



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 202 002** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 25 B 1/22**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000124692/12, 02.10.2000

(24) Дата начала действия патента: 02.10.2000

(46) Дата публикации: 10.04.2003

(56) Ссылки: SU 990874 A, 23.01.1983. US 4372828 A, 08.02.1983. RU 2053201 C1, 27.01.1996. SU 542772 A, 15.01.1977. US 4891207 A, 02.01.1990.

(98) Адрес для переписки:
111024, Москва, ш. Энтузиастов, 23, ГУП
"ГосНИИОХТ"

(71) Заявитель:

Государственное унитарное предприятие
"Государственный научно-исследовательский
институт органической химии и технологии"

(72) Изобретатель: Баранов Ю.И.,
Сметанин А.В., Турыгин В.В., Томилов
А.П., Худенко А.В.

(73) Патентообладатель:

Государственное унитарное предприятие
"Государственный научно-исследовательский
институт органической химии и технологии"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЫШЬЯКОВОЙ КИСЛОТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ОКСИДА МЫШЬЯКА (III)

(57)

Изобретение относится к синтезу неорганических веществ, в частности к электрохимическому способу получения мышьяковой кислоты, находящей применение при получении арсенатов, мышьякорганических соединений и др. Мышьяковую кислоту получают путем электролиза водной суспензии оксида мышьяка (III). В качестве анолита используют водную суспензию 50-250 г/л оксида мышьяка (III), к которой добавлены ионы галогена в виде хлористого или бромистого водорода с концентрацией 0,5-3,0 моль/л, в качестве католита - раствор того же галогеноводорода. Анодом служит титан, покрытый смешанными оксидами рутения и титана, платина или

графит, катодом - любой электропроводящий материал, устойчивый к воздействию растворов галогеноводородных кислот. Процесс электролиза ведут в электролизере с катионообменной мембраной при анодной плотности тока 0,1 - 3,0 кА/м², температуре 10-50°C, с последующей отгонкой галогеноводорода. В качестве катода, устойчивого к воздействию растворов соляной и бромистоводородной кислот, используют титан, вольфрам или графит. Технический эффект - получение чистой мышьяковой кислоты с максимально возможными выходами по веществу и по току и с плотностью тока, обеспечивающей возможность реализации процесса в промышленном масштабе. 1 з.п.ф-лы, 1 ил.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 202 002** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 25 B 1/22**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000124692/12, 02.10.2000

(24) Effective date for property rights: 02.10.2000

(46) Date of publication: 10.04.2003

(98) Mail address:
111024, Moskva, sh. Ehntuziastov, 23, GUP
"GosNIIOKhT"

(71) Applicant:

Gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie
"Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij
institut organicheskoy khimii i tekhnologii"

(72) Inventor: Baranov Ju.I.,
Smetanin A.V., Turygin V.V., Tomilov
A.P., Khudenko A.V.

(73) Proprietor:

Gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie
"Gosudarstvennyj nauchno-issledovatel'skij
institut organicheskoy khimii i tekhnologii"

(54) PROCESS OF PRODUCTION OF ARSENIC ACID BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF AQUEOUS SUSPENSION OF ARSENIC OXIDE (III)

(57) Abstract:

FIELD: synthesis of inorganic substances, production of arsenate, arsenic-organic compounds. SUBSTANCE: arsenic acid is produced by way of electrolysis of aqueous suspension of arsenic oxide (III). Aqueous suspension of 50-250 g/l of arsenic oxide (III) is utilized in the capacity of anolyte, ions of halogen in the form of hydrogen chloride or hydrogen bromide with concentration 0.5-3.0 mole/l are added to it. Solution of same halogen halide is used as catholyte. Titanium coated with mixed oxides of ruthenium and titanium, platinum or graphite works as anode. Cathode is any

current-conducting material resistant to action of solutions of halogen halide acid. Electrolysis is conducted in electrolyzer with cation-exchange membrane with anode density of current from 0.1 to 3.0 kA/sq.m, at temperature between 10-50 °C with subsequent driving-off of halogen halide. Titanium, wolfram or graphite is employed in the capacity of cathode resistant to attack of solutions of hydrochloric and hydrobromic acids. EFFECT: production of pure arsenic acid with maximum possible output with current density securing realization of process on commercial scale. 1 cl, 1 dwg

Предлагаемое изобретение относится к синтезу неорганических веществ, к электрохимическому способу получения неорганических веществ, в частности мышьяковой кислоты. Мышьяковая кислота находит применение для синтеза арсенатов, мышьякорганических соединений и др.

Известны способы электрохимического окисления трехвалентного мышьяка до пятивалентного. Арсенаты щелочных металлов получают путем электролиза водных растворов карбонатов щелочных металлов в присутствии оксида мышьяка(III) [1]. С целью повышения выхода по току (до 95%) процесс электролиза осуществляют переменным током ($1 - 2 \text{ кА/м}^2$) в растворе щелочи с добавкой хлорида натрия и с использованием в качестве одного из электродов тантала или ниобия [2].

По известному способу электрохимического получения мышьяковой кислоты [3] суспензию оксида мышьяка(III) окисляют на аноде из диоксида свинца в анолите, содержащем 1% сульфата натрия и 1% серной кислоты, при плотности тока $0,3 \text{ кА/м}^2$. Катодитом служит 20%-ный раствор щелочи. В результате электролиза получают раствор мышьяковой кислоты с концентрацией более 40%. Продукт содержит трудноудаляемые примеси сульфатионов и ионов натрия.

Прототипом данного изобретения является авторское свидетельство [4], согласно которому окисление оксида мышьяка(III) ведется в анодной камере электролизера с керамической диафрагмой и в качестве электролита используется мышьяковая кислота с концентрацией 0,4-1,0%.

Недостатком прототипа, исключающим применение получаемого продукта для синтеза высокочистых веществ, является наличие в выделяемой мышьяковой кислоте примеси трехвалентного мышьяка (до 0,2%). Препятствием для использования в промышленности являются низкий выход по току (45-48%), малая интенсивность процесса (невысокая плотность тока - $0,6 \text{ кА/м}^2$) и высокое напряжение при электролизе (20-23 В), а также образование на катоде заметного количества элементного мышьяка и высокотоксичного мышьяковистого водорода.

Целью предлагаемого изобретения является получение чистой мышьяковой кислоты с максимально возможными выходами по веществу и по току и с плотностью тока, обеспечивающей возможность реализации процесса в промышленном масштабе.

Сущность способа заключается в использовании в качестве анолита водной суспензии 50-250 г/л оксида мышьяка(III), к которой добавлены ионы галогена в виде хлористого или бромистого водорода с концентрацией 0,5-3,0 моль/л, в качестве катодита - раствор того же галогеноводорода, причем анодом служит титан, покрытый смешанными оксидами рутения и титана (ОРТА), платина или графит, а катодом - любой электропроводящий материал, устойчивый к воздействию растворов соляной и бромистоводородной кислот, например титан, вольфрам, графит; процесс электролиза можно вести при анодной плотности тока от 0,1 до $3,0 \text{ кА/м}^2$,

температуре $10 \div 50^\circ\text{C}$ в электролизере с катионообменной мембраной.

Предлагается (см. чертеж) технологическая схема периодического процесса получения чистой мышьяковой кислоты (или оксида мышьяка(V)).

Технология процесса состоит в следующем. Для приготовления анолита используют катодит от предыдущего цикла. К нему добавляют до необходимой концентрации соляную кислоту, получаемую на стадии выпаривания анолита. Катодит готовят из той же соляной кислоты, разбавляемой дистиллированной водой. Объем катодита подбирают таким образом, чтобы после его увеличения в ходе электролиза за счет электропереноса воды из анолита и добавления соляной кислоты он соответствовал объему анолита.

Оксид мышьяка(III) загружают непосредственно в анодный контур, в котором при перемешивании раствора он образует суспензию. Во время электролиза катодные газы подвергают пиролизу в кварцевой трубке для предотвращения попадания в атмосферу следовых количеств мышьяковистого водорода. По окончании электролиза катодит поступает на стадию приготовления нового анолита, а анолит - на выпаривание досуха. Твердый остаток при необходимости получения оксида мышьяка(V) прокаливают до постоянной массы. Для получения мышьяковой кислоты остаток от выпаривания растворяют при нагревании и кристаллизуют при охлаждении.

Образующийся при разложении мышьяковистого водорода элементный мышьяк по мере накопления выгружают и конвертируют в целевой продукт путем добавления к загружаемому оксиду мышьяка(III). При высоких требованиях к чистоте получаемой мышьяковой кислоты необходима периодическая замена маточного раствора.

Сведений о технологической проработке процесса получения электрохимическим методом мышьяковой кислоты не имеется. Таким образом, заявляемый способ соответствует критерию "новизна".

Сопоставительный анализ заявляемого решения с прототипом показывает, что предлагаемый способ отличается от известного применением в качестве катодита и анолита растворов галогеноводородных кислот и использованием катионообменной мембраны, что существенно снижает образование мышьяковистого водорода. Это позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого способа критерию изобретения "существенные отличия".

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В катодный контур фильтр-пресса электролизера, снабженного ОРТА, титановым катодом и катионообменной мембраной типа МФ-4СК, заливают 60 мл 0,5 М раствора хлористого водорода. В анодный контур загружают 80 мл 3,0 М раствора хлористого водорода и при включенном циркуляционном насосе 15 г оксида мышьяка(III). Электролиз ведут током 6 А (плотность тока 2 кА/м^2) в течение 1 часа 25 минут при температуре $20 \div 25^\circ\text{C}$ и напряжении $6,0 \div 6,5 \text{ В}$. Признаком окончания процесса окисления служит начало

выделения газообразного хлора. В катодите найдено 0,0009 моль мышьяковой кислоты, что составляет 0,6% от исходного оксида. Выход арсина по веществу составляет 0,4%. Элементарного мышьяка практически не обнаружено. Анолит вместе с водой от однократной промывки анодного контура выпаривают до сухого остатка и прокаливают при 200÷250°C. Получают 18,23 г продукта, содержащего 92,74% оксида мышьяка(V). При растворении продукта в горячей воде образуется раствор мышьяковой кислоты. Выход по веществу - 97,0%, по току - 93%.

Пример 2. В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с вольфрамовым катодом, платиновым анодом и катионообменной мембраной типа "нафлон" проводят аналогичный опыт. Выход мышьяковой кислоты по веществу составляет 98,1%, по току - 94%.

Пример 3. В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с графитовым анодом загружают в анодный контур 4 г оксида мышьяка(III) и проводят аналогичный опыт при плотности тока 0,1 кА/м² продолжительностью 7 часов 16 минут. Выход мышьяковой кислоты по веществу составляет 98,4%, по току - 98%.

Пример 4. В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с платиновым анодом и катионообменной мембраной типа "нафлон" проводят аналогичный опыт при плотности тока 3 кА/м² продолжительностью 1 час 4 минуты. Выход мышьяковой кислоты по веществу составляет 97,3%, по току - 83%.

Пример 5. В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с катионообменной мембраной типа "нафлон" и концентрацией хлористого водорода в анодном контуре 0,5 М проводят аналогичный опыт. Перенос мышьяка в катодит составляет 2,3% от исходного оксида (из этого количества арсин - 0,3%). Выход мышьяковой кислоты по веществу составляет 96,9%, по току - 89%.

Пример 6. В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с катионообменной мембраной типа "нафлон" и концентрацией хлористого водорода в анодном контуре 0,5 М проводят аналогичный опыт при температуре 45÷50°C. Выход мышьяковой кислоты по веществу составляет 96,5%, по току - 87%.

Пример 7. Иллюстрирует возможность получения концентрированной мышьяковой кислоты путем периодического добавления оксида мышьяка(III).

В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с платиновым анодом, вольфрамовым катодом при концентрации хлористого водорода в анодном контуре 0,5 М и загрузке оксида мышьяка(III) 50 г (в три приема порциями 20, 20 и 10 г) проводят аналогичный опыт продолжительностью 5

часов 20 минут при температуре 30÷40°C. Перенос мышьяка в катодит составляет 3,7% от исходного оксида (из этого количества арсин - 2,2%). Конечная концентрация мышьяковой кислоты в анолите достигает 5,0 М. Выход по веществу - 95,8%, по току - 81%.

Пример 8. В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с платиновым анодом при содержании в анодном контуре 0,5 М бромистого водорода проводят аналогичный опыт при плотности тока 0,7 кА/м² продолжительностью 4 часа 33 минут. Выход мышьяковой кислоты по веществу составляет 94,2%, по току - 80%.

Пример 9. В условиях, описанных в примере 1, в электролизере с графитовым анодом при содержании в анодном контуре 1,0 М хлористого водорода и 0,1 М бромистого водорода проводят аналогичный опыт при плотности тока 1,0 кА/м² и температуре 30-40 °C продолжительностью 3 часа 8 минут. Выход мышьяковой кислоты по веществу составляет 95,0%, по току - 82%.

Таким образом, приведенные данные показывают, что получение мышьяковой кислоты или оксида мышьяка(V) описанным методом осуществляется с высокими выходами по веществу и по току в широком диапазоне условий эксперимента.

Источники информации

1. Авторское свидетельство СССР 542772, кл. С 25 В 1/14, С 01 В 27/02, опубл. 24.02.77.

2. Авторское свидетельство СССР 223068, кл. 12h, 1; 12i, 27/00 (В 01 k, С 01 b), опубл. 13.11.68.

3. Патент Японии 9174, опубл. 14.07.60.

4. Авторское свидетельство СССР 990874, кл. С 25 В 1/22, опубл. 23.01.83.

Формула изобретения:

1. Способ получения мышьяковой кислоты электрохимическим окислением водной суспензии оксида мышьяка (III), отличающийся тем, что в качестве анолита используют водную суспензию 50-250 г/л оксида мышьяка (III), к которой добавлены ионы галогена в виде хлористого или бромистого водорода с концентрацией 0,5-3,0 моль/л, в качестве католита - раствор того же галогеноводорода, причем анодом служит титан, покрытый смешанными оксидами рутения и титана (ОРТА), платина или графит, а катодом - любой электропроводящий материал, устойчивый к воздействию растворов галогеноводородных кислот, процесс электролиза ведут в электролизере с катионообменной мембраной при анодной плотности тока 0,1-3,0 кА/м², температуре 10-50°C, с последующей отгонкой галогеноводорода.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катода, устойчивого к воздействию растворов соляной и бромистоводородной кислот, используют титан, вольфрам или графит.

