

ағызынды су құрамындағы органикалық қосылыстардың құрылысын бұзуға болатындығы көрсетілген және түйіршікті электродтарды практикада қолдануға болатындығы келтірілген.

USE THE LUMPY ELECTRODES FOR SEWAGE CLEAR FROM ORGANIC COMPOUNDS

A. Baeshov, A.E. Konurbaev, N.S. Ivanov, T. Gaipov

Electrochemical research a neutralisation phenol containing sewage in a stationary and flowing mode to given in article. Parametres of electrochemical oxidation of phenol are established. Uses of lumpy electrodes allows to spend destruction the organic compounds containing in sewage, so these method with application of lumpy electrodes it is possible to carry out in practice.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

М.И. Байкенов, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова, Е.В. Кочегина, З.С. Халикова, А.Б. Каримова

Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда

В работе представлены результаты расчета диаграммы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Определены области устойчивости арсената висмута. Показано, что данное соединение стабильно в обширных пределах.

Термодинамические предпосылки позволяют определить вероятность осуществления, условия проведения процесса. Термодинамический анализ взаимодействий в водных растворах можно провести с использованием расчета и построения диаграммы Е-рН.

Поведение ионов висмута в сложных системах плохо изучено, в связи с этим нами рассчитана и построена диаграмма Е-рН системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Расчеты проведены на основании диаграмм Е-рН для систем $\text{As-H}_2\text{O}$, $\text{Bi-H}_2\text{O}$ авторов /1-5/.

Впервые рассчитана и построена диаграмма Е-рН при 25°C и давлении 1 атм системы арсенат висмута-вода (в соответствии с таблицей 1 и рисунком 1). Номера линий на диаграмме Е-рН соответствуют номерам химических электродных уравнений (в соответствии с таблицей 1).

Согласно диаграмме Е-рН системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ определены области существования твёрдого арсената висмута.

Таблица 1

Уравнения реакций и расчетные уравнения межфазных переходов соединений висмута и мышьяка для системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

№	Уравнение химической реакции	Уравнение электродной реакции
1	$2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{O}_{2(г)} + 4\text{H}^+_{(ж)} + 4\text{e}$	$E = 1,23 - 0,059\text{pH}$; при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм.
2	$\text{H}_{2(г)} = 2\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = -0,059/2 \lg P_{\text{H}_2} - 0,059\text{pH}$; При $P_{\text{H}_2} = 1$ атм.
3	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + 3\text{H}^+_{(ж)} + 3\text{e}$	$E = 0,23 + 0,0197 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,059\text{pH}$
4	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]} = 9,2 - \text{pH}$; $\text{pH} = 9,2$
5	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(ж)} + 4\text{H}^+_{(ж)} + 4\text{e}$	$E = 0,32 + 0,0147 \lg [\text{H}_2\text{AsO}_3^-] - 0,059\text{pH}$
6	$\text{H}_2\text{AsO}_3^-_{(ж)} = \text{HAsO}_3^{2-}_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{HAsO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_3^-]} = 10,9 - \text{pH}$; $\text{pH} = 10,9$
7	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HAsO}_3^{2-}_{(ж)} + 5\text{H}^+_{(ж)} + 3\text{e}$	$E = 0,65 + 0,0197 \lg [\text{HAsO}_3^{2-}] - 0,098\text{pH}$
8	$\text{HAsO}_3^{2-}_{(ж)} = \text{AsO}_3^{3-}_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{AsO}_3^{3-}]}{[\text{HAsO}_3^{2-}]} = 13,45 - \text{pH}$; $\text{pH} = 13,45$
9	$\text{As}_{(т)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{AsO}_3^{3-}_{(ж)} + 6\text{H}^+_{(ж)} + 3\text{e}$	$E = 0,91 + 0,0197 \lg [\text{AsO}_3^{3-}] - 0,118\text{pH}$
10	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_3\text{AsO}_{4(ж)} + 2\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,59 + 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_4] - 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,059\text{pH}$
11	$\text{H}_3\text{AsO}_{4(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 2,2 - \text{pH}$; $\text{pH} = 2,2$
12	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(ж)} + 3\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,65 + 0,0295 \lg [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] - 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,0885\text{pH}$
13	$\text{H}_2\text{AsO}_4^-_{(ж)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(ж)} + \text{H}^+_{(ж)}$	$\lg \frac{[\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 7,0 - \text{pH}$; $\text{pH} = 7,0$
14	$\text{H}_3\text{AsO}_{3(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(ж)} + 4\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,88 + 0,0295 \lg [\text{HAsO}_4^{2-}] - 0,0295 \lg [\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,118\text{pH}$
15	$\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}_{(ж)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{HAsO}_4^{2-}_{(ж)} + 3\text{H}^+_{(ж)} + 2\text{e}$	$E = 0,57 + 0,0295 \lg [\text{HAsO}_4^{2-}] - 0,0295 \lg [\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}] -$

		-0,0885pH
16	$\text{HAsO}_3^{2-}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{HAsO}_4^{2-}(\text{ж}) + 3\text{H}^+(\text{ж}) + 2\text{e}$	$E = 0,57 + 0,0295 \lg[\text{HAsO}_4^{2-}] - 0,0295 \lg[\text{HAsO}_3^{2-}] - 0,0885 \text{pH}$
17	$\text{HAsO}_4^{2-}(\text{ж}) = \text{AsO}_4^{3-}(\text{ж}) + \text{H}^+(\text{ж})$	$\lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]} = 11,54 - \text{pH}; \text{pH} = 11,54$
18	$\text{HAsO}_3^{2-}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{AsO}_4^{3-}(\text{ж}) + 3\text{H}^+(\text{ж}) + 2\text{e}$	$E = 0,57 + 0,0295 \lg[\text{AsO}_4^{3-}] - 0,0295 \lg[\text{AsO}_3^{2-}] - 0,0885 \text{pH}$
19	$\text{AsO}_3^{3-}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{AsO}_4^{3-}(\text{ж}) + 2\text{H}^+(\text{ж}) + 2\text{e}$	$E = 0,17 + 0,0295 \lg[\text{AsO}_4^{3-}] - 0,0295 \lg[\text{AsO}_3^{3-}] - 0,059 \text{pH}$
20	$\text{AsH}_3(\text{г}) = \text{As}(\text{г}) + 3\text{H}^+(\text{ж}) + 3\text{e}$	$E = -0,24 - 0,059 \text{pH}$
21	$\text{BiH}_3 = \text{Bi} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$	$E = 0,8 - 0,059 \text{pH} - 0,0197 \lg P_{\text{BiH}_3}$
22	$\text{Bi} = \text{Bi}^{3+} + 3\text{e}$	$E = 0,22 + 0,0197 \lg[\text{Bi}^{3+}]$
23	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e}$	$E = 0,254 - 0,0197 \text{pH} + 0,0197 \lg[\text{BiOH}^{2+}]$
24	$2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$	$E = 0,37 - 0,059 \text{pH}$
25	$2\text{BiOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+$	$\lg[\text{BiOH}^{2+}] = 5,96 - 2 \text{pH}$
26	$2\text{BiO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	$\lg[\text{BiO}^+]^2 = 2,59 - \text{pH}$
27	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E = 1,42 - 0,059 \text{pH}$
28	$\text{Bi}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E = 1,6 - 0,059 \text{pH}$
29	$2\text{Bi}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E = 1,79 - 0,148 \text{pH}$
30	$2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 = 2\text{BiAsO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	$E = 0,45 + 0,0295 \lg[\text{H}_3\text{AsO}_3] - 0,059 \text{pH}$
31	$2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ = 2\text{BiAsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]^2 = 14,6 - 2 \text{pH}; \text{pH} = 6,4$
32	$2\text{BiAsO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{Bi}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+$	$E = 1,86 - 0,118 \text{pH} + 0,0295 \lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$
33	$2\text{BiAsO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{Bi}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+$	$E = 1,74 - 0,0885 \text{pH} + 0,029 \lg[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$
34	$\text{Bi}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{BiAsO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	$E = 1,63 - 0,059 \text{pH} - 0,0147 \lg[\text{H}_3\text{AsO}_4]^2$
35	$\text{BiO}^+ + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{BiAsO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$\lg[\text{BiO}^+] + \lg[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,73 - \text{pH}; \text{pH} = 1,3$
36	$\text{BiO}^+ + \text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{BiAsO}_4 + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$	$E = 0,54 - 0,0885 \text{pH} - \lg[\text{BiO}^+] - \lg[\text{H}_3\text{AsO}_3]$

Впервые рассчитана и построена диаграмма E-pH системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$, обозначены области устойчивости арсената висмута, оксидов висмута, мышьяковой и мышьяковистой кислот, их ионов (в соответствии с рисунком 1).

По данным диаграммы видно, что область существования арсената висмута приходится в кислой среде, в водной области, а именно в пределах pH с 1,2 по 6,35. В области pH ниже 1,2 преобладают ионы висмута (Bi^{3+}), мышьяковистая кислота и её производные. При более высоких потенциалах в анодной области преобладает Bi_2O_3 . При повышении pH среды арсенат висмута разлагается на более устойчивые оксиды, такие как Bi_2O_3 , Bi_2O_5 , Bi_2O_4 .

Мышьяк наиболее устойчив в высшей форме окисления (As^{5+}) в виде мышьяковой кислоты и ее производных.

Из результатов термодинамического анализа системы арсенат висмута – вода следует, что в кислых и слабокислых растворах арсенат висмута является стабильным соединением, поэтому можно допустить возможность осаждения мышьяка и висмута из растворов медного электролита в виде арсената висмута.

Литература

1. Фрейд М.Х., Александрова А.Н., Зятыкова Л.Ф. Исследования механизма электрохимического растворения карбида молибдена на основе диаграммы Пурбэ // Прикладная химия, Т. LVII, №2, 1984, с.270-275.
2. Кемпбел Дж. Современная общая химия, М: Мир, 1975, Т.2, 478с.
3. Жамбеков М.И. E-pH диаграмма системы $\text{As-H}_2\text{O}$ // Вестник КарГУ, № 3, 1997, с.106-114.
4. Сергеева Э.И., Ходаковский Л.И. Физико-химические условия образования самородного мышьяка в гидротермальных условиях // Геохимия, 1969, №7, с. 231-239.
5. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П., Л:Наука, Т.3, 1008с.

$\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ЖҮЙЕСІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ АНАЛИЗІ

М.И. Байкенов, З.Б. Абсат, С.К. Алдабергенова, Е.В. Кочегина, З.С. Халикова, А.Б. Каримова

Мақалада $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$ жүйесінің диаграммасының есептеу нәтижелері ұсынылған. Висмут арсенатының тұрақтылық аймақтары анықталған және бұл қосылыстың кен аймақтарында бола алатыны дәлелденген.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$

M.I. Baikenov, Z.B. Absat, S.K. Aldabergenov, E.V. Kochegina, Z.C. Halikova, A.B. Karimova

The present of the work calculated and build up diagram of potential-pH of system $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$, with using to thermodynamic analysis. There are determined zones of stability of BiAsO_4 -on the basis of diagram.

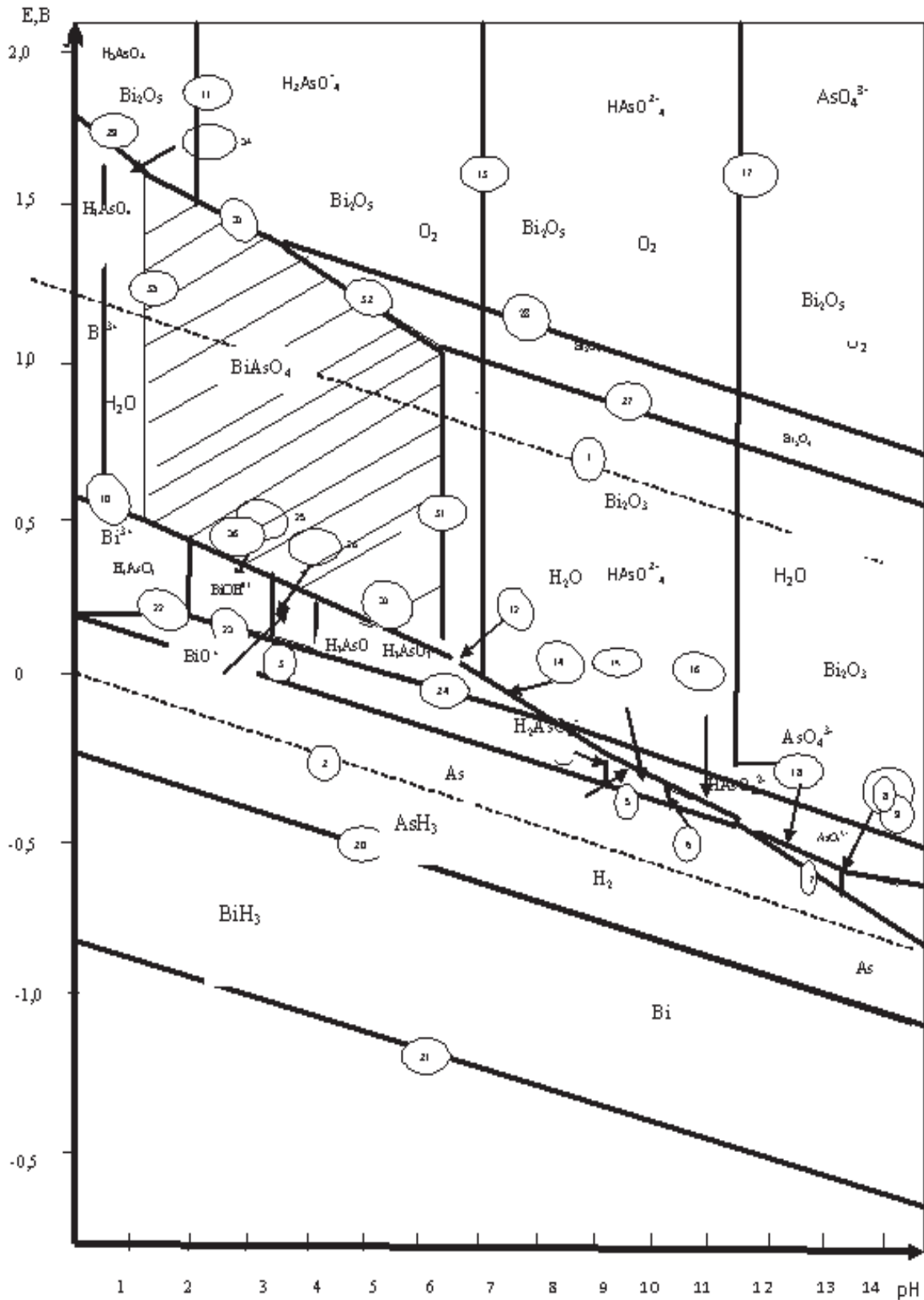


Рис. 1 Диаграмма E-pH для системы $\text{BiAsO}_4\text{-H}_2\text{O}$