO₄. Stężenia obydwu oznaczanych pierwiastków po ekstrakcji podano w tabeli 2.

Wnioski

Stopień ekstrakcji żelaza z roztworów H₃PO₄ wysyconych HCl jest zależny w głównej mierze od składu mieszaniny

ekstrahującej. Przy stężeniu 0,1375 g HCl/g H₃PO₄ z którego ma być jednocześnie wydzielone więcej niż 95% arsenu i żelaza, zawartość eteru β,β'-dwuchlorodwuetylowego w mieszaninie winna wynosić co najmniej 40% obj. Przy mniejszych zawartościach eteru spada procent ekstrakcji żelaza. W tych warunkach arsen przechodzi prawie całkowicie (> 95%) do warstwy benzenowej i chloreksowej.

Podwyższenie stężenia HCl w roztworze H₃PO₄ zwiększa stopień wydzielenia arsenu i żelaza. Przy składzie fazy organicznej benzenu i eteru β,β'-dwuchlorodwuetylowego = 1:1 obj. dla równoczesnej ekstrakcji 90% obydwu zanieczyszczeń, stężenie chlorowodoru winno wynosić co najmniej 0,1 g HCl/g H₃PO₄.

Otrzymano 21.X.71

Экстракционное удаление мышьяка и железа из фосфорной кислоты

Мышьяк и железо удаляли из фосфорной кислоты путем экстракции смесью бензола с β,β'-дихлордиэтиловым эфиром. Фосфорная кислота была до экстракции насыщена хлороводородом. В настоящей работе установлены оптимальные условия для удаления обоих загрязнений; концентрация хлороводорода в фосфорной кислоте и состав экстракционной смеси.

Removal of Arsenic and Iron from Phosphoric Acid by Solvent Extraction

Arsenic and iron has been removed from phosphoric acid by solvent extraction with a mixture of benzene and β,β'-di(chlorethyl) ether. Phosphoric acid has been saturated with hydrochloride prior to extraction. The optimal concentration of hydrochloride in phosphoric acid and the composition of the extraction mixture for the removal of both impurities has been determined in this paper.

LITERATURA

1. F. Mattes, G. Wehner, *Anorganisch-technische Verfahren*, Leipzig 1964, str. 612.
2. A. Baniel, R. Blumberg, A. Alon, *Brit. Chem. Eng.*, 4, 233 (1959).
3. J. Schroeder, *Technologia związków fosforowych*, Wrocław 1955, str. 54.
4. *Pat. jap.* 6267 (1955).
5. *Pat. jap.* 2828 (1950).
6. A. J. Wulich, L. P. Zerdijenko, B. J. Korotkiewicz, J. B. Mielnikow, *Chim. Promyszl.*, 44, 758 (1968).
7. *Pat. USA*, 1777548 (1930).
8. *Pat. USA*, 3297401 (1967).
9. A. Z. Jofa, J. B. Bruckus, W. J. Wengerowa, *Ż. przykł. chím.*, 8, 840 (1935).
10. *Pat. USA*, 2287683 (1942).
11. *Pat. USA*, 1562818 (1925).
12. *Pat. NRF*, 971482 (1952).
13. Ju. B. Kletienik, *Vestnik Sibir. Fil. Akad. Nauk SSSR*, 1962, 59.
14. H. Richter, *Chem. Tech.*, 17, 718 (1965).
15. J. Axelrod, E. H. Swift, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 33 (1940).
16. R. M. Diamond, D. G. Tuck, *Progress in Inorganic Chemistry* red. E. A. Cotton, New York 1960, cz. II, str. 158.
17. G. O. Brink, P. Kafalas, R. A. Sharp, E. L. Weiss, J. W. Irvine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1303 (1957).
18. M. Kowalczyk, J. Kulik, T. Pukas, *Zgłosz. pat.* P — 149485 (1971).
19. M. Kowalczyk, *Zesz. Nauk. Polit. Śląskiej seria Chemia*, cz. 56, 77 (1971).
20. Z. Marczenko, *Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej*, Warszawa 1959, str. 249.