

ТҮЙІНДЕМЕ

Күкірт және теллур балқымаларындағы белсенді шамалар негізі, қаныққан бу қысымы парциаль шамасы ретінде есептелген, яғни таза элементке байланысты бу қысымының ерітіндісі қарастырылды, олар температура концентрациялы тәуелділіктермен көрсетілген, термодинамикалық араластыру функциялары анықталды: концентрациялы тәуелділік түріндегі энтальпия және энтропия. Жүйені идеал ерітінділер заңынан айналымы таңбалы ауытқулар ерекшелендіреді: теріс теллурмен бай қорытпалар саласында және оң 40 ат. % астам құралған күкірт құрамынан тұратын ерітінділер үшін. Термодинамикалық тұрақтылар екі концентрациялы интервалдар жүйесіне есептелген: 0 – 45 ат. % S(100 – 55 ат. % Te) және 45 – 100 ат. % S(55 – 0 ат. % Te), анықталған қателігі 9,69 % құрады. Күкірт және теллурдың қаныққан бу порциальды қысым шамасы негізінде ала отырып сұйық қорытпалардың булануы энтальпия және энтропия мағыналары теллур-күкірт балқымалары бойынша есептелген және олар концентрациялы тәуелділік түрінде ұсынылған. Балқыманың күрделі молекулалық құрамы туралы порциальді термодинамикалық функцияның қалыптасуы визуалды өзгерістер куәландырады. Теллур-күкірт жүйелерінің булану балқымаларындағы есептелген тұрақтылар, күкірт және теллур молекулалық құрамы туралы априорлы ақпаратты ескере отырып, концентрациялы элементтер бойынша өзгерді, полимерлерден құралған булы фазаның күрделі құрам болуына болжау берілді. Термодинамикалық тұрақтылардың қалыптасуы алынған концентрациялы тәуелділіктер түрінде және теллур мен күкірттің сұйық ерітінділердің булануы термодинамикалық есептеулерде қолданыс табуы мүмкін, физика-химиялық базада осы элементтермен толықтырулар жасауға болады.

Түйін сөздер: күкірт, теллур, белсенділік, балқытпа, энтальпия, энтропия, араласу, булану.

РЕЗЮМЕ

На основании величин активностей серы и теллура в расплавах, рассчитанных как отношение парциальных величин давления насыщенного пара над раствором к давлению пара над чистым элементом, представленных температурно-концентрационными зависимостями, определены термодинамические функции смешения: энтальпия и энтропия в виде концентрационных зависимостей. Систему отличает знакопеременное отклонение от закона идеальных растворов: отрицательное в области сплавов богатых теллуром и положительное для растворов с содержанием серы более 40 ат. %. Термодинамические константы рассчитаны для двух концентрационных интервалов системы: 0 – 45 ат. % S (100 – 55 ат. % Te) и 45 – 100 ат. % S (55 – 0 ат. % Te), погрешность определения составила 9,69 %. Визуализация изменения парциальных термодинамических функций образования свидетельствуют о сложном молекулярном составе расплавов. Рассчитанные константы испарения расплавов системы теллур-сера, с учетом априорной информации о молекулярном составе серы и теллура, позволили предполагать сложный состав паровой фазы, образованный полимерами, изменяющийся с концентрацией элементов. Полученные и представленные концентрационными зависимостями термодинамические константы образования и испарения жидких растворов теллура и серы могут быть использованы в термодинамических расчетах и пополнить базу физико-химических данных этих элементов.

Ключевые слова: сера, теллур, активность, концентрация, расплав, энтальпия, энтропия, смешение, испарение

Received 15.08.2017.

УДК 667.62 + 546.19

**Комплексное использование
минерального сырья. № 3. 2017.**

Н. И. КОПЫЛОВ

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
e-mail: kolyubov@narod.ru*

ХИМИЗМ ОБЖИГА ШЛАМА ОТВАЛОВ ХОВУ-АКСЫ

Резюме: Наряду с природными явлениями (вулканические извержения, гейзеры, термальные источники и др.), загрязняющими мышьяк содержащими продуктами окружающую среду, по имеющейся в литературе данным антропогенные источники поставляют в литосферу до $9,4 \cdot 10^4$ т мышьяка в год в виде экологически опасных отвальных отходов [1]. Из них более 90 % составляют мышьяк содержащие отвальные отходы цветной металлургии, включая отходы непосредственно металлургических переделов (до ~30 %) с концентрациями мышьяка в пределах до ~12 %. Особую опасность загрязнения окружающей среды при этом вызывают мышьяк содержащие отвалы старых закрытых производств, практически бесхозных. Контроль состояния отвалов, как правило, снижен или вообще не ведётся. К объектам подобного рода могут быть отнесены отвалы шламов Хову-Аксы бывшего комбината Тувакобальт со средним содержанием мышьяка в пределах 4,5–5,0 %. В связи с этим представляются злободневными вопросы по проблеме ликвидации отвалов и использования их в качестве вторичного сырья. Поэтому, исследования проблемы вывода мышьяка из шламовых отвалов и возможность перевода мышьяка и получаемых продуктов деарсенизации в товарную продукцию представляют как научный, так и практический интерес. В рамках исследований этой проблемы проведенная работа посвящена химизму обжига шлама отвалов Хову-Аксы бывшего комбината Тувакобальт, в частности, термодинамическому аспекту

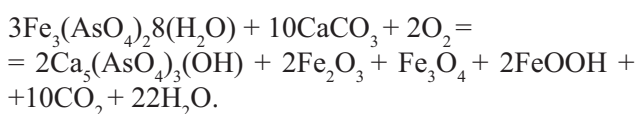
операции обжига. Конкретно, расчётам энергии Гиббса реакции термического разложения парасимплезита $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ при нагреве шлама с образованием основного арсената джонбаумита $Ca_5(AsO_4)_3OH$ и расчётам термодинамических характеристик образующегося в шламе парасимплезита, а в продукте его обжига – джонбаумита.

Ключевые слова: обжиг, шлам, парасимплезит, джонбаумит, энергия Гиббса, мышьяк, охрана окружающей среды, термодинамика

Введение. По имеющимся в литературе данным антропогенные источники поставляют в литосферу до $9,4 \cdot 10^4$ т мышьяка в год в виде экологически опасных отходов [1]. В СССР к 1993г. мышьяксодержащие отходы составляли более 90 % всех отвалов цветной металлургии, включая отходы металлургических заводов (~ до 30 %) с концентрацией мышьяка в пределах до ~ 12 %. Особую опасность загрязнения окружающей среды при этом вызывают мышьяксодержащие отвалы старых закрытых предприятий, контроль за которыми снижен или, зачастую, вообще отсутствует [2, 3]. К ним можно отнести отвалы мышьяксодержащих шламов Хову-Аксы бывшего комбината Тувакобальт с содержанием в них мышьяка в пределах от 3,4 до 6,3 %. Поэтому для Республики Тува представляется актуальной проблема по выводу мышьяка из шламов с его утилизацией. Также представляется актуальными последующие работы по ликвидации отвалов с использованием получаемых обезвреженных материалов в качестве вторсырья. В этом направлении нами в течение ряда лет ведутся исследования по выводу мышьяка из отвального шлама комбината Тувакобальт в сульфид (IV категории токсичности) и возможном последующем использовании отвальных промпродуктов в качестве вторсырья для производства товарной продукции [3].

В данном сообщении представлены результаты последующих исследований по данному направлению: получению термодинамических характеристик образующихся в шламе химических соединений и изучению термодинамики химической реакции с участием мышьяка, происходящей при обжиге отвального шлама Хову-Аксы.

Экспериментальная часть. Как показали данные РФА, при обжиге шлама происходит термическое разложение парасимплезита $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$ с образованием джонбаумита $Ca_5(AsO_4)_3(OH)$ по вероятной реакции:



Одним из методов определения возможности осуществления предполагаемой реакции в

заданных условиях ведения процесса является расчёт энергии Гиббса данной химической реакции. Поэтому нами был проведён расчёт энергии Гиббса возможной (представленной выше) реакции разложения парасимплезита. Поскольку в справочной литературе [4-8] термодинамические характеристики парасимплезита и джонбаумита отсутствуют, то первоначально были произведены расчёты термодинамических характеристик данных соединений, используя ряд методов, имеющихся в литературе, в частности, [9,10].

1. *Определение ΔH°_{298} , ΔG°_{298} , ΔS° парасимплезита $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$.*

Для получения необходимых термодинамических данных для парасимплезита (ΔG°_{298} , ΔH°_{298} , ΔS°_{298} , S°_{298}) можно воспользоваться рядом предложенных ранее методов. Так, для расчёта ΔH°_{298} $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ в условиях отсутствия необходимых справочных данных может быть применён расчёт с использованием Правила Капустинского, согласно которому теплота образования эквивалентов однотипных элементов одной подгруппы элементов Периодической таблицы находится в линейной зависимости от логарифма порядкового номера этих элементов [9, 10]. Однотипными парасимплезиту являются гидроарсенаты группы вивианитов: $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Однако в доступной справочной литературе, например, [4-8] имеются данные только по энергии Гиббса: для арсената кобальта (– 843,8 ккал.) и для арсената никеля (– 832,3 ккал.). В связи с этим для получения данных по ΔH°_{298} , ΔS°_{298} и S° парасимплезита необходимо было провести ряд дополнительных расчётов.

Для определения S° рассматриваемой группы арсенатов расчленим их на составные оксиды: $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ разделим на оксиды $3CoO + As_2O_5 + 8H_2O$ и определим S° арсената кобальта из суммы S° оксидов:

$$S^\circ_{298} = 3S^\circ CoO + S^\circ As_2O_5 + 8S^\circ H_2O = 3 \times 12,66 + 25,2 + 8 \times 16,71 = 196,86 \text{ кал. или } 0,197 \text{ ккал.}$$

Аналогичные операции проведём для $Ni_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ и определим S° арсенатов никеля и железа:

$$S^{\circ}_{298} \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} = 3 \times 9,08 + 25,2 + 8 \times 16,71 = 186,12 \text{ кал или } 0,186 \text{ ккал,}$$

$$S^{\circ}_{298} \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} = 3 \times 37,87 + 25,2 + 8 \times 16,71 = 272,49 \text{ кал или } 0,273 \text{ ккал.}$$

ΔS° образования арсенатов может быть рассчитана по разности S° арсената и суммы S° элементов, образующих данный арсенат:

$$\Delta S^{\circ}_{298} \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} = S^{\circ} \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} - (3S^{\circ} \text{Co} + 2S^{\circ} \text{As} + 8S^{\circ} \text{O}_2 + 8S^{\circ} \text{H}) = 196,86 - (3 \times 7,18 + 2 \times 8,51 + 8 \times 49,0 + 8 \times 31,21) = -483,38 \text{ кал или } -0,483 \text{ ккал.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} = S^{\circ} \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} - (3S^{\circ} \text{Ni} + 2S^{\circ} \text{As} + 8S^{\circ} \text{O}_2 + 8S^{\circ} \text{H}) = 186,12 - (3 \times 7,14 + 2 \times 8,51 + 8 \times 49 + 8 \times 31,21) = -494,0 \text{ кал или } -0,494 \text{ ккал.}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} = S^{\circ} \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} - (S^{\circ} \text{Fe} + 2S^{\circ} \text{As} + 8S^{\circ} \text{O}_2 + 8S^{\circ} \text{H}) = 272,49 - (3 \times 6,49 + 2 \times 8,51 + 8 \times 49 + 8 \times 31,21) = -405,65 \text{ кал или } -0,406 \text{ ккал.}$$

Далее проведём определение ΔH°_{298} арсенатов Co, Ni, Fe.

Рассчитать ΔH°_{298} этих арсенатов можно, по имеющимся данным ΔG°_{298} и ΔS°_{298} , используя уравнение Гиббса-Гельмгольца $\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T \Delta S^{\circ}_{298}$.

$$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}: \Delta H^{\circ}_{298} = -843,8 + 298 (-0,483) = -987,73 \text{ ккал.}$$

$$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}: \Delta H^{\circ}_{298} = -832,3 + 298 (-0,494) = -979,512 \text{ ккал.}$$

Определение $\Delta H^{\circ}_{298} \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}$ может быть проведено с использованием «Правил термодинамической логарифмики» Капустинского [9, 10], согласно которому теплоты образования элементов одной подгруппы Периодической системы описываются уравнением:

$$\Delta H^{\circ}_{298}/W = \alpha \cdot \lg Z + b,$$

где W – валентность (в нашем случае Co и Ni имеют валентность 2), α и b – эмпирические постоянные, Z – порядковый номер элемента, для Fe, Co, Ni они соответственно равны: 26, 27 и 28, а их логарифмические значения – 1,41; 1,43; 1,44. По имеющимся данным для арсенатов кобальта и никеля составляем уравнения:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}: & -987,73/2 = \alpha \cdot 1,43 + b; \\ \text{для } \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}: & -979,512/2 = \alpha \cdot 1,44 + b. \end{aligned}$$

Решая эти уравнения, находим постоянные: $\alpha = 410,9$; $b = 1081,452$. Подставляя эти значения и логарифм порядкового номера железа, находим ΔH°_{298} парасимплезита $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O}$:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 2[410,9 \times 1,41 + (-1081,452)] = -1004,166 \text{ ккал.}$$

$$\text{Отсюда, } \Delta G^{\circ}_{298} \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 8\text{H}_2\text{O} = -1004,166 - 298(-0,406) = -883,176 \text{ ккал.}$$

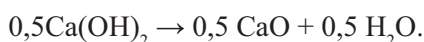
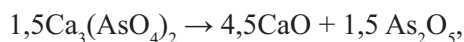
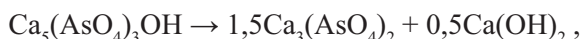
2. Определение ΔH°_{298} и ΔG°_{298} джонбаумита $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$

Джонбаумит может быть отнесён к типу основного арсената с химической формулой $[\text{3Ca}_3(\text{AsO}_4)_2]\text{Ca}(\text{OH})_2$. По атомной массе это отвечает удвоенному составу $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$. В справочной литературе термодинамические характеристики данного соединения отсутствуют. В связи с этим для их определения воспользуемся методикой по определению стандартной энтальпии многокатионных кислородных соединений [9].

$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ разложим на простые составляющие и их отнесём к оксидным составляющим данного соединения с целью получения коэффициентов подобия – K_i :



или для



$$K_1 = 1,5\Delta H^{\circ}_{298} \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 / 4,5\Delta H^{\circ}_{298} \text{CaO} + \Delta H^{\circ}_{298} \text{As}_2\text{O}_5 = 1,5(-787,4) / 4,5(-151,79) + 1,5(-221,0) = 1220,47 / 1014,56 = 1,2.$$

$$K_2 = \Delta H^{\circ}_{298} \text{Ca}(\text{OH})_2 / \Delta H^{\circ}_{298} \text{CaO} + \Delta H^{\circ}_{298} \text{H}_2\text{O} = -235,4 / (-151,79) + (-68,315) = 235,4 / 220,1 = 1,07. \quad K_{\text{среднее}} = 1,135.$$

Расчленив арсенат на простые оксиды, определим его ΔH°_{298} :

$$\Delta H^{\circ}_{298} \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} = K_{\text{cp.}} [5\Delta H^{\circ} \text{CaO} + 1,5\Delta H^{\circ} \text{As}_2\text{O}_5 + 0,5\Delta H^{\circ} \text{H}_2\text{O}] = 1,135[5(-151,79) + 1,5(-221,0) + 0,5(-68,315)] = -1276,43 \text{ ккал.}$$

Для определения энтропии (S°) $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ воспользуемся методом Келли [9,10]:

$$\begin{aligned} & - \text{по сумме } S^\circ \text{ оксидов: } S^\circ_{298} \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} = \\ & = 5 \cdot S^\circ \text{CaO} + 1,5 \cdot S^\circ \text{As}_2\text{O}_5 + 0,5 S^\circ \text{H}_2\text{O} = 5 \cdot 9,5 + \\ & + 1,5 \cdot 27,85 + 0,5 \cdot 45,1 = 47,5 + 41,78 + 22,55 = \\ & = 111,83 \text{ кал. (0,112 ккал.);} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \text{или по сумме } S^\circ \text{ химических составляющих:} \\ & S^\circ_{298} \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} = [3 \cdot S^\circ \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + S^\circ \text{Ca}(\text{OH})_2] / \\ & / 2 = (3 \cdot 68 + 19,93) / 2 = 111,97 \text{ кал. (0,112 ккал.).} \end{aligned}$$

Данные обоих вариантов совпадают.

По разности S° соединения и образующих его элементов определяем ΔS° :

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{298} \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} &= S^\circ \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} - (S^\circ \text{Ca} + \\ & + 3 \cdot S^\circ \text{As} + 6,5 \cdot S^\circ \text{O}_2 + 0,5 \cdot S^\circ \text{H}_2) = 112 - (9,97 + \\ & + 25,53 + 159,25 + 7,85) = 112 - 202,6 = -90,6 \text{ кал} \\ & (-0,091 \text{ ккал}). \end{aligned}$$

Используя полученные данные, по уравнению Гиббса-Гельмгольца (по упрощённой модели Улиха), находим $\Delta G^\circ \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$:

$$\Delta G^\circ_{298} \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298} = -1276,43 - 298 \cdot (-0,091) = -1249,3 \text{ ккал.}$$

3. При наличии всех необходимых термодинамических данных, была рассчитана энергия Гиббса реакции разложения парасимплезита при обжиге шлама отвала Хову-Аксы: $3\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CaCO}_3 + 2\text{O}_2 = 2\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{FeOOH} + 10\text{CO}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$.

Первоначально были рассчитаны ΔH°_{298} и ΔS°_{298} данной реакции.

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} \text{(реакции)} &= 2\Delta H^\circ \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} + 2\Delta H^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 + \\ & + \Delta H^\circ \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\Delta H^\circ \text{FeO}(\text{OH}) + 10\Delta H^\circ \text{CO}_2 + \\ & + 22\Delta H^\circ \text{H}_2\text{O} - 3\Delta H^\circ \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \\ & - 10\Delta H^\circ \text{CaCO}_3 = 2(-1276,43) + 2(-196,5) + \\ & + (-267,0) + 2(-133,4) + 10(-94,05) + 22(-68,315) - \\ & - 3(-1004,17) - 10(-288,44) = -26,18 \text{ ккал.} \end{aligned}$$

Для определения энергии Гиббса реакции термического разложения парасимплезита необходимо рассчитать $\Delta S^\circ_{298, \text{реакции}}$:

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{реакции}} &= 2\Delta S^\circ \text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH} + 2\Delta S^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 + \\ & + \Delta S^\circ \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\Delta S^\circ \text{FeO}(\text{OH}) + 10\Delta S^\circ \text{CO}_2 + \\ & + 22\Delta S^\circ \text{H}_2\text{O} - 3\Delta S^\circ \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - \\ & - 10\Delta S^\circ \text{CaCO}_3 = 2(-0,091) + 2(-0,066) + (-0,069) + \\ & + 2(-0,056) + 10(+0,001) + 22(-0,01) - 3(-0,406) - \\ & - 10(-0,063) = -0,182 - 0,131 - 0,069 - 0,112 + \\ & + 0,01 - 0,220 + 1,218 + 0,63 = -0,704 + 1,946 = \\ & = +1,242 \text{ ккал.} \end{aligned}$$

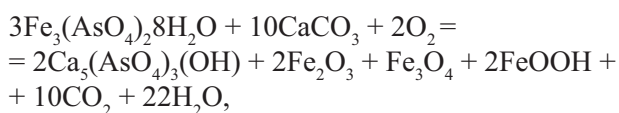
Далее по уравнению Гиббса-Гельмгольца находим энергию Гиббса:

$$\text{для } 25^\circ\text{C}: \Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ = -26,18 - 298 \times 1,242 = -396,3 \text{ ккал;}$$

$$\text{для } 300^\circ\text{C}: \Delta G^\circ_{598} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ = -26,18 - 598 \times 1,242 = -768,9 \text{ ккал.}$$

Обсуждение результатов. В результате проведения термодинамических расчётов с использованием имеющихся в справочной литературе данных [4-8] и методов расчёта [9, 10] были получены термодинамические характеристики для ряда арсенатов, представленные в таблице.

С использованием этих полученных данных были определены термодинамические параметры и энергия Гиббса реакции взаимодействия парасимплезита с карбонатом с образованием джонбаумита:



$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{реакции}} &= +1,242 \text{ ккал; } \Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -26,18 \text{ ккал;} \\ \Delta G^\circ_{\text{реакции}} &= -396,3 \text{ ккал. (-1658119,2 Дж).} \end{aligned}$$

При нагреве шлама до температуры 300°C энергия Гиббса реакции уменьшается и равна: $\Delta G^\circ_{\text{реакции}} = -768,9 \text{ ккал. (-3217077,6 Дж)}$.

Таблица – Термодинамические характеристики арсенатов

Арсенаты	Термодинамические характеристики							
	S		ΔS°		ΔH°		ΔG°	
	ккал	Дж	ккал	Дж	ккал	Дж	ккал	Дж
$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+0,197	+824,25	-0,483	-2021,0	-987,73	-4132662		
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+0,186	+778,22	-0,494	-2066,9	-979,512	-4098278		
$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	+0,273	+1142,23	-0,406	-1698,7	-1004,166	-4201430,5	-883,176	-3695208,4
$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$	+0,112	+468,61	-0,091	-380,74	-1276,43	-5340583,1	-1249,30	-52270712

Выводы. Таким образом, расчёты энергии Гиббса реакции разложения парасимплезита с образованием джонбаумита практически не исключают возможность её осуществления при обычной температуре. В то же время её реальное осуществление возможно при нагреве. Так, уже при 300 °С энергия Гиббса реакции достигает значительной величины, что подтверждает полученные опытные данные по термическому разложению шлама при его нагреве.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Matschullat J. Arsenic in the geosphere – a review // *Total Environ.* – 2000. – V. 249, – P. 297-312.
- 2 Копылов Н.И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов. Под ред. Толстикова Г.А. – Новосибирск: ГЕО, 2012. – 182 с.
- 3 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Отвалы переработки мышьяксодержащего сырья цветной металлургии и возможности их сокращения // *Комплексное использование минерального сырья*, – 2016. – № 4, – С. 110-123.
- 4 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомоиздат, 1971. – 240 с.
- 5 Термические константы веществ, Под общей ред. Глушко В.П. – М.: ВИНТИ, 1965. – вып. I. – С. 18, 22.
- 6 Термические константы веществ, Под общей ред. Глушко В.П. – М.: ВИНТИ, 1970. – вып. IV. – С. 12.
- 7 Термические константы веществ, Под общей ред. Глушко В.П. – М.: ВИНТИ, 1972. – вып. VI. – С. 190, 230, 274.
- 8 Термические константы веществ, Под общей ред. Глушко В.П. – М.: ВИНТИ, 1979. – вып. IX. – С. 88.
- 9 Касенов Б.К., Алдаберганов М.К., Пашинкин А.С., Касенова Ш.Б., Адыкенов С.М. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии. – Караганда: Гласир, 2008. – 332 с.
- 10 Киреев В.А. – Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 536 с.

REFERENCES

- 1 Matschullat J. Arsenic in the geosphere – a review. *Total Environ.* **2000.** 249. 297- 312. (in Eng.)
- 2 Kopylov N.I. *Problemy mysh`yaksoderzhashchikh otvalov.* (Problems of arsenic-containing dumps). Under editorship of Tolstikov G.A. Novosibirsk: GEO, **2012**, 182. (in Russ.)
- 3 Kopylov N.I., Kaminskij Yu.D. *Otvaly pererabotki mysh`yaksoderzhashchego syr`ya tsvetnoj metallurgii i vozmozhnosti ikh socrashcheniya* (Dumps from processing arsenic-containing raw materials in nonferrous metallurgy and the possibilities of their reduction). *Compleksnoe ispol`zovanie mineral`nogo syr`ya = Complex use of mineral resources.* **2016.** 4. 110-123. (in Russ.)
- 4 Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovscij I.L. *Spravochnik termodynamicheskikh velichin* (Handbook of thermodynamic quantities). Moscow: Atomoizdat, **1971**, 240. (in Russ.)
- 5 *Termicheskie konstanty veshchestv. pod red. Glushko V.P.* (Thermal constants of substances. Under editorship of Glushko V.P.) Moscow: VINITI. **1965.** vyp. I, 18-22. (in Russ.)
- 6 *Termicheskie konstanty veshchestv.* (Thermal constants of substances. Under editorship of Glushko V.P.) Moscow: VINITI. **1970.** vyp.IV. 12. (n Russ.)
- 7 *Termicheskie konstanty veshchestv.* (Thermal constants of substances. Under editorship of Glushko V.P.) Moscow: VINITI. **1972.** vyp.VI. 190, 230, 274. (in Russ.)
- 8 *Termicheskie konstanty veshchestv.* (Thermal constants of substances. Under editorship of Glushko V.P.) Moscow: VINITI. **1979.** vyp.IX. 88. (in Russ.)
- 9 Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S., Kasenova Sh.B., Alskenov S.M. *Metody prikladnoj termodynamiki v khimii i metallurgii* (Methods of applied thermodynamics in chemistry and metallurgy). Karaganda: Glasir, **2008**, 332. (in Russ.)
- 10 Kireev V. A. *Metody prakticheskikh raschetov v termodynamike khimicheskikh reaktsij* (Methods of practical calculations in thermodynamics of chemical reactions). Moscow: Khimiya, **1975**, 536. (in Russ.)

ТҮЙІНДЕМЕ

Жанартаудың атқылауы, гидротермальдық көздер және басқа табиғи құбылыстар сияқты антропогендік көздер экологиялық қауіпті үйінді қалдықтары түрінде $9,4 \cdot 10^4$ дейін күшөнді (мышьяк) литосфераға жеткізіп тұрады. Оның 90 %-н астамын құрамында күшөн бар түсті металлургияның үйінді қалдықтары құрайды, ал оның құрамында күшөннің концентрациялары ~12 % дейін болатын тікелей металлургиялық қайта өңдеу қалдықтары болады. Бұл ретте ескі жабылған, іс жүзінде иесіз қалған өндірістің күшөнқұрамды үйінділері қоршаған ортаны ластауға ерекше қауіп төндіреді. Үйінділердің күйін бақылау қазіргі кезде әлсіреген, немесе мүлдем жүргізілмейді. Мұндай нысандарға бұрынғы Тувакобальт комбинатының күшөннің орташа мөлшері 4,5-5,0 % болатын Хову-Аксы шламдарының үйінділерін жатқызуға болады. Осыған орай үйінділерді жою және оларды қайталама шикізат ретінде пайдалану көкейтесті мәселеге айналды. Сондықтан, шламды үйінділерден күшөнді шығару және алынған өнімдерді деарсенизациялап тауарлы өнімге айналдыру мәселелерін зерттеу ғылыми жағынан да, практикалық жағынан да қызығушылық тудырады. Бұл мәселені зерттеу аясында атқарылған жұмыс бұрынғы Тувакобальт комбинаты Хову-Аксы шламдарының үйінділерін күйдіру химизміне, соның ішінде күйдіру операциясының термодинамикалық аспектісіне арналған. Нақты айтқанда шламды күйдіргенде джонбауниттің негізгі арсенаты $Ca_5(AsO_4)_3OH$ түзілетін парасимплезиттің $Fe_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ термиялық айрылу реакциясының Гиббс энергиясын есептеуге және шламда түзілетін парасимплезиттің, ал күйдіру өніміндегі – джонбауниттің термодинамикалық сипаттамаларын есептеулерге арналған.

Түйінді сөздер: күйдіру, шлам, парасимплезит, джонбаунит, Гиббс энергиясы, күшөн, мышьяк

ABSTRACT

Along with natural phenomena (volcanic eruptions, hydrothermal sources etc.), anthropogenic sources bring up to $9.4 \cdot 10^4$ tons of arsenic into the lithosphere every year in the form of ecologically dangerous non-utilizable wastes. Among them, arsenic-containing wastes from nonferrous metallurgy account for more than 90 %. This amount includes the wastes from direct metal conversion (about 30 %) with arsenic concentration up to 12 %. Especially dangerous from the viewpoint of environmental pollution is arsenic-containing dumps

of old abandoned works, practically ownerless; as a rule, the state of these dumps is controlled only scarcely or is not controlled at all. The dumps of sludge from the Khovu-Aksy of the former Tuvakobalt plant, with the average arsenic content within the range 4.5–5.0 % may be related to the objects of this kind. In this connection, the problem of dump liquidation and the use of sludge as the secondary raw material appear to be urgent. Because of this, the studies of arsenic removal from sludge dumps and the possibility to transfer arsenic and the products of dearsenation into commercial products are both of the scientific and practical interest. Within the framework of the studies dealing with this problem, the present work covers the investigation of the chemism of roasting of the sludge from the dumps of the Khovu-Aksy of the former Tuvakobalt plant. In particular, the thermodynamic aspect of roasting is considered. Calculation of Gibbs energy of the thermal decomposition of parasimplesite $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ during sludge heating with the formation of basic arsenate johnbaunite $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ was carried out, along with the calculations of the thermodynamic characteristics of parasimplesite formed in sludge, and johnbaumite formed in the product of sludge roasting.

Key words: roasting, sludge, parasimplesite, johnbaumite, Gibbs energy, arsenic, environment protection, thermodynamics

Поступила 25.05.2017.