

ӘОЖ 669.25'778.094.52

<sup>1</sup>Н.Н.Жұмабекова, <sup>2</sup>В.Н. Жұмабекова\*, <sup>1</sup> Г.К.Тұрлыбекова  
<sup>1</sup>Қ.И. Сәтпаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық университеті,  
<sup>2</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.  
 \*E-mail: zh.venera@mail.ru

### Кобальт диарсенидінің күкірт буларымен өзара әсерлесуінің ең ықтималды реакциясын термодинамикалық есептеу

**Аңдатпа.** Бұл жұмыста темір, мыс, никельдердің мышьяқты минералдарын бейтарап ортада қалыпты қысымда сульфиттеу процестері жеткілікті түрде зерттелді, нәтижелер элементті күкіртті сульфиттеу арқылы сульфоарсенидтерден мышьяқты шығару температурасын төмендетуге болатындығын көрсетті.

**Түйін сөздер:** сульфиттеу процесі, диссоциациялану реакциялары, Гиббс еркін энергиясы.

Аз күкіртті жоғары мышьяқты, құрамында ауыр түсті металдардың берік сульфоарсенидтері бар төзімді материалдардың ішінде, атап айтқанда кобальтта, вакуумда мышьяқты шығарудың ең жоғары дәрежесіне 800°C-дан жоғары температурада қол жеткізуге болады, оны сульфиттеу арқылы төмендетуге болады.

Темір, мыс, никельдердің мышьяқты минералдарын бейтарап ортада қалыпты қысымда сульфиттеу процестері жеткілікті түрде зерттелді, нәтижелер элементті күкіртті сульфиттеу арқылы сульфоарсенидтерден мышьяқты шығару температурасын төмендетуге болатындығын көрсетті.

Термодинамикалық есептеулер Outokumpu фирмасының “HSC Chemistry 5.11” (ары қарай HSC) программасын қолдану арқылы жүргізілді

[1]. Есептеулерде (HSC) программасының стандартты мәліметтер қорындағы мәліметтер қолданылған. Кейбір реакциялар үшін бұрын жүргізілген зерттеулер нәтижелері қолданылған, біздің жұмыста заттың жылу сыйымдылығының температурадан тәуелділігі [1,3] әдебиеттерінде келтірілген әдіс бойынша есептелген. Термодинамикалық талдау үшін біз есептеген және толықтырған нәтижелер 1-кестеде келтірілген.

1-суретте және 1-кестеде CoAs<sub>2</sub>-тың элементті күкіртпен әсерлесу және диссоциациялану реакциялары, сонымен қатар, кобальт диарсенидінің термиялық ыдырауы мен газ түріндегі күкірттің қатысуымен болатын реакция үшін Гиббс еркін энергиясының өзгерісінің температурадан тәуелділігі берілген.

**1-кесте** – CoAs<sub>2</sub> мен элементті күкірттің әсерлесу реакциясын термодинамикалық есептеулер үшін мәліметтер келтірілген

Зат	Агрег. күйі	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$Cp_{298}$ , кДж/моль·К	$Cp=A+B10^{-3}T+C10^5T^{-2}$			Т, К	Әдебиеттер
					А	В	С		
CoAs <sub>2</sub>	Т	92,048	92,885	70,3	69,036	14,786	-2,82	298-1373	[1-3]
CoAs	Т	70,92	64,434	55	38,27	34,75	5,62	298-623	[3, 4]
Co <sub>2</sub> As	Т	82,510	84,462	68,3	69,036	12,916	-4,107	298-1231	[2-4]
CoAsS	Т	147,69	89,75	71,3	35,07	91,53	7,93	298-1273	[4]
Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	Т	324,7	212,95	163,05	161,1	33,52	-7,132	298-1273	[2,3,5-7]

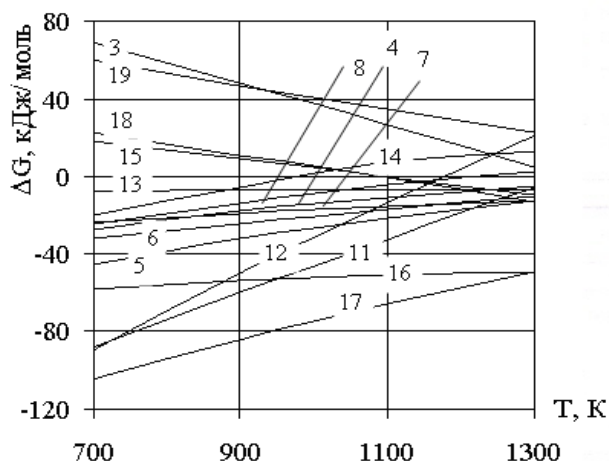
Диарсенидті қатты (сұйық) күкіртпен сульфиттеу  $\text{CoS}$  және қатты күйдегі  $\text{AsS}$  түзілуі температураның барлық диапазонында мүмкін болады (1 реакция), газ түріндегі  $\text{AsS}$  пайда болуы 1200К-нен жоғары температурада (р. 2), қатты күйдегі  $\text{As}_4\text{S}_4$  барлық диапазондағы температурада (р. 9), газ түріндегі  $\text{As}_4\text{S}_4 - 700$  К-нен жоғары температурада (р. 10).

Газ түріндегі күкіртті (димерді) сульфиттеу қатты және газ түріндегі  $\text{As}_4\text{S}_4$  мен  $\text{As}_2\text{S}_3$ , және қатты күйдегі  $\text{AsS}$  мышьяк сульфидтерін бөліп шығара отырып, кобальт сульфидінің түзілуіне алып келеді (р. 4-8, 11,12), газ түріндегі  $\text{AsS}$  пайда болуы ықтималдығы аз.

Энергетикалық жағынан кобальт арсениді

мен сульфиді, және газ түріндегі  $\text{As}_4\text{S}_4$  (р. 11) немесе қатты күйдегі  $\text{As}_4\text{S}_4$  (р. 12) түзілу реакциялары болып табылады.

Ықтималдығы аз реакциялар  $\text{CoAs}_2$  пен газ түріндегі күкірттің әсерлесу реакциясы нәтижесінде металл мышьяк, кобальттың сульфиді және арсенидінің түзілуі (р. 13-15), ал қатты мышьяқты бөліп шығаратын реакция (р. 14) салыстырмалы түрде төменгі температурада ықтималдылы, ал газ түріндегі  $\text{As}_4$  тетрамерін бөліп шығару реакциясы жоғарырақ температурада ықтималды (р. 15).  $\text{CoAsS}$  кобальтин және газ түріндегі тетрасульфид немесе мышьяқтың элементті тетрамері түзілетін реакциялар (р. 16-17) ықтималдығы жоғары.



**1-сурет** – Кобальт диарсенидінің термиялық ыдырауы мен газ түріндегі күкірттің қатысуымен болатын реакция үшін Гиббс еркін энергиясының өзгерісінің температурадан тәуелділігі

Моноарсенид кобальт және газ түріндегі мышьяк тетрамерін түзілуі арқылы диарсенидтің термиялық ыдырауы (р. 18) 1100 К-нен жоғары температурада ғана мүмкін, кобальттың жартылай арсенидінің  $\text{Co}_2\text{As}$  (р. 19) түзілуінің ықтималдығы аз.

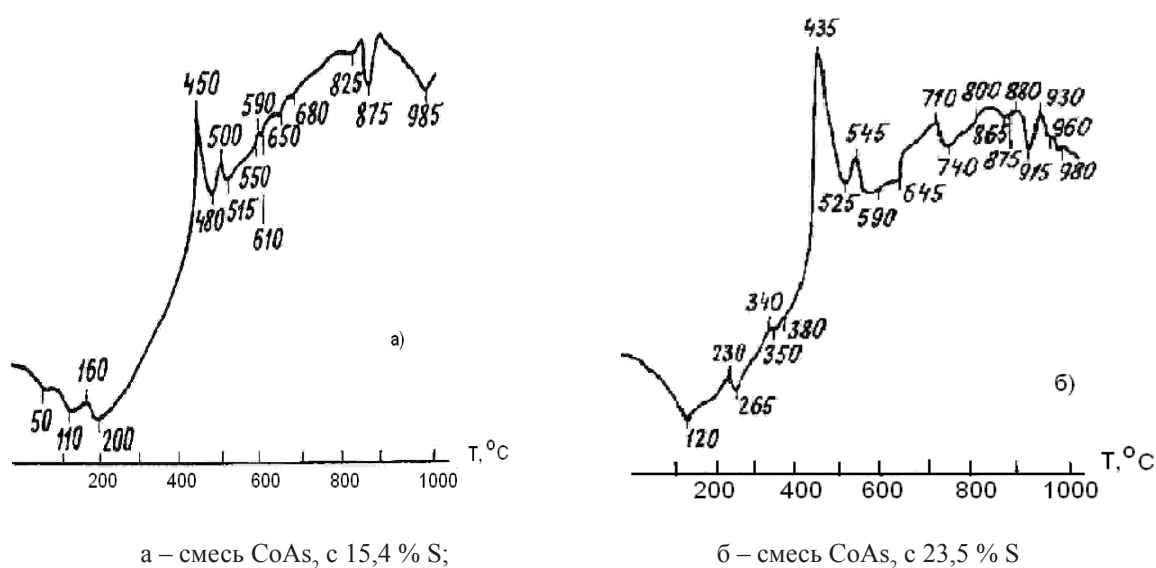
2-суретте  $\text{CoAs}_2$ -ның күкіртпен қоспасының “Q-1000” дериватографта түсірілген эвакуацияланған жапсарланған кварцты ампулалардағы термограммасы келтірілген.

Термограммаларда 300<sup>0</sup>С-ға дейін күкірттің модификацияланған түрленуі және балкуымен байланысты экзо- және эндоэффектілер байқалады, 435-450<sup>0</sup>С температурада  $\text{CoAs}_2$ -нің полиморфтық түрленуі мен  $\text{CoAs}_2$ -нің күкіртпен әсерлесе бастауы нәтижесінде кобальтина

түзілуі мүмкін, 825<sup>0</sup>С-ден жоғары температурада  $\text{CoAs}_2$  сульфиттеуі жүреді және нәтижесінде ( $\text{CoAsS}$ ) кобальтин пайда болады.

Барлық термограммалар 920-945<sup>0</sup>С кобальт сульфидінің балкуы және кобальтинаның ыдырауымен байланысты үлкен эндоэффектімен аяқталады. Күкіртті шығындау артуымен 430, 450, 700 және 800<sup>0</sup>С-де экзоэффектілер біршама артады, бұл сульфиттеу процесінің тереңдігімен байланысты болуы мүмкін.

Сондықтан, термодинамикалық есептеулер бойынша, кобальт диарсениді мен күкірт буларының ең ықтималды әсерлесу реакциясы газ түріндегі  $\text{As}$  немесе  $\text{As}_4\text{S}_4$  мен кобальтинаның түзілу реакциясы.



2-сурет –  $\text{CoAs}_2$  мен күкірт қоспасының жапсарланған кварцты ампулаларда түсірілген термограммалары

### Қорытынды

Стехиометриялық қоспаны  $\text{CoAs}_2 + \text{S}$  и  $\text{CoAs} + \text{S}$  термограмметриялық арқылы  $\text{CoAs}_2$  және  $\text{CoAs}$ -тың күкіртпен вакуумда өзара әсерлесу температурасын анықтауға болады.

### Әдебиеттер

- 1 Рцхиладзе В.Г., Цагарайшвили Д.Ш., Агладзе И.И., Рцхиладзе Д.Ш. Расчет стандартной теплоемкости арсенидов //Сообщения АН ГрузССР. 1988. – Т. 103. – №1. – С.129-131
- 2 HSC Chemistry 5.11. Программа фирмы Outokumpu. 2002.
- 3 Абашидзе Т.Д., Цагарайшвили Д.Ш. Расчёт высокотемпературных теплоемкостей ионных кристаллических неорганических соеди-

нений по их стандартным теплоемкостям //Известия АН ГрузССР, серия химическая. – 1982. – Т. 8. – №1. – С. 39-47.

4 Чунаева В.Д., Малкова А.С., Мулдагалиева Р.А., Пашинкин А.С. Теплоемкость и термодинамические функции кобальтина и моноарсенида кобальта //Комплексное использование минерального сырья. – 1992. – №3. – С. 86-89.

5 Термические константы веществ. Вып. 6 / под ред. Глушко В.П. – М., 1972. – 254 с.

6 Столярова Т.А. Энтальпия образования  $\text{Co}_2\text{As}$  и  $\text{NiAs}_2$  // Геохимия. – 1982. – №8. – С. 1211-1213.

7 Морозова М.П., Павлинова Л.А. Энтальпия образования сульфидов кобальта // Вестник ЛГУ. 1970. – №22. Физика-химия. Вып. 4. – С. 89-92.

Н.Н. Жумабекова, В.Н. Жумабекова, Г.К. Турлыбекова

#### Термодинамический расчет возможных реакций взаимодействий кобальт диарсенида с парами серы

В данной работе методом термодинамического анализа исследованы возможные реакции сульфидирования диарсенида кобальта ( $\text{CoAs}_2$ ) элементной серой.

**Ключевые слова:** процесс сульфитации, реакция диссоциации, свободная энергия Гиббса.

N.N. Zhumabekova, V.N. Zhumabekova, G.K. Turlibekova

#### Thermodynamic calculations of possible reaction between cobalt diarsenide with couples sulphur

This paper studied the method of thermodynamic analysis of the possible reactions of cobalt sulphidation diarsenide ( $\text{CoAs}_2$ ) elemental sulfur.

**Keywords:** process sulphitation, dissociation reaction, Gibbs free energy.