

А.Б.Сиязова, Ш.С.Сейтжанова, Х.Б.Омаров, З.Б.Әбсәт,
С.К.Алдабергенова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті
(E-mail: aseka5577@mail.ru)*

298,15 К және 101,3 кПа қысым жағдайында Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O жүйесінің Eh–pH координатасындағы термодинамикалық сараптамасы

Алғаш рет Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O жүйесінің 298,15 К және 101,3 кПа қысым жағдайындағы Eh–pH диаграммасы есептелді және тұрғызылды. Бұл диаграмма көмегімен күрделі өнімнің тотығу ретін, қатты, сұйық фаза мен басқа да әр түрлі қосылыстың тұрақтылық аймағы мен тепе-теңдік қатынасын және де үрдістің ықтималды бағытын жоғары дәлділікпен анықтап, Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O жүйесіндегі тотығу – тотықсыздану үрдісінің тиімді жағдайларын болжауға болады.

Кілт сөздер: мыс электролиті, кальций арсенаты, Eh–pH диаграммасы, метаарсенат, мышьяк, Пурбэ диаграммасы.

Мыс электролизі үрдісі кезінде электролитте мышьяқтың жиналуы катодты қалдықтардың лас тануы мен қайта өңдеуіне, электролит көлемінің ұлғаюына әкеп соғады. Осы мақсатта электролитте бес валентті күйде және қажетсіз қоспа түрінде болатын мышьяк (күшәла) құрамының өсуін тежеу қазіргі таңда өзекті мәселеге айналып отыр.

Элементарлы мышьяқты бес валентті күйге дейін тотықтыру механизмі бірнеше сатыдан тұрады. Бұл үрдісте As (III) тотығуы ауада оттегі қатысында жүреді, бірақ бір валентті мыс иондарымен As (III) түйіскен тотықсыздану мүмкіндігін жоққа шығармайды.

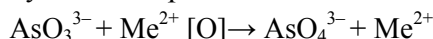
Элементарлы мышьяқтың анодты тотығу үрдісінің жүйелік кезеңіне ұсынылған қосымша мәліметтер алу үшін, жүйеде As (III) химиялық тотығуы зерттелді: As (III)–MeSO₄–H₂O, As (III)–H₂SO₄–MeSO₄–H₂O, мұндағы Me — Cu, Ni, Co, Mn, Zn. Авторлармен [1] бірнеше параметрлерді, мысалы, үрдістің жүру ұзақтығы мен температураны түрлендірумен тәжірибелер жүргізілді. Ерітіндіге ауаны үрлеу кезінде адсорбирлеуші беттің (Pt-тілімшесі) болған немесе болмаған жағдайында As (III) тотығуы зерттелді.

Барлық тәжірибелерде зерттелетін жүйеде оның кейбір санының бірден төмендеуіне әкелетін, As (III) «ретсіз» тотығуы байқалды. «Ретсіз» тотығатын мышьяқтың саны ауыспалы металдар иондарының қатысында жоғарылайды. Бұл құбылыс үш валентті мышьяк ерітіндісіне күкірт қышқылын қосқан кезде байқалады.



Үрдістің жалғасуы мен температура «ретсіз» тотығу үрдісінде айтарлықтай рөл атқармайды.

As (III)-нің As (V)-ге дейін тотығуы ең алдымен ерітіндіде еріген оттегінің болуымен және оның жылдамдығының өте төмендігімен түсіндіріледі. As (III)-нің тотығу дәрежесінің едәуір жоғарылауы оттегіні байланыстыруға және белсендіруге қабілетті кейбір ауыспалы металдардың иондарын (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) ерітіндіге қосу кезінде мүмкін бола алады.



As (III)-нің As (V)-ге дейін тотығу дәрежесінің жоғары мәніне зерттелетін жүйеде адсорбциялық беттің (Pt-тілімшесінің) болған жағдайында 60°C температурада жетуге болады. Сонымен, 3 сағаттың ішінде тотығу дәрежесі 55–60 %-ға, ал «ретсіз» тотығу эффектісі 30–35 %-ды құрайды.

Авторлардың алған мәліметтері [1] көрсеткендей, зерттелген жүйеде мышьяқтың валенттік күйіне бірқатар факторлар әсер етеді, мысалы, еріген оттегі мен ауыспалы металл иондарының (Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺) болуы, температураның жоғарылауы As (III)-нің As (V)-ге ауысу жылдамдығын анықтайды.

Бұл үрдісте мышьяқтың бес валентті күйіне ауысуы үшін қолайлы жағдайлар бар: ауыспалы металдардың болуы (мыс, никель), әрдайым жүретін үрдісте мыстың еруі (оттегінің металл иондарымен белсендірілуі олардың еруі кезінде жүреді), еріген оттегінің болуы (калпына түсіретін былаулардың есебінен).

Термодинамикалық сілтемелер үрдістің ықтималды бағытын, күрделі өнімнің тотығу ретін, катты және сұйық фаза мен басқа да әр түрлі қосылыстың тұрақтылық аймағы мен тепе-теңдік қатынасын анықтауға көмектесетіні белгілі. $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесіндегі барлық осы сілтемелерді Еh–рН диаграммасы арқылы бағалай аламыз. Диаграмма негізінде тотығу-тотықсыздану үрдісін жүргізудің тиімді жағдайларын көруге мүмкіндік аламыз. Тотығу-тотықсыздану потенциалы (Еh) мен ортаның рН көрсеткіші мышьяқты фазаның түзілуі үшін маңызды факторлардың бірі болып табылады. Ұқсас диаграмманы алғаш рет Пурбэ темір, мыс пен хром үшін есептеп, тұрғызған.

Еh–рН диаграммасын (Пурбэ диаграммасы) металл мен тотықтардың сулы ерітіндіде болу қасиетін зерттеу үшін қолданады. Пурбэ диаграммасы сол жүйенің тұрақтылығын және ондағы қандай да бір реакцияның (немесе бағытталған синтездің) жүру мүмкіндігін шешуге көмектеседі.

Негізі кальций арсенаттарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеудің теориялық қана емес, практикалық та маңызы зор, себебі мышьяк металлургиялық циклдан түсті металдар өндірісі қатысында шығарылады, сонымен қатар ағынды суларды мышьяктан тазалау суда ерімейтін кальций арсенаты түрінде залалсыздандырылады.

Кейбір арсенаттардың термиялық тұрақтылығын зерттеуге көптеген жұмыстар арналған [2, 3]. Зерттеу нәтижелері бойынша $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 1455 °С конгруэнтті түрде балқиды, ал $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ 800 °С бастап ыдырайтыны анықталды. $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$ термиялық диссоциациясы 1190 °С температурада жүреді. $\text{Ca}(\text{AsO}_3)_2$ метаарсенат 500–600 °С температурада ыдырайды, ал 900 °С температурада $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$, мышьяк (III) тотығы мен оттегі түзеді.

Суда еритін барлық арсенат иондары (арсенат, гидроарсенат, арсенит, гидроарсенит, бос күйіндегі мышьяк): H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-} көрсетілген $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Еh–рН диаграммасы күшті қышқылдық ортада, яғни, мысты күкірт қышқылды электролитте мышьяк H_3AsO_4 түрде бес валентті күйде болатынын көрсетеді.

$\text{As}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ жүйесінің 25 °С мен жалпы қысымның 101,3 кПа жағдайындағы Еh–рН диаграммасы бірнеше ғалымдармен зерттеліп тұрғызылған болатын. Аталған диаграмманы тұрғызу үшін, алынған мәліметтерге сүйене отырып, сутегі ионының концентрациясына тәуелді ортомышьяқты қышқылдың барлық күйінің мөлшері анықталды. Тотықтырғыш ортада рН = 0–2,19 аралығында негізгі мышьяқтың күйі — H_3AsO_4 молекулалары ұсақ құрамдарға бөлініп ыдырамаған, рН = 2,19–6,79 аралығында H_2AsO_4^- рН = 6,79–11,51 мәнінде HAsO_4^{2-} -ионы үстем болады. рН = 11,51 жоғары болғанда AsO_4^{3-} анионы үстем болады [4].

Тәжірибелік бөлім

Төмендегі суретте 25 °С және жалпы қысымның 101,3 кПа жағдайында $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Еh–рН диаграммасы көрсетілген. Диаграмманы тұрғызу барысында алғаш рет кальцийдің мышьякпен қосылыстарының Гиббс энергиясы, сонымен қатар диаграмманы тұрғызудың негізі болып табылатын тотығу-тотықсыздану потенциалы есептелінді.

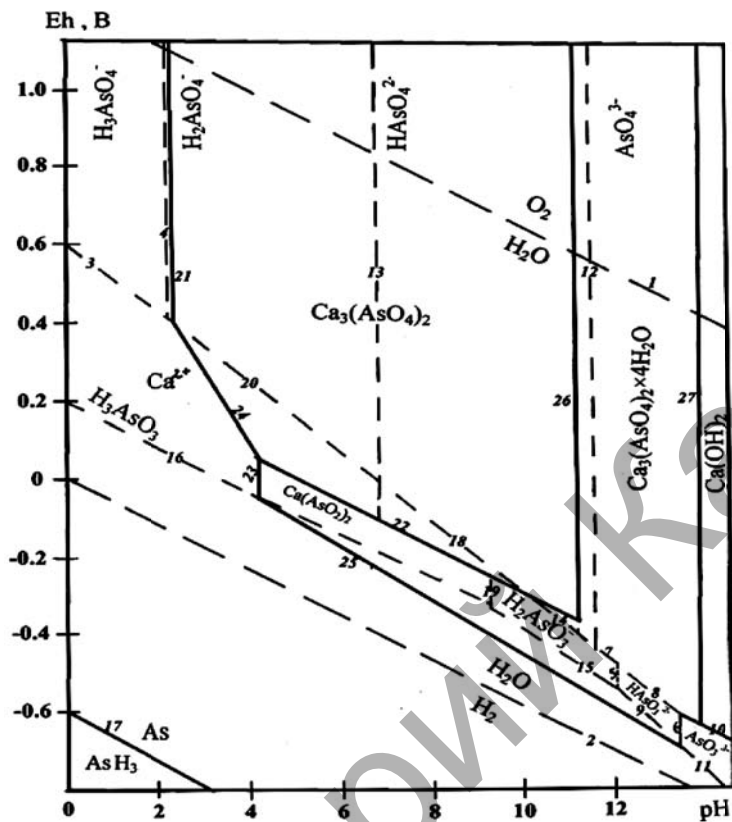
Диаграммада (сур. қара) 1, 2-сызықтар су тұрақтылығының жоғарғы және төменгі аймағын көрсетеді. 1-сызықтан жоғары орналасқан аймақ тотықтырғыш ортаға, ал 2-сызықтан төмен орналасқан аймақ тотықсыздандырғыш ортаға сәйкес келеді. Диаграмма тұрғызу үшін алынған мәліметтер төмендегі кестеде берілген және диаграммадағы сызықтардың нөмірі кестеде көрсетілген теңдеулерге сәйкес келеді.

Қышқыл тотықсызданған ортада құрамында мышьяк бар тұрақты компонентті молекулалары ұсақ құрамдарға бөлініп ыдырамаған H_3AsO_3 — мышьяқтылау қышқылы болып табылады, ол рН ортасы жоғары болғанда 7–9 теңдеуіне сәйкес H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} және AsO_3^{3-} ауысады. Тотығу-тотықсыздану потенциалының мәндерінің өзгеруі кезінде H_3AsO_3 тотығуы H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- немесе HAsO_4^{2-} иондарының түзілуіне; ал H_2AsO_3^- ионы HAsO_4^{2-} мен AsO_4^{3-} және тағы басқасына дейін тотығу мүмкін.

Кристалды мышьяқтың белсенділігі бірге тең болғандықтан, әрбір 9, 11, 15, 16, сонымен қатар 17 теңдеуге бір сызық сәйкес келеді, ол қарастырылып отырған еріген компоненттің белсенділігі (10^{-1}) мәніне тең болатын кездегі қатынасты сипаттайды. Осылайша, аталған бес сызық кристалды мышьяқтың аймағын анықтайды.

Сонымен қатар жоғарыда көрсетілген жұмыстың мәліметтері тотығу-тотықсыздану потенциалы (Еh) мен сулы ерітіндінің рН көрсеткіші көмегімен мышьяқты қосылыстардың ерігіштігін және табиғатта таралуын анықтауға болатындығын көрсетеді. Мышьяк кендер мен әр түрлі концентраттарда кездескендіктен, кальций арсенаты үшін алынған термодинамикалық мәліметтері мен 25 °С мен жал-

пы қысымның 101,3 кПа жағдайында тұрғызылған $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Eh–рН диаграммасы мышьяқты бөліп алумен байланысты технологиялық үрдісті физика-химиялық жобалау үшін қажет болып табылады.



Сурет. $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесінің Eh–рН диаграммасы

Кесте

25 °C температурадағы $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ жүйесіндегі әрекеттесулердің теңдеулері

№	Химиялық реакция	Электродтық реакция
1	2	3
1	$\text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{O}_{2(r)} + 4\text{H}^+_{(c)} + 4\text{e}^-$	$E = 1,23 - 0,059\text{pH}$
2	$\text{H}_{2(r)} = 2\text{H}^+_{(c)} + 2\text{e}^-$	$E = -0,059\text{pH}$
3	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(c)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{H}_3\text{AsO}_{4(c)} + 2\text{H}^+_{(c)} + 2\text{e}^-$	$E = 0,586 + 0,029 \lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] - 0,029 \lg[\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,059\text{pH}$
4	$\text{H}_3\text{AsO}_{4(c)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(c)} + \text{H}^+_{(c)}$	$\lg K_p = \lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - \lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] - \text{pH}; \text{pH} = 2,19$
5	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(c)} = \text{HAsO}_3^{2-}_{(c)} + \text{H}^+_{(c)}$	$\lg K_p = \lg[\text{HAsO}_3^{2-}] - \lg[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] - \text{pH}; \text{pH} = 12,10$
6	$\text{HAsO}_3^{2-}_{(c)} = \text{H}^+_{(c)} + \text{AsO}_3^{3-}_{(c)}$	$\lg K_p = \lg[\text{AsO}_3^{3-}] - \lg[\text{HAsO}_3^{2-}] - \text{pH}; \text{pH} = 13,41$
7	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(c)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_4^{3-}_{(c)} + 4\text{H}^+_{(c)} + 2\text{e}^-$	$E = 0,925 - 0,029 \lg[\text{H}_2\text{AsO}_3^-] + 0,029 \lg[\text{AsO}_4^{3-}] - 0,118\text{pH}$
8	$\text{HAsO}_3^{2-}_{(c)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_4^{3-}_{(c)} + 3\text{H}^+_{(c)} + 2\text{e}^-$	$E = 0,567 - 0,029 \lg[\text{HAsO}_3^{2-}] + 0,029 \lg[\text{AsO}_4^{3-}] - 0,088\text{pH}$
9	$\text{As}_{(k)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{HAsO}_3^{2-}_{(c)} + 5\text{H}^+_{(c)} + 3\text{e}^-$	$E = 0,647 + 0,019 \lg[\text{HAsO}_3^{2-}] - 0,098\text{pH}$
10	$\text{AsO}_3^{3-}_{(c)} + \text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_4^{3-}_{(c)} + 2\text{H}^+_{(c)} + 2\text{e}^-$	$E = 0,170 + 0,029 \lg[\text{AsO}_4^{3-}] - 0,029 \lg[\text{AsO}_3^{3-}] - 0,059\text{pH}$
11	$\text{As}_{(k)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(c)} = \text{AsO}_3^{3-}_{(c)} + 6\text{H}^+_{(c)} + 3\text{e}^-$	$E = 0,912 + 0,0196 \lg[\text{AsO}_3^{3-}] - 0,118\text{pH}$
12	$\text{HAsO}_4^{2-}_{(c)} = \text{H}^+_{(c)} + \text{AsO}_4^{3-}_{(c)}$	$\lg K_p = \lg[\text{AsO}_4^{3-}] - \lg[\text{HAsO}_4^{2-}] - \text{pH}; \text{pH} = 11,51$
13	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(c)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(c)} + \text{H}^+_{(c)}$	$\lg K_p = \lg[\text{HAsO}_4^{2-}] - \lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - \text{pH}; \text{pH} = 6,79$

1	2	3
14	$H_2AsO_3^-(c) + H_2O(c) = HAsO_4^{2-}(c) + 3H^+(c) + 2\bar{e}$	$E = 0,585 + 0,029 \lg[HAsO_4^{2-}] - 0,029 \lg[H_2AsO_3^-] - 0,088pH$
15	$As_{(к)} + 3H_2O(c) = H_2AsO_3^-(c) + 4H^+(c) + 3\bar{e}$	$E = 0,4085 + 0,0196 \lg[H_2AsO_3^-] - 0,078pH$
16	$As_{(к)} + 3H_2O(c) = H_3AsO_3(c) + 3H^+(c) + 3\bar{e}$	$E = 0,226 + 0,0196 \lg[H_3AsO_3] - 0,059pH$
17	$AsH_3(r) = As_{(к)} + 3H^+ + 3\bar{e}$	$E = -0,6268 - 0,059pH$
18	$H_3AsO_3(c) + H_2O(c) = HAsO_4^{2-}(c) + 4H^+(c) + 2\bar{e}$	$E = 0,858 + 0,029 \lg[HAsO_4^{2-}] - 0,029 \lg[H_3AsO_3] - 0,118pH$
19	$H_3AsO_3(c) = H_2AsO_3^-(c) + H^+(c)$	$\lg K_p = \lg[H_2AsO_3^-] - \lg[H_3AsO_3] - pH; pH = 9,24$
20	$H_3AsO_4(c) = H_2AsO_4^-(c) + H^+(c)$	$\lg K_p = \lg[H_2AsO_4^-] - \lg[H_3AsO_4] - pH; pH = 2,19$
21	$3Ca^{2+} + 2H_3AsO_4 = Ca_3(AsO_4)_2 + 6H^+$	$\lg K_p = -3 \lg[Ca^{2+}] - 2 \lg[H_3AsO_4] - 6pH; pH = 2,37$
22	$3Ca(AsO_2)_2 + 8H_2O = Ca_3(AsO_4)_2 + 4H_3AsO_3 + 4H^+ + 4\bar{e}$	$E = 0,3354 - 0,059pH$
23	$Ca^{2+} + 2H_3AsO_3 = Ca(AsO_2)_2 + 2H_2O + 2H^+$	$\lg K_p = -\lg[Ca^{2+}] - 2 \lg[H_3AsO_3] - 2pH; pH = 4,26$
24	$3Ca^{2+} + 2H_3AsO_3 + 2H_2O = Ca_3(AsO_4)_2 + 10H^+ + 4\bar{e}$	$E = 0,97975 - 0,1475pH$
25	$Ca^{2+} + 2As + 4H_2O = Ca(AsO_2)_2 + 8H^+ + 6\bar{e}$	$E = 0,34983 - 0,07867pH$
26	$Ca_3(AsO_4)_2 + Ca^{2+} + 6H_2O = Ca_3(AsO_4)_2 \times 4H_2O + Ca(OH)_2 + 2H^+$	$\lg K_p = -\lg[Ca^{2+}] - 2pH; pH = 11,20$
27	$Ca_3(AsO_4)_2 \times 4H_2O + 2H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2AsO_4^{3-} + 6H^+$	$\lg K_p = 2 \lg[AsO_4^{3-}] - 6pH; pH = 14,20$

Осындай диаграмманы басқа элементтер үшін де тұрғызуға болады. Себебі оны қолдана отырып, сулы ерітіндіден әр түрлі аз еритін қосылысы түрінде бөліп алу мен бөліп алу жағдайларын және тұрақтылығын анықтауға болады.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Омаров Х.Б., Жарменов А.А. Исследование процесса перехода As (III) в As (V) в сернокислых растворах, содержащих ионы некоторых переходных металлов // Комплексное исследование минерального сырья. — 1999. — № 2. — С. 60–64.
- 2 Касенов Б.К., Мустафин Е.С. Фазовые равновесия, термохимия и термодинамические свойства арсенатов щелочноземельных металлов: Монография. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2010. — С. 14–17.
- 3 Касенов Б.К., Ашляева И.В., Бейлина А.З. Фазовые равновесия в системе CaO–As₂O₅ // Доклады АН СССР. — 1990. — Т. 314, № 2. — С. 452–455.
- 4 Копылов Н.И. Проблемы мышьякосодержащих отвалов. — Новосибирск: Акад. изд-во «Гео», 2012. — 15 с.

А.Б.Сиязова, Ш.С.Сейтжанова, Х.Б.Омаров, З.Б.Абсат,
С.К.Алдабергенова, Н.Ж.Рахимжанова, А.Б.Каримова

Термодинамический анализ системы Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O в координатах Eh–pH при 298,15 К и 101,3 кПа

В статье впервые была рассчитана и построена Eh–pH диаграмма системы Ca(AsO₂)₂ – Ca₃(AsO₄)₂ – H₂O при 298,15 К и 101,3 кПа. С помощью данной диаграммы можно с высокой точностью определить вероятную направленность процесса, порядок окисления сложных продуктов, области устойчивости и равновесные соотношения твердых, жидких фаз и других различных соединений, также предсказать наиболее благоприятные условия проведения окислительно-восстановительных процессов в названной выше системе.

A.B.Siyazova, Sh.S.Seitzhanova, Kh.B.Omarov, Z.B.Absat,
S.K.Aldabergenova, N.Zh.Rakhimzhanova, A.B.Karimova

**Thermodynamic analysis of the system $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$
in coordinates Eh–pH at 298,15 K and 101,3 kPa**

For the first time there was calculated and plotted Eh–pH diagram of the system $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 298,15 K and 101,3 kPa. A probable orientation of process, the order of oxidation of complex products, areas of stability and equilibrium correlation of solid, liquid phases and other various compounds are possible to determine with high accuracy by means of this diagram. It is also possible to predict optimum conditions of carrying out oxidation-reduction processes in the system $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

References

- 1 Omarov Kh.B., Zharmenov A.A. *A comprehensive study of mineral raw material*, 1999, 2, p. 60–64.
- 2 Kasenov B.K., Mustafin Ye.S. *Phase equilibria, thermochemistry and thermodynamic properties of alkaline-earth metal arsenates*, Karaganda: KarSU Publ., 2010, p. 14–17.
- 3 Kasenov B.K., Achlyeva I.B., Beilina A.Z. *Reports of the Academy of Sciences of the USSR*, 1990, 314, 2, p. 452–455.
- 4 Kopylov N.I. *Problems of arsenic containing dumps*, Novosibirsk: Academic Publ. House «Geo», 2012, 15 p.