Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ЩЕЛОЧНЫХ ОЛОВОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

В. А. Смирнова, Г. В. Иллювиева, А. Л. Фурман

Одним из способов извлечения олова из отходов жести является растворение олова в щелочных растворах, содержащих метанитробензойную кислоту, с последующим электролизом [1].

Технологический раствор представляет собой сложную многокомпонентную систему. Помимо свободной щелочи и метанитробензойной кислоты он может содержать станнаты и станниты олова, а также различные продукты восстановления нитробензойной кислоты (азокси-, азо-, гидразо- и другие соединения). Неизбежно образование карбонатов за счет поглощения углекислого газа из воздуха.

Раствор направляется на электролиз с нерастворимыми анодами (листы жести), а отработанный электролит возвращается на растворение.

В электролите контролируется содержание щелочи, карбоната, олова (двух- и четырехвалентного). Метанитробензойная кислота, как правило, не определяется. В исходный раствор она загружается из расчета 25 *г/л*, а затем периодически добавляется небольшими порциями (0,05—0,15 *г/л* в сутки). Полная смена раствора производится 1—2 раза в год. В некоторых случаях (Ленинградский завод Вторцветмет) метанитробензойная кислота частично заменяется перекисью водорода.

Едкую щелочь и карбонат определяют путем титрования электролита кислотой в присутствии фенолфталеина и метилоранжа [2]. Этот метод справедлив для растворов, содержащих только карбонат и щелочь. Присутствие в растворе натриевых солей оловянных и органических кислот, несомненно, исказит результаты анализа.

Существующий метод определения метанитробензойной кислоты основан на способности двухвалентного олова восстанавливать нитросоединения в щелочной среде до гидразосоединений [3]. Однако одновременно могут восстанавливаться и азосоединения, присутствие которых в электролите возможно [4]. Таким образом, этим методом определяется лишь суммарное содержание нитробензойнокислого натрия и азосоединений. Итак, существующие методы контроля состава технологического раствора не дают правильной картины вещественного состава, без которой невозможно осознанное управление процессом.

Для изыскания метода снижения расхода дефицитной и дорогостоящей метанитробензойной кислоты необходимо раздельное определение основных составляющих раствора: свободной щелочи, карбонатов, метанитробензойной кислоты и продуктов ее восстановления. Предложенные нами методы были опробованы на технологическом растворе Ленинградского завода Вторцветмет.

Определение свободной щелочи. Свободную щелочь определяли методом высокочастотного кондуктометрического титрования. Преимуществом его является отсутствие непосредственного контакта между электродами и анализируемым раствором, что делает возможным анализ растворов, содержащих эмульсии и суспензии. Высокочастотная кондуктометрия позволяет раздельно определить содержание кислот или оснований и их солей [5].

Титрование производилось раствором соляной кислоты при использовании титрометра ТВ-6Л-1. Предварительно исследовалось взаимное влияние всех возможных компонентов системы на результаты титрования. Для этого снимались кривые титрования щелочного раствора, содержащего карбонат, станнат натрия, нитробензойнокислый натрий и их смеси. Чтобы согласовать полученные данные с данными визуального титрования, в раствор дополнительно вводились индикаторы фенолфталеин *ФФ* и метилоранж *МО*.

Как показывают кривые (рис. 1, *а*, *б*), станнат натрия оттитровывается в области перехода фенолфталеина, т. е. при pH≅8—10. Таким образом, при визуальном титровании в присутствии станната натрия результаты анализа свободной щелочи завышаются. Нитробензойнокислый натрий титруется в области перехода метилоранжа, что обусловливает завышение результатов определения карбоната и одновременно искажает результаты определения свободной щелочи.

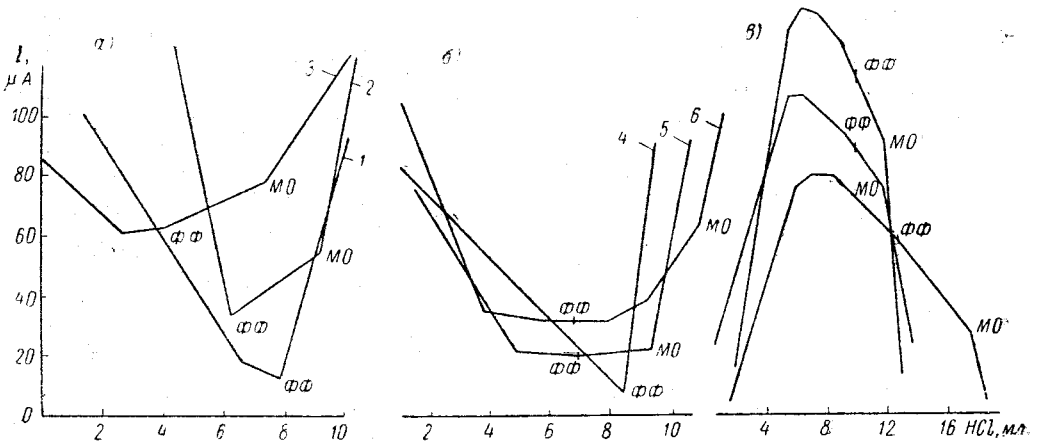


Рис. 1. Результаты высокочастотного титрования:

а, *б* — модельных растворов; *в* — отдельных проб заводских растворов; *1* — NaOH+олово; *2* — NaOH+метанитробензойнокислый натрий; *3* — NaOH+олово+метанитробензойнокислый натрий; *4* — NaOH; *5* — NaOH+Na_2CO_3; *6* — NaOH+Na_2CO_3+олово+метанитробензойнокислый натрий

Одновременное присутствие всех исследуемых веществ не мешает определению свободной щелочи (первый излом на кривой титрования), что позволяет рекомендовать данный метод для определения свободной щелочи в технологическом растворе. В качестве примера на рис. 1, *в* приведены кондуктометрические кривые некоторых проб заводского раствора.

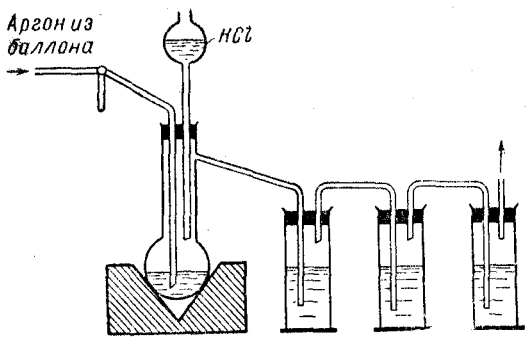


Рис. 2. Схема установки для определения содержания карбонатов

Определение карбонатов. Предлагаемый метод основан на способности карбоната разлагаться в кислой среде до CO_2 и выделении последнего из раствора при нагревании. Выделяющийся газ поглощается определенным количеством раствора $Ba(OH)_2$, избыток которого оттитровывается кислотой в присутствии фенолфталеина.

В колбу Вюрца емкостью 100 *мл* загружаются 5 *мл* исследуемого раствора, несколько капель метилоранжа, доливаются 30—40 *мл* воды. Пробка с капельной воронкой и трубкой для ввода газа плотно закрывает колбу (рис. 2). В поглотительные склянки пипеткой вносят 10 *мл* титрованного раствора $Ba(OH)_2$, разбавляют водой. В колбу Вюрца через капельную воронку доливают HCl (1 : 2) до окрашивания раствора в розовый цвет и нагревают в течение 5—10 *мин* на водяной бане. Затем подают ток аргона и продувают систему не менее 2 *ч*. Избыток $Ba(OH)_2$ оттитровывают раствором кислоты.

Определение метанитробензойной кислоты и продуктов ее восстановления. Все продукты восстановления метанитробензойной кислоты в щелочной среде, которыми могут быть азокси-, азо- и гидразосоединения, мало растворимы в воде и мо-

гут быть выделены из кислого раствора в виде соответствующих кислот. Растворимость метанитробензойной кислоты относительно велика: 0,31 *г* в 100 *г* воды [6].

Предлагаемый метод раздельного определения свободной метанитробензойной кислоты и продуктов ее восстановления при их совместном присутствии состоит в отделении продуктов восстановления из кислого раствора и последующем титровании метанитробензойной кислоты нитритом натрия после предварительного восстановления цинковой пылью.

В стакан емкостью 200 *мл* помещают 5—10 *мл* электролита, 100—150 *мл* воды и добавляют 20 *мл* HCl (1,19). Осадок отфильтровывают, промывают водой. К фильтрату добавляют еще 10—20 *мл* HCl (1,19) и 10 *г* цинковой пыли. Восстановление ведут в течение 1 *ч* при перемешивании, добавляя небольшими порциями цинковую пыль. Избыток цинка отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой. В фильтрате нитробензойная кислота титруется 0,1 н. или 0,01 н. раствором нитрита натрия. Индикатором служит иодкрахмальная бумага.

Метод проверен на растворах, содержащих известное количество метанитробензойной кислоты (м-НБК), в присутствии продуктов восстановления:

Взято м-НБК, *г*	0,0500	0,1000	0,2000
Найдено м-НБК, *г*	0,0493	0,1030	0,1900
Относительная ошибка, %	−1,4	+3,0	+5,0

Суммарное количество органических продуктов восстановления можно определить, отфильтровывая выпадающий при подкислении раствора осадок через взвешенный предварительно фильтр Шотта и высушивая его в вакууме при 100° С до постоянного веса.

Определение состава производственного раствора. Производственные растворы, отобранные в различное время, анализировались предложенными методами (см. таблицу).

Приведенные данные свидетельствуют об ошибочности существующих методов контроля щелочи и карбоната. Низкое содержание метанитробензойной кислоты свидетельствует о том, что основным окислителем в процессе являются продукты ее восстановления, количество которых практически поддерживается постоянным за счет регенерации их в процессе электролиза.

Результаты анализа производственных растворов

Дата отбора пробы	Заводские данные, *г/л*		Предлагаемый метод, *г/л*			
	NaOH*	Na_2CO_3	NaOH	Na_2CO_3	μ-НБК	Продукты восстановления
Июль						
21	30,0	34,5	26,0	9,5	2,5	15,3
22	30,0	34,5	24,6	11,8	5,0	14,4
23	—	—	—	—	1,9	14,8
Август						
11	30,0	—	18,5	—	—	—
12	23,2	51,4	15,0	25,0	—	—
15	23,6	—	19,8	—	2,1	18,2
18	33,2	58,5	25,5	27,6	—	—

* Титрование кислотой в присутствии хлористого бария.

Выводы

Общепринятые методы определения содержания метанитробензойной кислоты, свободной щелочи и карбонатов в щелочных растворах, получаемых при растворении олова в присутствии метанитробензойной кислоты, не дают представления об истинном содержании этих веществ.

Предложенными методами анализа определено содержание свободной щелочи, карбоната, метанитробензойной кислоты и продуктов ее восстановления в технологическом растворе и установлено, что основным окислителем в процессе растворения олова является не метанитробензойная кислота, а продукты ее частичного восстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прандецкая Е. А. Исследование процесса взаимодействия олова со щелочными растворами нитробензойнокислого натрия. Ж. прикл. химии, т. XXV, вып. 10, 1952.

2. Колодин С. М. Вторичное олово. Металлургиздат, 1963.

3. Лапин Н. Н., Слюсарев А. Т. Определение метанитробензойной кислоты в электролите при снятии олова с отходов. Зав. лаб., т. XXIII, № 12, 1957.

4. Прандецкая Е. А. О снятии олова с жести в щелочных растворах, содержащих нитрокислоты. Ж. прикл. химии, т. XXX, вып. 9, 1957.

5. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. ИЛ, 1957.

6. Справочник химика. Т. II. Изд-во Химия, 1964.