

МРНТИ 31.15.25

<https://doi.org/10.58805/kazutb.v.3.16-26>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ Mn, As-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИАГРАММ E-pH И ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Х.Б.Омаров¹, З.Б.Абсат², С.К.Алдабергенова², И.К.Кулумбетова²

¹Казахский университет технологии и бизнеса, г. Астана, Казахстан,

²Карагандинский университет им. Е.А.Букетова, г. Караганда, Казахстан,
homarov1963@mail.ru

Аннотация. Утилизация мышьяка и использование содержащих его отходов остается на сегодняшний день острой проблемой. Вывод мышьяка в различных формах из производственного оборота металлургических предприятий не решает экологической задачи, близлежащие к предприятиям территории подвергнуты постепенному загрязнению и отравлению мышьяксодержащими соединениями, в результате их постепенного растворения и накопления в почве и грунтовых водах.

Исследования ученых показали эффективность использования соединений марганца для вывода мышьяка из серноокислых растворов медного производства. Поскольку марганец и его соединения представляют относительно ценное сырье, то захоронение марганец-, мышьяксодержащих отходов видится нецелесообразным. В статье впервые проведен термодинамический анализ поведения мышьяка и марганца на основе диаграмм потенциал-pH и парциальных давлений. Исследованы протекание химических реакций в марганец и мышьяксодержащих системах, направления реакций и устойчивости составляющих их фаз, термодинамика возможного поведения участвующих компонентов, их соединений, области их устойчивости, химическая природа продуктов окисления, восстановления.

Определены области существования арсената марганца, рассмотрены химические и электродные реакции получения арсената марганца из соединений марганца и мышьяка. Результаты работы подтверждают возможность использования соединений марганца для вывода мышьяка из растворов в виде малорастворимого арсената марганца, который можно выделить в виде продукта.

Ключевые слова: термодинамические системы, диаграммы, соединения мышьяка, соединения марганца, арсенат марганца.

E-pH МЕН ПАРЦИАЛДЫ ҚЫСЫМДАР ДИАГРАММАЛАРЫ НЕГІЗІНДЕ Mn, As– ҚҰРАМДЫ ЖҮЙЕЛЕРДІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТАЛДАУЫ

Х.Б.Омаров¹, З.Б.Әбсат², С.Қ.Алдабергенова², И.Қ.Кулумбетова²

¹ Қазақ технология және бизнес университеті, Астана қ., Қазақстан ²

Е.А.Бөкетов атындағы, Қарағанды университеті, Қарағанды қ., Қазақстан,
homarov1963@mail.ru

Андапта. Мышьяқты кәдеге жарату және оның құрамындағы қалдықтарды пайдалану бүгінгі күннің өзекті мәселесі болып қала береді. Металлургиялық кәсіпорындардың өндіріс

айналымынан әртүрлі формадағы мышьяқты алып тастау экологиялық мәселені шешпейді, кәсіпорындарға іргелес аумақтар біртіндеп еріген және жинақталуы нәтижесінде құрамында мышьяк бар қосылыстармен біртіндеп ластануға және улануға ұшырайды. Ғалымдардың зерттеулері мыс өндірісінің күкірт қышқылы ерітінділерінен мышьяқты жою үшін марганец қосылыстарын қолданудың тиімділігін көрсетті. Марганец және оның қосылыстары салыстырмалы түрде құнды шикізат болғандықтан, құрамында марганец, мышьяк бар қалдықтарды көму мақсатқа сай емес. Мақалада алғаш рет потенциал-рН диаграммалары мен парциалды қысымдар негізінде марганец пен мышьяк әрекетінің термодинамикалық талдауы жүргізілді. Құрамында марганец және мышьяк бар жүйелердегі химиялық реакциялардың жүруі, реакциялардың бағыттары және олардың құрамдас фазаларының тұрақтылығы, қатысатын компоненттердің, және қосылыстарының мүмкүнді күйінің термодинамикасы, олардың тұрақтылық аймақтары, тотығу және тотықсыздану процестері өнімдердің химиялық табиғаты зерттелді.

Марганец арсенатының бар болу аймақтары анықталды, марганец және мышьяк қосылыстарынан марганец арсенатын алудың химиялық және электродтық реакциялары қарастырылды. Жұмыс нәтижелері аздап еритін марганец арсенаты түріндегі ерітінділерден мышьяқты алу үшін марганец қосылыстарын қолдану мүмкіндігін растайды, оны өнім ретінде бөліп алуға болады.

Түйінді сөздер: термодинамикалық жүйелер, диаграммалар, мышьяк қосылыстары, марганец қосылыстары, марганец арсенаты.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF Mn, As-CONTAINING SYSTEMS BASED ON E-pH DIAGRAMS AND PARTIAL PRESSURES

Kh.B.Omarov¹, Z.B.Absat², S.K.Aldabergenova², I.K.Kulumbetova²

¹Kazakh University of Technology and Business, st., Astana, Kazakhstan

²Karaganda University named after E.A.Buketova, Karaganda, Kazakhstan,
homarov1963@mail.ru

Abstract. The disposal of arsenic and the use of waste containing it remains an acute problem today. The withdrawal of arsenic in various forms from the production turnover of metallurgical enterprises does not solve the environmental problem, the territories adjacent to the enterprises are subjected to gradual pollution and poisoning with arsenic-containing compounds, as a result of their gradual dissolution and accumulation in soil and groundwater.

Researches of scientists have shown the effectiveness of the use of manganese compounds for the removal of arsenic from sulfuric acid solutions of copper production. Since manganese and its compounds are relatively valuable raw materials, the burial of manganese-, arsenic-containing wastes seems to be inexpedient. In the article, for the first time, a thermodynamic analysis of the behavior of arsenic and manganese was carried out on the basis of potential-pH diagrams and partial pressures. The course of chemical reactions in manganese and arsenic-containing systems, the directions of reactions and the stability of their constituent phases, the thermodynamics of the possible behavior of the participating components, their compounds, their stability regions, and the chemical nature of the products of oxidation and reduction have been studied.

The areas of existence of manganese arsenate are determined, chemical and electrode reactions of obtaining manganese arsenate from manganese and arsenic compounds are considered. The results of the work confirm the possibility of using manganese compounds to remove arsenic from solutions in the form of slightly soluble manganese arsenate, which can be isolated as a product.

Keywords: thermodynamic systems, diagrams, arsenic compounds, manganese compounds, manganese arsenate.

Введение. Проблема охраны окружающей среды от промышленных загрязнений в цветной металлургии особенно остро стоит перед медными предприятиями, на которых значительные количества мышьяка в процессе производства переходят в отходящие технологические газы и сточные воды. В связи с накоплением огромных количеств мышьяксодержащих отходов в отвалах и хвостохранилищах, все большее значение приобретает вопрос их переработки в востребованные продукты. Мышьяксодержащие соединения используются в химиотерапии, сельском хозяйстве, в производстве сплавов, катализаторов, красителей и красок, цемента и бетона, при нанесении покрытий на металлы и сплавы, консервации древесины, синтезе различных соединений и полимеров, защите от коррозии, приготовлении полупроводников и в других областях [1-2].

Таким образом, для решения вопроса снижения миграции мышьяка в окружающую среду, необходимо сосредоточить внимание на разработке новых способов получения товарных соединений на его основе. Примером последних является арсенат марганца [3-4], находящий применение в производстве антигельминтов.

Материалы и методы. С целью обоснования физико-химических закономерностей процесса гидролитического осаждения

мышьяка из медного электролита марганецсодержащими соединениями и его дальнейшего поведения в равновесных условиях проведен термодинамический анализ системы Mn-As-H₂O посредством расчета и построения диаграммы E-pH и диаграммы парциальных давлений системы Mn-O₂-SO₂-As₂.

Данная методика определяет условия протекания химических реакций в марганец- и мышьяксодержащих системах, устойчивости составляющих их фаз, термодинамику возможного поведения участвующих компонентов, их соединений, области их устойчивости, химическую природу продуктов окисления, восстановления.

При расчетах диаграмм E-pH использованы общие методы, рекомендованные в работах [5, 6]. Значения ΔG_{298}^0 брали из справочных данных [7-9].

Расчет и построение диаграмм парциальных давлений основан на известных методиках [5, 10, 11] и общепринятых справочных данных [7-9].

Результаты и обсуждение. Нами впервые построена диаграмма E-pH системы Mn-As-H₂O при стандартных условиях (25°C и 1 атм. общего давления) (рисунок 1). При этом были учтены частные диаграммы E-pH систем As-H₂O и Mn-H₂O и все формы орто- и метамышьяковой кислот.

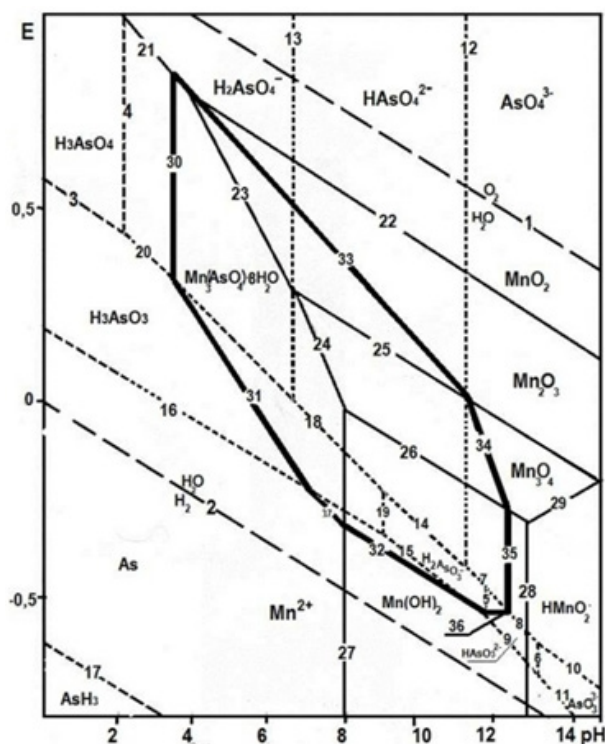


Рис. 1- Диаграмма E-pH системы Mn-As-H₂O

Все номера линий на диаграмме строго соответствуют уравнениям взаимодействия в системе Mn-As-H₂O, представленных в работах [5 (глава 7, с. 204-205), 7 (раздел IV, с. 195)].

Установлено, что в окислительной области в пределах pH 0-2,19 основной формой мышьяка является недиссоциированная H₃AsO₄. Существованию анионной формы H₂AsO₄⁻ соответствует интервал pH от 2,19 до 6,79, HAsO₄²⁻ – иона – значения pH от 6,79 до 11,51, AsO₄³⁻ – аниона – показатели pH > 11,51. Мышьяковистая кислота

(H₃AsO₃) устойчива в кислой восстановительной среде, однако при повышении pH она сменяется ионами H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, и AsO₃³⁻. При изменении значений потенциала происходит окисление мышьяковистой кислоты, продуктами которой являются H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻ или HAsO₄²⁻-ионы. В определенных условиях H₂AsO₃⁻ может окисляться до HAsO₄²⁻ и AsO₄³⁻.

На рисунке 1 сплошными жирными линиями, указаны области существования арсената марганца состава Mn₃(AsO₄)₂·8H₂O, ограниченные соответственно линиями от 30 до 37.

Таким образом, арсенат марганца состава Mn₃(AsO₄)₂·8H₂O занимает область устойчивости в пределах pH от 3,45 (линия 30) до 12,5 (линия 35) и величины окислительно-восстановительного потенциала от -0,52 В (линии 32, 35, 36) до + 0,77 В (линии 30, 33). Эти результаты согласуются с данными работы [3]. Несмотря на устойчивость в достаточно широком диапазоне pH, Mn₃(AsO₄)₂·8H₂O при стандартных условиях в сильнокислой среде (pH < 3,45) может распадаться на ионы марганца и мышьяковую кислоту, в сильнощелочной среде (pH > 12,5) – на гидроксид марганца и арсенат-ион.

Объемная диаграмма парциальных давлений системы Mn-O₂-SO₂-As₂ построена нами впервые и представлена на рисунке 2. На диаграмме, линии разграничивающие области существования определенных соединений соответствуют реакциям, описанным в работах [5 (глава 6, с. 147-149), 7 (раздел 1, с. 32), 8 (том 6, с. 8-16)].

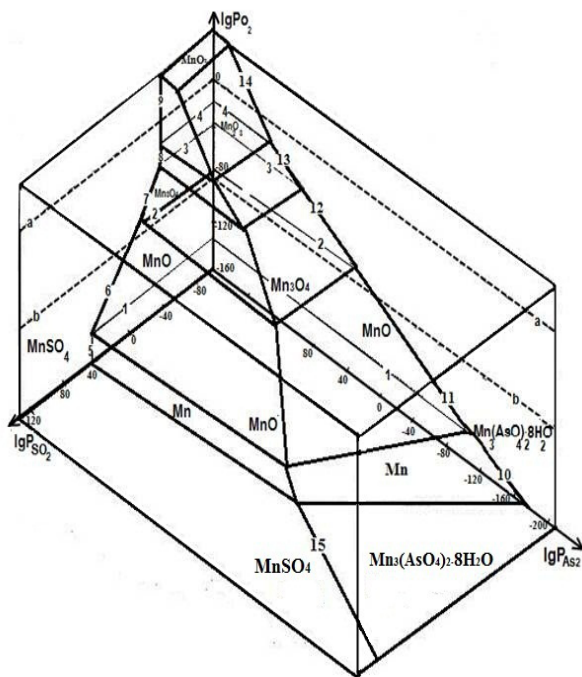


Рис. 2 – Диаграмма парциальных давлений системы $Mn-O_2-SO_2-As_2$

Оксид марганца (MnO) образуется при взаимодействии марганца с кислородом

(линия 1). Сульфат марганца является продуктом реакции (линия 5) между марганцем и серой. Арсенат марганца – $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$, образуется при взаимодействии марганца с газообразным мышьяком (линия 10) и занимает обширную область существования, включающую окислительную, водную и восстановительную среды. Как видно из диаграммы (рисунок 2), линия 15 разграничивает зоны стабильности сульфата и арсената марганца. При этом, с возрастанием lgP_{As_2} область стабильности арсената марганца значительно увеличивается.

Выводы. Моделирование диаграмм E-pH системы $Mn-As-H_2O$ и парциальных давлений системы $Mn-O_2-SO_2-As_2$ и их анализ показал, что арсенат марганца состава $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ характеризуется широкой областью устойчивости, как в окислительной, так и восстановительной средах. Установленный диапазон стабильности $Mn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ дает возможность применения оксида марганца (IV) для очистки кислых медьсодержащих растворов от мышьяка с переводом его в твердую фазу.

Литература

1. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк // Под редакцией Г.А.Толстикова. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во. 2004. – 367с.
2. Проблемы мышьяксодержащих отвалов //Под ред. Г.А.Толстикова. – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2012. – 182с.
3. Hongmi M., Zhiliang Zh., Lijing D. et.a. Removal arsenate from aqueous solution by manganese and iron(hydr)oxides. Coated resin. Separation Science and Technology 46:130-136. 2010. <https://doi.org/10.1080/01496391003749183>
4. Hristovski K., Baumgarder A., Westerhoff P. Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns. From nanopowders to aggregated nanoparticle media. Journal of Hazardous Materials 147:265-274.2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.017>
5. Гаррелс Р.И., Крайст И.А. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир. 1968. – 386с.
6. Brookins D.G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1988. DOI 10.1007/978-3-642-73093-1.
7. Наумов Г.В., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240с.

8. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. – М.: Химия, 2004. – Т. 6. -302с.
9. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М: Химия, 1968, -469с.
10. Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии, – Алматы: Рауан, 1994. – 126с.
11. Пашинкин А.С., Спивак М.М., Малкова А.С. Применение диаграмм парциальных давлений в металлургии. – М: Металлургия. 1984. – 160с.

References

1. Kopylov N.I., Kaminskij Yu.D. Mysh'yak // Pod redakciej G.A.Tolstikova. Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo. 2004. – 367s.
2. Problemy mysh'yaksodergashih // Pod redakciej G.A.Tolstikova. Novosibirsk: Akademitheskoe izdatelstvo "Geo", 2021. – 182s.
3. Hongmi M., Zhiliang Zh., Lijing D. et.a. Removal arsenate from aqueous solution by manganese and iron(hydr)oxides. Coated resin. Separation Science and Technology 46:130-136. 2010. <https://doi.org/10.1080/01496391003749183>
4. Hristovski K., Baumgardner A., Westerhoff P. Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns. From nanopowders to aggregated nanoparticle media. Journal of Hazardous Materials 147:265-274.2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.017>
5. Garrels R.I., Krajest I.A. Rastvory, mineraly, ravnovesiya. – М.: Mir. 1968. – 386s.
6. Brookins D.G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1988. DOI 10.1007/978-3-642-73093-1.
7. Naumov G.V., Rygenko B.N., Hodakovskii I.L. Spravochnik termodinamitheskikh velithin. -M.: Atomizdat, 1971. – 240s.
8. Glushko V.P. Termodinamitheskie svoistva individualnyh vetshestv. M.:Khimiya. 2004. T 6. – 302s.
9. Karapet'yanc M.Kh., Karapet'yanc M.L. Osnovnye termodinamitheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshchestv. M: Khimiya. 1968. – 469s.
10. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S. Termodinamitheskie metody v khimii i metallurgii. Almaty: Rauan, 1994. – 126s.
11. Pashinkin A.S., Spivak M.M., Malkova A.S. Primenenie giagramm parzialnyh davlenii v metallurgii. M.: Metllurgiya. 1984. – 160s.