

Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т., Байысбеков Ш.,
Еденбаев С.С., Кальянова О.А.

О превращениях в системе $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$

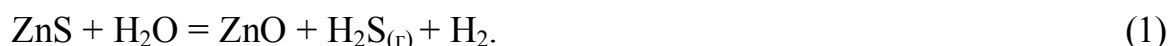
Для гидрометаллургии немаловажный интерес представляет соединение *цинка с серой – сфалерит*. Характерной особенностью *сфалерита* является то, что он образует одно конгруэнтно-плавящееся соединение, температура плавления которого выше, чем у исходных соединений [1]. Цинк имеет на внешней оболочке два электрона с конфигурацией s^2 и обладает относительно высокими значениями ионизационных потенциалов (эВ) и электронного сродства [2]:

	I_0	I_1	I_2
Цинк	1,32	9,394	17,964

I_0 можно приближенно рассматривать как меру электронного сродства.

Это свойство цинка в какой-то мере удерживать свои валентные электроны предопределяет в его соединении с серой (внешняя конфигурация электронов s^2p^4) образование гибридных конфигураций с к. ч. = 4. Благодаря этому соединение цинка с серой преимущественно кристаллизуется в структуре сфалерита и является типично ковалентной.

Из диаграммы $E - pH$ соединений *цинка* высокая прочность связей в соединениях цинка согласуется с обширным полем его существования [3]. Но поскольку сульфид цинка образован относительно отрицательным металлом, то его зона устойчивости располагается ниже линии равновесия воды, что предполагает его нестабильность при потенциалах ниже линии устойчивости воды. При этом предполагается возможность протекания реакции типа:



Однако вероятность протекания этой реакции, особенно для условий, когда $P_{H_2} = 1$, очень мала. Так, при равновесии сумма логарифмов парциальных давлений сероводорода и водорода в реакциях с участием сульфидов цинка соответственно определяется соотношениями $(-2,29 - 2pH)$ и $(-11,32 - 2pH)$. Это, в свою очередь, определяет повышенную устойчивость сульфидов цинка при отрицательных потенциалах. Окисление соединений цинка в слабокислых и щелочных растворах приводит к образованию стабильных кислородных соединений серы со степенями окисления +6 для серы. В кислых растворах окисление сульфидов сопровождается образованием элементарной серы.

Сульфид цинка растворим в кислых растворах без изменения потенциала, что связано с более высокой долей ионности связей в данном соединении.

Диаграммы Пурбэ системы « $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ » были построены нами по программе, разработанной «Outokumpu Oy».

В таблице показаны области существования и реакции образования конечных соединений и фаз в системе « $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ » при температурах 25, 60, 80 и 100 °С.

Таблица – Область устойчивости соединений в системе «ZnS – H₂SO₄ – MnO₂» при температурах 25, 60, 80 и 100 °С

Область устойчивости соединения				Реакция
Соединение	pH	E, В		
1	2	3		4
Температура 25 °С				
Zn ²⁺	0 5,6	+2,0 +2,0	-0,05 -0,2	Zn ²⁺ → Zn ²⁺ O
ZnO	5,6 14	+2,0 +2,0	-0,2 -0,76	Zn ²⁺ O → Zn ²⁺ S
ZnS	0 14	-0,05 -0,76	-1,1 -1,48	Zn ²⁺ → ZnS
Zn	0 14	-1,1 -1,48	-2,0 -2,0	2Zn ²⁺ S ²⁻ → 2Zn+S ⁰ 2Zn ⁴⁺ +4e → 2Zn ⁰ (катодная) S ²⁻ -2e → S ⁰ (катодная)
MnO ₂	0 14	+1,69 +0,63	+1,23 +0,22	-
MnO·(OH)	2,75 14	+0,92 +0,22	+0,92 -0,26	2MnO ₂ + H ₂ O = 2MnO·(OH) + 0,5O ₂ Mn ⁴⁺ + 2e = Mn ²⁺ (катодная)
Mn ₃ O ₄	7,7 14	+0,28 -0,26	+0,2 -0,37	6MnO·(OH) + 2H ₂ O = 2Mn ₃ O ₄ +5H ₂ H ⁺ + e = H ⁰ (катодная)
Mn(OH) ₂	7,7 14	+0,2 -0,37	-0,56 -0,85	2Mn ₃ O ₄ + 2H ₂ O = Mn(OH) ₂ Mn ⁴⁺ + 2e = Mn ²⁺ (катодная)
MnSO ₄	0 7,7	+1,23 +0,23	-0,23 -0,56	Mn(OH) ₂ + H ₂ SO ₄ = MnSO ₄ + 2H ₂ O
MnS	0 7,7	-0,23 -0,56	-1,8 -1,5	2MnSO ₄ = 2MnS + 4O ₂ S ⁶⁺ + 8e = S ²⁻ (катодная)
MnS	7,7 14	-0,56 -0,85	-1,5 -1,4	Mn(OH) ₂ + H ₂ SO ₄ = MnS + 2H ₂ O + 2O ₂
Mn	0 14	-1,8 -1,4	-2,0 -2,0	MnS = Mn + S S ²⁻ -2e = S ⁰ (катодная)
Температура 60 °С				
Zn ²⁺	0 4,75	+2,0 +2,0	-0,05 -0,75	Zn ²⁺ → Zn ²⁺ O
ZnO	4,75 13,87	+2,0 +2,0	-0,75 -0,9	Zn ²⁺ O → Zn ²⁺ S
[ZnO ₂] ²⁻	13,87 14	+2,0 +2,0	-0,88 -0,9	Zn ²⁺ O → Zn ²⁺ O ₂
ZnS	0 14	-0,05 -0,9	-1,1 -1,53	Zn ²⁺ → ZnS
Zn	0 14	-1,1 -1,53	-2,0 -2,0	2Zn ²⁺ S ²⁻ → 2Zn+S ⁰ 2Zn ⁴⁺ +4e → 2Zn ⁰ (катодная) S ²⁻ -2e → S ⁰ (катодная)
MnO ₂	0 14	+1,68 +0,42	+1,23 +0,11	-
MnO·(OH)	2,6 14	+0,90 +0,11	+0,90 -0,29	2MnO ₂ + H ₂ O = 2MnO·(OH) + 0,5O ₂ Mn ⁴⁺ + 2e = Mn ²⁺ (катодная)
Mn ₃ O ₄	5,9 6,7 14	+0,18 -0,05 -0,29	+0,18 -0,05 -0,48	6MnO·(OH) + 2H ₂ O = 2Mn ₃ O ₄ +5H ₂ H ⁺ + e = H ⁰ (катодная)

Продолжение таблицы

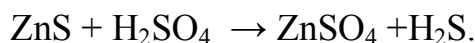
1	2	3		4
Mn(OH) ₂	6,7 13,2 14	-0,05 -1,0 -0,48	-0,49 -1,58 -1,63	2Mn ₃ O ₄ + 2H ₂ O = Mn(OH) ₂ Mn ⁴⁺ + 2e = Mn ²⁺ (катодная)
MnSO ₄	0 6,7	+1,23 -0,05	-0,28 -0,49	Mn(OH) ₂ + H ₂ SO ₄ = MnSO ₄ + 2H ₂ O
MnS	0 6,7 13,2	-0,28 -0,49 -0,99	-1,2 -1,3 -1,58	2MnSO ₄ = 2MnS + 4O ₂ S ⁶⁺ + 8e = S ²⁻ (катодная) Mn(OH) ₂ + H ₂ SO ₄ = MnS + 2H ₂ O + 2O ₂
Mn	0 13,2 14	-1,2 -1,58 -1,63	-2,0 -2,0 -2,0	MnS = Mn + S S ²⁻ - 2e = S ⁰ (катодная)
[MnO ₄] ²⁻	13,3 14	+0,55 +0,55	+0,55 +0,42	MnO ₂ + O ₂ = [MnO ₄] ²⁻ Mn ⁴⁺ - 3e = Mn ⁷⁺ (анодная)
Температура 80 °C				
Zn ²⁺	0 4,4	+2,0 +2,0	-0,05 -0,75	Zn ²⁺ → Zn ²⁺ O
ZnO	4,4 13,55	+2,0 +2,0	-0,15 -0,93	Zn ²⁺ O → Zn ²⁺ S
[ZnO ₂] ²⁻	13,55 14	+2,0 +2,0	-0,93 -0,98	Zn ²⁺ O → Zn ²⁺ O ₂
ZnS	0 14	-0,05 -0,98	-1,13 -1,5	Zn ²⁺ → ZnS
Zn	0 14	-1,13 -1,55	-2,0 -2,0	2Zn ²⁺ S ²⁻ → 2Zn + S ⁰ 2Zn ⁴⁺ + 4e → 2Zn ⁰ (катодная) S ²⁻ - 2e → S ⁰ (катодная)
MnO ₂	0 14	+1,67 +0,32	+1,27 +0,07	-
MnO·(OH)	2,5 14	+0,88 +0,07	+0,88 -0,38	2MnO ₂ + H ₂ O = 2MnO·(OH) + 0,5O ₂ Mn ⁴⁺ + 2e = Mn ²⁺ (катодная)
Mn ₃ O ₄	5,4 6,3 14	+0,21 -0,05 -0,38	+0,21 -0,05 -0,5	6MnO·(OH) + 2H ₂ O = 2Mn ₃ O ₄ + 5H ₂ H ⁺ + e = H ⁰ (катодная)
Mn(OH) ₂	6,3 12,8 14	-0,05 -1,0 -0,59	-0,5 -1,63 -1,74	2Mn ₃ O ₄ + 2H ₂ O = Mn(OH) ₂ Mn ⁴⁺ + 2e = Mn ²⁺ (катодная)
MnSO ₄	0 6,3	1,23 -0,05	-0,05 -0,5	Mn(OH) ₂ + H ₂ SO ₄ = MnSO ₄ + 2H ₂ O
MnS	0 6,3 12,3	-0,25 -0,5 -1,0	-1,2 -1,4 -1,63	2MnSO ₄ = 2MnS + 4O ₂ S ⁶⁺ + 8e = S ²⁻ (катодная) Mn(OH) ₂ + H ₂ SO ₄ = MnS + 2H ₂ O + 2O ₂
Mn	0 12,8 14	-1,21 -1,63 -1,74	-2,0 -2,0 -2,0	MnS = Mn + S MnO ₂ + O ₂ = [MnO ₄] ²⁻ Mn ⁴⁺ - 3e = Mn ⁷⁺ (анодная) S ²⁻ - 2e = S ⁰ (катодная)
[MnO ₄] ²⁻	12,9 14	+0,43 +0,43	+0,43 +0,32	MnO ₂ + O ₂ = [MnO ₄] ²⁻ Mn ⁴⁺ - 3e = Mn ⁷⁺ (анодная)
Температура 100 °C				
Zn ²⁺	0 4,12	+2,0 +2,0	-0,05 -0,18	Zn ²⁺ → Zn ²⁺ O

Продолжение таблицы

1	2	3		4
ZnO	4,12 13,29	+2,0 +2,0	-0,18 -0,95	$Zn^{2+}O \rightarrow Zn^{2+}S$
$[ZnO_2]^{2-}$	13,29 14	+2,0 +2,0	-0,95 -1,08	$Zn^{2+}O \rightarrow Zn^{2+}O_2$
ZnS	0 14	-0,05 -1,08	-1,13 -1,55	$Zn^{2+} \rightarrow ZnS$
Zn	0 14	-1,13 -1,55	-2,0 -2,0	$2Zn^{2+}S^{2-} \rightarrow 2Zn+S^0$ $2Zn^{4+}+4e \rightarrow 2Zn^0$ (катодная) $S^{2-}-2e \rightarrow S^0$ (катодная)
MnO ₂	0 14	+1,67 +0,23	+1,23 -0,99	-
MnO·(OH)	2,38 14	+0,87 -0,99	+0,87 -0,4	$2MnO_2+H_2O=2MnO\cdot(OH)+0,5O_2$ $Mn^{4+}+2e=Mn^{2+}$ (катодная)
Mn ₃ O ₄	5,0 6,0 14	+0,32 +0,05 -0,4	+0,32 +0,05 -0,67	$6MnO\cdot(OH)+2H_2O=2Mn_3O_4+5H_2$ $H^++e=H^0$ (катодная)
Mn(OH) ₂	6,0 12,24 14	+0,05 -1,1 -0,67	-0,4 -1,7 -1,8	$2Mn_3O_4+2H_2O=Mn(OH)_2$ $Mn^{4+}+2e=Mn^{2+}$ (катодная)
MnSO ₄	0 6,0	+1,23 +0,05	-0,26 -0,4	$Mn(OH)_2+H_2SO_4=MnSO_4+2H_2O$
MnS	0 7,7	-0,26 -0,4	-1,75 -1,48	$2MnSO_4=2MnS+4O_2$ $S^{6+}+8e=S^{2-}$ (катодная)
MnS	6,0 12,24	-0,4 -1,1	-1,48 -1,7	$Mn(OH)_2+H_2SO_4=MnS+2H_2O+2O_2$
Mn	0 12,24	-1,75 -1,7	-2,0 -2,0	$MnS=Mn+S$ $S^{2-}-2e=S^0$ (катодная)
Mn	12,24 14	-1,7 -1,8	-2,0 -2,0	$Mn(OH)_2=Mn+H_2O$
$[MnO_4]^{2-}$	12,47 14	+0,4 +0,4	+0,4 +0,23	$MnO_2+O_2=[MnO_4]^{2-}$ $Mn^{4+}-3e=Mn^{7+}$ (анодная)

Поведение ZnS при 25 °С:

Как видно из таблицы в кислой среде сульфид цинка окисляется с образованием ионных форм металла Zn^{2+} с потенциалами растворения от +2,0 до -0,05 В и от +2,0 до -0,2 В соответственно при pH=0 и pH=5,6:



С ростом величины pH раствора от 5,6 до 14 происходит окисление цинка до кислородных соединений ZnO с понижением электродных потенциалов растворения от +2,0 до -2,0 В и от + 2,0 до -0,76 В соответственно при pH=5,6 и pH=14. Центральную часть диаграммы при pH=0–14 с электродными потенциалами растворения от -0,05 до -1,1 В и от -0,76 до -1,48 В занимает область существования ZnS, вокруг этой зоны группируются фазовые переходы. При снижении потенциалов растворения при pH=0 от -1,1 до -2,0 В и pH=14 от -

1,48 до $-2,0$ В происходит окисление сульфида цинка до элементарных цинка и серы.

Поведение ZnS при 60, 80 и 100 °С:

С изменением температуры происходит сдвиг области устойчивости ионной формы Zn^{2+} в область кислых сред, например, при 60 °С до рН=4,75, 80 °С до рН=4,4, 100 °С до рН=4,12. В щелочной среде (рН=14) в области устойчивости ZnO отмечаем постепенное снижение нижней границы электродного потенциала растворения от $-0,9$ В при 60 °С до $-0,95$ В при 100 °С. При 60 °С в щелочной среде появляется дополнительный окислитель ZnO^{2-} область которого постепенно увеличивается: при 60 °С и рН=13,7–14 потенциалы меняются от +2,0 до $-0,88$ В и от +2,0 до $-0,9$ В; при 80 °С и рН=13,55–14 – от +2,0 до $-0,93$ В и +2,0 до $-0,98$ В; при 100 °С и рН=13,29–14 – от +2,0 до $-0,95$ В и от +2,0 до $-1,08$ В. Постепенно уменьшается область устойчивости ZnS в щелочной среде (рН=14): при 60 °С границы потенциала меняются от $-0,9$ В до $-1,53$ В, при 80 °С – от $-0,98$ до $-1,55$ В, при 100 °С – от $-1,08$ до $-1,55$ В.

Сдвиг областей устойчивости сульфатов и оксидов цинка в область кислых сред, изменение области сульфида цинка и элементарного цинка, образование нового окислителя $[ZnO_2]^{-1}$, изменение электродных потенциалов растворения этих соединений можно объяснить присутствием окислителя MnO_2 и дополнительного окислителя манганат-аниона: $[MnO_4]^{2-}$.

ЛИТЕРАТУРА:

- 1 Абрикосов Н.Х. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975.
- 2 Протодяконов М.М., Герловани И.Л. Электронное строение и физические свойства кристаллов. – М.: Наука, 1975.
- 3 Огородников Ю.И., Пономарева Е.И. Электровыщелачивание халькогенидных материалов. – Алма-Ата, Наука, 1983. – 176 с.

Резюме
на статью Жунусова Г.Ж., Акказина Н.Т., Байысбеков Ш.,
Еденбаев С.С., Кальянова О.А.
«О превращениях в системе $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ »

В работе изучены превращения в системе « $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ » при 25, 60, 80 и 100 °С и определены области устойчивости соединений, образуемых при растворении ZnS в серной кислоте в присутствии пиролюзита.

Summary
for the article of Zhunussova G., Akkazina N.T., Baysbekov Sh.,
Edenbayev S.S., Kalyanova O.A.
“Diagram of Pourbaix of the system « $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ »”

In the article the conversions of the system « $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ » on 25, 60, 80 и 100 °С have studied and the domain of stability of compounds formed on the dissolution ZnS in the sulfate solution in whitness of dioxide manganese have defined.

Түйіндеме
« $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ жүйесінің өзгерулері туралы»
мақаласына
авторлары: Жунусова Г.Ж. Акказина Н.Т., Байысбеков Ш.,
Еденбаев С.С., Кальянова О.А.

Мақалада « $ZnS - H_2SO_4 - MnO_2$ » жүйесінің 25, 60, 80 және 100 °С температураларында өзгерулері мен ZnS -тің күкірт қышқылында пиролюзиттің қатысуымен еруі зерттелген және қосылыстың тұрақтылық аймағы анықталған.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

№ пп	Название учреждения, где выполнена работа	Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, ученое звание	Домашний, служебный адрес, конт.тел, электр.адрес	Подписи авторов
1	РГП «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева»	Жунусова Гулшат Жарасбаевна	канд. техн. наук	Дом.адрес: 050008, г.Алматы, ул. Жамбыла, д. 175, кв.105, моб.87772515712, служ. адрес: 050013, г.Алматы, ул. Сатпаева, 22, т. 8-727-292-53-17, gulshat_zh@mail.ru	
2	РГП «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева»	Акказина Назым Токтархановна	–	Дом.адрес: 050013, г. Алматы, ул.Толе би д. 124, кв.206, служ. адрес: 050013, г.Алматы, ул. Сатпаева, 22, т./факс: 8-727-2927068 aknazim@mail.ru	
3	РГП «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева»	Байысбеков Шыныбай	д-р техн. наук, профессор	Дом.адрес: 050060, г. Алматы, пр. Гагарина, д. 291/2, кв.10, служ. адрес: 050013, г.Алматы, ул. Сатпаева, 22, т./факс: 8-727-2926449	
4	РГП «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева»	Еденбаев Серик Султанович	канд. техн. наук, доцент	Дом.адрес: 050008, г.Алматы, ул. Клочкова, д.23, кв.40, 87772552428, служ. адрес: 050013, г.Алматы, ул. Сатпаева, 22	
5	РГП «Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева»	Кальянова Ольга Алексеевна	–	Дом.адрес: г. Алматы, Таугул 2, д. 7, кв.1, служ. адрес: 050013, г.Алматы, ул. Сатпаева, 22, т./факс: 8-727-2926927	