

растворимость $\text{Cd}(\text{OH})_2$. По мере увеличения pH фонового электролита в интервале от 7.00 до 7.78 потенциалы пассивации $E_{\text{п}}$ и полной пассивации $E_{\text{пп}}$, а также соответствующие им плотности тока незначительно уменьшаются.

Введение в раствор хлорид-ионов приводит к локальной активации кадмия, что сопровождается образованием питтингов на поверхности электрода. Склонность кадмия к пассивации в боратном буфере с pH 7.4 снижается по мере повышения Cl^- .

Локальная активация кадмия характеризуется двумя потенциалами, а именно, потенциалами питтингообразования $E_{\text{пт}}$ и пробоя $E_{\text{пр}}$. При высоких Cl^- депассивация кадмия наступает уже при потенциале коррозии, $E_{\text{пт}}$ практически не зависит от Cl^- . С увеличением содержания хлорид-ионов в электролите область пассивации сужается. Питтинги при $E > E_{\text{пт}}$ представляют собой мельчайшие блестящие ямки травления, тогда как при $E > E_{\text{пр}}$ поверхность кадмия покрыта темно серой матовой пленкой $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а питтинги заполнены продуктами коррозии белого цвета.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ СОЛЯМИ

Гриб О.П., Смирнов С.В.

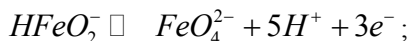
Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург

Устойчивым степеням окисления мышьяка «+3» и «+5» отвечают мышьяковистые (мета- и орто-) и мышьяковая кислоты. По силе мышьяковистые и мышьяковая кислота близки к соответствующим фосфористой и ортофосфорной кислотам. Соли этих кислот по растворимости также похожи. Подобно ортофосфатам, подавляющее большинство арсенатов металлов практически нерастворимы в воде. Обезвреживание соединений мышьяка(III) путем перевода их в менее токсичные соединения мышьяка(V) осуществляется с помощью сильных окислителей.

Целью данной работы является изучение процессов, протекающих при обезвреживании и очистке водных растворов от соединений мышьяка(III), с использованием имеющихся в литературных источниках термодинамических характеристик реагирующих соединений. В качестве реагента, выполняющего функции окислителя и, одновременно, образующего малорастворимый арсенат железа(III), выбраны ферраты(VI) натрия и калия. Моделирование проведено методами компьютерного

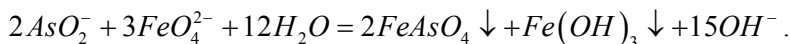
эксперимента с использованием приложения MathCAD. При составлении моделей учитывались гомогенные и гетерогенные равновесия, в том числе, в окислительно-восстановительных системах и при гидролизе.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал перехода между арсенит- и арсенат-ионами в кислой среде составляет около 0,55—0,56 В. Окислительные свойства феррат(VI)-аниона зависят от кислотности среды и образующихся продуктов восстановления железа. В случае образования феррит-иона значения электродного потенциала определяются следующим выражением:

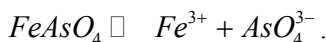


$$E_{298} = 1,001 - 0,0738 pH + 0,0148 \lg \frac{[FeO_4^{2-}]}{[HFeO_2^-]}.$$

Таким образом, перевод мышьяка(III) феррат(VI)-анионами в малорастворимый $FeAsO_4$ происходит практически при любых значениях pH растворов:



Активные концентрации $[Fe^{3+}]$ и $[AsO_4^{3-}]$ определяют гетерогенное равновесие:



Остаточная концентрация мышьяка в растворе связана с процессами гидролиза катионов и анионов и с образованием следующих ионов и молекул: $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_4 , $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ и $Fe(OH)_3$, соотношение которых зависит от pH растворов.