

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИТОТЕХНОЛОГИЙ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д 02.17.561

**На правах рукописи
УДК 547.022.12(572.5)(043.3)**

Шабданова Элмира Асанбековна

**КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМУСОДЕРЖАЩИХ
КОМПОНЕНТОВ И ЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ОКСИКАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ**

02.00.01-Неорганическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Бишкек-2018

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии сурьмы и редких металлов Института химии и фитотехнологий НАН КР

Научный руководитель: академик ИА КР, доктор технических наук, профессор Маймеков З.К.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор Алтыбаева Д.Т.

кандидат химических наук,
доцент Абдыкеримова К.Ш.

Ведущая организация: АО Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова (г. Алматы)

Защита состоится «31» «мая» 2018 года в «12⁰⁰» часов на заседании диссертационного совета Д 02.17.561 при Институте химии и фитотехнологий НАН КР, Ошском государственном университете МОиН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Национальной академии наук Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265-а и на сайте диссертационного совета Д 02.17.561: <http://www.ihftnaskr.kg>

Автореферат разослан «_____» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Камбарова Г.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Известно, что основным растворителем для соединений сурьмы являются минеральные кислоты, сульфиды и хлориды щелочных металлов, растворы едкого калия (натрия), а из органических соединений в последние годы в технологических целях часто применяют оксикарбоновые кислоты, однако использование их в качестве основного растворителя при производстве сурьмы и ее соединений, носит чисто аналитический характер. Между тем, отдельные оксикарбоновые растворы сурьмы более устойчивы, не подвергаются гидролизу при нагревании и, особенно, при разбавлении водой. Соответственно, взаимодействие сульфида и оксида сурьмы в отдельности с органическими оксикислотами рассматривались в работах Усубакунова М.У., Сибиченковой Н.И., Какеевой М.К. и др.

В настоящей работе отмечено, что при взаимном превращении Sb_2S_3 и Sb_2O_3 образуются конденсированная сурьма с содержанием определенных примесей и диоксид серы умеренно растворимого в растворе оксикарбоновая кислота - вода. В связи с этим изучение и определение равновесных и рабочих параметров гетерогенных сложных систем: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - винная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - яблочная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - янтарная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - молочная кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - гликолевая кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) - H_2O , установление концентрационного распределения Sb, C, O, H, S содержащих компонентов и частиц в отдельных фазах, деструкция твердой фазы в пиро- и гидрометаллургических режимах протекания процессов, разделение продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы и получение соединений сурьмы / Sb (к), Sb_2O_3 (к) / представляются весьма **актуальными** в связи с возможностью использования их для развития экспериментально-расчетных методов исследования характеристик равновесия в гетерогенных системах.

Связь темы диссертации с планом научно – исследовательских работ. Диссертационная работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии и химической технологии НАН КР: проект «Создание новых материалов путем разработки инновационных технологий комплексной переработки минерального и органического сырья Кыргызской Республики», раздел 2- Переработка природного минерального и техногенного сырья Кыргызстана с целью создания новых материалов и защиты окружающей среды, подраздел «Разработка безотходной и экологически чистой технологии извлечения сурьмы и мышьяка из отходов сурьмяного производства» (2011-2012 гг); подраздел «Разработка физико-химических и термодинамических основ комплексной переработки некондиционных руд и вторичного сырья, содержащих сурьмы и редких металлов» (2012-2015 гг и 2016-2019 гг) № госрегистрации: 0007080.

Целью исследования является изучение четырехкомпонентной гетерогенной сложной системы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - оксикарбоновые кислоты - вода

в гидро- и пирометаллургических режимах деструкции твердой фазы и разработка принципиальной технологической схемы разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы (III).

В соответствии с поставленной целью определены следующие **задачи исследования**:

-изучение системы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - винная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - яблочная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - янтарная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - молочная кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - гликолевая кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) - H_2O при гидрометаллургических режимах протекания процесса и определение физико-химических и термодинамических их параметров, а также окислительной активности оксикарбоновых кислот по отношению твердой фазы;

- изучение системы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - винная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - яблочная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - янтарная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - молочная кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - гликолевая кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) - H_2O при пирометаллургических режимах протекания процесса и определение физико - химических и термодинамических их параметров;

-установление концентрационного распределения сурьмусодержащих компонентов (индивидуальных веществ) и частиц (атомарных, низкомолекулярных, ионных) в растворах оксикарбоновых кислот - вода при широких интервалах изменения температуры;

-разработка принципиальной технологической схемы деструкции твердой фазы (Sb_2S_3) в окислительной среде MnO_2 - H_2SO_4 - CaCl_2 , разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы (III).

Методы исследования: химические, физико-химические, термодинамические методы анализа гетерогенных систем и их моделирование; определение равновесных и рабочих характеристик системы, а также концентрационного распределения компонентов и частиц в отдельных фазах.

Научная новизна. Впервые определены равновесные составы и концентрации компонентов в системах: сульфид сурьмы – оксид сурьмы - оксикарбоновые кислоты - H_2O ; установлена окислительная активность растворов оксикарбоновых кислот по отношению твердой фазы; найдено концентрационное распределение Sb, S, H, O, S - содержащих компонентов и частиц в газовой и жидкой фазах при широких интервалах изменения температуры и соотношениях исходных веществ;

Равновесные составы и концентрации продуктов разложения оксида и сульфида сурьмы с оксикарбоновыми кислотами показали, что в жидкой фазе содержатся HSbO_2 , SbO_2 ; а в газовой фазе соединения сурьмы встречаются в виде: Sb (к), Sb, Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO, Sb_2O_3 (к), Sb_4O_6 , SbH, SbH_3 , SbS, Sb_2S_3 (к).

Отмечено образование конденсированной сурьмы Sb (к) на основе взаимодействия сульфида и оксида сурьмы при высоких температурах;

Определены физико-химические и термодинамические параметры образования конденсированных компонентов и частиц сурьмы типа: Sb_2O_3 (к), Sb_2S_3 (к), Sb (к) в системах Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - оксикарбоновые кислоты - H_2O при пирометаллургических режимах деструкции твердой фазы;

Разработана принципиальная технологическая схема деструкции твердой фазы (Sb_2S_3) в окислительной среде MnO_2 - H_2SO_4 - CaCl_2 , разделение продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы (III).

Практическая значимость полученных результатов. Физико-химические и термодинамические параметры системы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$ - H_2O могут быть использованы в качестве справочных данных в неорганической химии и технологии неорганических веществ; принципиальная технологическая схема разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы и получения оксида сурьмы (III) полезна в процессах разделения и очистки веществ.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- равновесные составы и концентрации газовой и конденсированных фаз системы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - винная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - яблочная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - янтарная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - молочная кислота ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - гликолевая кислота ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) - H_2O определенные при различных температурах и соотношениях исходных компонентов;
- физико-химические и термодинамические данные, изменения свойств системы, а также условие и параметры образования конденсированных фаз при различной минерализации раствора: оксикарбоновая кислота-вода;
- окислительная активность оксикарбоновых кислот по отношению твердой фазы и концентрационное распределение Sb , C , H , O , S - содержащих компонентов и частиц в газовой и жидкой фазах;
- принципиальная технологическая схема деструкции твердой фазы (Sb_2S_3) в окислительной среде MnO_2 - H_2SO_4 - CaCl_2 , разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы (III)

Личный вклад соискателя заключается в определении, анализе равновесных и рабочих концентраций компонентов в сложных гетерогенных системах на основе расчета термодинамических параметров и оценке физико-химических характеристик кислотной конверсии сурьмусодержащей смеси в окислительной среде; выявлении условий образования Sb (к) на основе Sb_2S_3 и

Sb_2O_3 в газо-жидкостной среде; разработке и составлении принципиальной технологической схемы процесса разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследования докладывались на международных симпозиумах и республиканских научно-практических конференциях: «Mikroorganizmalar ve Biyosfer» - Туркия - Кыргызстан, Бишкек, КТУМ, 2013; «ЖАС ГАЛЫМ - 2013» - Казахстан, Тараз, ТГПУ; «Экология и жизнь», Россия, Пенза, 2013; «Образование и наука в условиях социальной модернизации Казахского общества» - Казахстан, Тараз, 2013; «Насирдин Исанов - видный государственный деятель Кыргызской Республики», КГУСТА, 2013; «International Conference on Civil and Environmental Engineering.ICOCEE – Cappadocia, 2015 - Nevsehir, TURKEY»; «Техносферная безопасность: наука и практика» - Бишкек, КРСУ, 2015; «Минеральные ресурсы, подготовка инженерных кадров и проблемы освоения недр» ИГДиГТ при КГТУ МОиН КР, Бишкек, 2015; научных семинарах кафедры «Промышленная безопасность» ИГДиГТ, 2017-2018 гг. и расширенном заседании лабораторий ИХиФ НАН КР, 2018г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 научных статей, в том числе в издательствах, входящих в системы Thomson Reuters и РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и приложения. Перечень использованной литературы включает 141 наименование. Работа изложена на 160 страницах компьютерного текста, включающего 19 таблиц, 11 рисунков и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрывается актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены основные защищаемые положения, приводятся методы исследований, определена научная новизна, практическая ценность работы, а также отмечены публикации, апробация результатов и кратко излагается структура диссертации.

Анализ процессов окисления соединений сурьмы в растворах оксикарбоновых кислот; термодинамические характеристики отдельных соединений сурьмы и их основные показатели

В настоящее время объектами экспериментальных и теоретических научных исследований в области химии сурьмы и ее соединений становятся гетерогенные системы, включающие одновременно газовые, жидкие и твердые компоненты все более усложненной фазовой структурой и с неравновесными термодинамическими данными. С учетом этих обстоятельств, проанализированы термодинамические параметры сурьмы и сурьмосодержащих материалов и они подробно изложены в главе 1 с

указанием: свойств Sb_2O_3 , определенных с использованием гальванических цепей с ионным электролитом; масс - спектрометрических данных на основе испарения Sb_2Se_3 ; расчетов энтальпий образования жидких сплавов Sn-Zn-Sb ; TbSbTe_3 ; энтальпии растворения Sb_2O_3 в хлорнокислых растворах тиомочевины; энтальпии взаимодействия кристаллической $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ (III) с гидроперекисью трет - бутила, растворенной в бензоле; фазовые равновесия в многокомпонентных системах с участием сурьмы; энтальпии реакции присоединения лигандов к SbCl_5 с образованием кристаллических аддуктов [Баткибекова М.Б., 1989]; возможности разделения оксидов сурьмы в процессе хлорной возгонки в присутствии сернистого газа; температуры и энтальпии плавления SbCl_3 , SbBr_3 и SbI_3 ; результаты ДТА и рентгенофазового анализов системы $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbCl}_3$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbBr}_3$, $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{J}_9$; установленные составы: SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{-Br}_2$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$; химический транспорт сурьмы с использованием различных агентов-носителей; величины растворимости твердой фазы в системе SbCl_3 - тиосемикарбазид и SbCl_3 - диметилформамид, $\text{SbCl}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$; концентрационные области выделения Sb_2O_3 , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, SbOCl , SbCl_3 [Соложенкин П.М., 1997]; кристаллические аддукты пентахлорида сурьмы с органическими кислотами [Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., 1989]; практические аспекты использования органических оксикислот в процессах выщелачивания и комплексообразования металлов, где отмечены: оксикарбоновые кислоты, в которых в молекулах одновременно содержатся карбоксильная и гидроксильная группы с металлами обладают с определенной устойчивостью, не подвергаются гидролизу при нагревании, и особенно при разбавлении; повышение концентрации винной кислоты увеличивает растворимость триоксида сурьмы; при растворении оксидов и сульфидов сурьмы в растворах оксикислот устанавливается определенное равновесие между ними, тем самым меняется скорость растворения соединений [Усубакунов М.У., Сибиченкова Н.И., Какеева М.К., Буркуталиева К.Б. и др., 1984]; в процессе комплексообразования принимают участие как COOH- , так и OH- группы винной кислоты; в условиях нейтрализации раствора наблюдается частичное образование растворимого комплексного соединения; при действии некоторых солей на смесь соли с тартратом щелочного металла кислотность этой смеси резко увеличивается; образование оксалатного комплекса в растворах, содержащих $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и Sb_2O_3 происходит в результате реакции SbO^+ с биоксалат-ионом; образование виннокислых комплексов в щелочных растворах происходит в результате замещения ионами металла атомов Н спиртовых групп, анионов $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, либо атомов Н спиртовой и карбоксильной групп; сурьма с винной кислотой образует анионный комплекс в широких пределах рН среды, а ее примеси только в щелочной, поэтому в кислой среде сурьма и ее примеси находятся в различных ионных формах; имеется ряд ценных свойств сурьмы, селена и их соединений, например, гетерополисоединения сурьмянистовинной кислоты с селенистой и селеновой кислотами проявляют явления синергизма [Аденов Ж.А., 1999].

Вышеизложенный обзор литературы показал, что полученные физико-химические и термодинамические характеристики в основном относятся к жидким сплавам, кристаллическим аддуктам, комплексным соединениям отдельных металлов и они могут служить базовым материалом для исследователей, работающих в области химии координационных соединений сурьмы и других элементов; кинетические закономерности электродных реакций, установленные составы, строения и устойчивости комплексов с оксикислотами полезны при разработке новых технологических процессов осаждения сурьмы и ее сплавов. Здесь особо следует подчеркнуть, что многообразие возникающих при этом задач отражается в направлении развития физико-химического моделирования, среди которых в настоящее время доминируют расчеты, основанные на минимизации энергии Гиббса и при максимуме энтропии системы, поскольку строгий термодинамический анализ равновесных свойств сложных многокомпонентных гетерогенных систем требует значительной и точной исходной информации об их свойствах, что весьма важно для экспериментальных исследований в области неорганической химии. Поэтому актуальность настоящих исследований определяется, в первую очередь, возможностью развития на их базе расчетных методов определения равновесных составов и распределения концентраций компонентов и частиц в гетерогенных системах, включающих одновременно оксиды и сульфиды сурьмы в растворах оксикарбоновых кислот и воды, соответствующих пиро- и гидрометаллургическим режимам деструкции твердой фазы.

Физико-химическое моделирование процесса окисления соединений сурьмы (III) в растворах оксикарбоновых кислот - вода

Формирование физико-химической модели гетерогенной системы: оксид (сульфид) сурьмы - оксикарбоновые кислоты - вода при температурах 288-448 К (гидрометаллургический режим) осуществлено путем поиска потенциально возможных в равновесии фаз, зависимых компонентов и состава системы по независимым компонентам при минимизации изобарно-изотермического потенциала. При этом расчет включил использование нескольких баз исходных данных, вычисление термодинамических характеристик, проверку и сопоставление результатов из различных источников, а также обработку, корректировку и визуализацию термодинамических параметров компонентов водного раствора электролита, газов, жидких и конденсированных фаз [И.К. Карпов и др., 1995]. С целью осуществления экспериментальных исследований были составлены возможные молекулярные и ионные уравнения химических реакций, найдено мольное соотношение компонентов (C : H : S : O : Sb) в растворе и определена матрица изучаемой системы; осуществлен подбор значений температур и давления. Результаты исследований позволили рассчитать термодинамические параметры системы (G, H, S, U), определить равновесный состав, pH, Eh, ионную силу (I) раствора и установить спектр концентрационного распределения отдельных компонентов в фазах (ж, г, тв)

при различных температурах и давлении $P=10^5$ Па. В таблице 1 приведены данные при оптимальных соотношениях исходных компонентов; результаты при других соотношениях компонентов подробно приведены в диссертации.

Таблица 1 - Физико-химические и термодинамические параметры системы (гидрометаллургический режим деструкции твердой фазы)

лимонная кислота $C_6H_8O_7$ - Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1)

Температура, К	298	G, МДж	-6,11	Eh, В	0,10
Давление, Па	1×10^5	H, МДж	-7,13	-	-
Объем, м ³	$5,75 \times 10^{-4}$	S, кДж/К	2,04	pH	2,06
Масса, кг	1,549	U, МДж	-7,12	Ионная сила	0,01
Плотность, кг/м ³	2693	Cr, кДж	4,28	TDS, мг/кг раств.	429,44

Название фазы	Объем, 10 ⁻³ м ³	Количество молей	Масса, 10 ⁻³ кг	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Вес. %
Водный раствор	0,575	1,64e+01	638,64	1,11e+00	41,23
Sb	0,0002	5,10e-01	62,13	2,80e+02	4,01
Sb ₂ S ₃	0,00	1,00e+00	339,70	0,00e+00	21,93
Sb ₂ O ₃	0,00	8,72e-01	508,62	0,00e+00	32,83

яблочная кислота $C_4H_6O_5$ - Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1)

Температура, К	298	G, МДж	-5,02	Eh, В	0,08
Давление, Па	1×10^5	H, МДж	-5,83	-	-
Объем, м ³	$4,17 \times 10^{-4}$	S, кДж/К	1,65	pH	2,16
Масса, кг	1,375	U, МДж	-5,82	Ионная сила	0,01
Плотность, кг/м ³	3293,97	Cr, кДж	3,19	TDS, мг/к раств.	332,04

Название фазы	Объем, 10 ⁻³ м ³	Количество молей	Масса, 10 ⁻³ кг	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Вес. %
Водный раствор	0,42	1,27e+01	452,28	1,08e+00	32,89
Sb ₂ S ₃	0,00	1,00e+00	339,70	0,00e+00	24,71
Sb ₂ O ₃	0,00	1,00e+00	583,00	0,00e+00	42,40

винная кислота $C_4H_6O_6$ - Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1)

Температура, К	313	G, МДж	-5,68	Eh, В	0,06
Давление, Па	1×10^5	H, МДж	-6,46	-	-
Объем, м ³	$4,64 \times 10^{-4}$	S, кДж/К	1,97	pH	2,26
Масса, кг	1,423	U, МДж	-6,45	Ионная сила	0,01
Плотность, кг/м ³	3066	Cr, кДж	3,14	TDS, мг/кг раств.	184,63

Название фазы	Объем, 10 ⁻³ м ³	Количество молей	Масса, 10 ⁻³ кг	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Вес. %
Водный раствор	0,46	1,47e+01	500,28	1,08e+00	35,16
Sb ₂ S ₃	0,00	1,00e+00	339,70	0,00e+00	23,87
Sb ₂ O ₃	0,00	1,00e+00	583,00	0,00e+00	40,97

янтарная кислота C₄H₆O₄-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (1:1:1:1)

Температура, К	333	G, МДж	-2,94	Eh, В	0,06
Давление, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-3,24	-	-
Объем, м ³	0,035	S, кДж/К	1,16	pH	2,66
Масса, кг	1,091	U, МДж	-3,24	Ионная сила	0,00
Плотность, кг/м ³	31,39	Ср, кДж	1,06	TDS, мг/кг раств.	0,06

Название фазы	Объем, 10 ⁻³ м ³	Количество молей	Масса, 10 ⁻³ кг	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Вес, %
Водный раствор	0,122	4,25e+00	148,05	1,21e+00	13,57
Газ	34,62	1,25e+00	20,05	5,79e-04	1,84
Жидкость	0,00	1,58e-09	0,00	9,62e-01	0,00
Sb ₂ S ₃	0,00	1,00e+00	339,70	0,00e+00	31,14
Sb ₂ O ₃	0,00	1,00e+00	583,00	0,00e+00	53,45

молочная кислота C₃H₆O₃-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1)

Температура, К	393	G, МДж	-4,35	Eh, В	-0,14
Давление, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-4,37	-	-
Объем, м ³	0,294	S, кДж/К	2,64	pH	4,15
Масса, кг	1,243	U, МДж	-4,40	Ионная сила	0,00
Плотность, кг/м ³	4,23	Ср, кДж	0,87	TDS, мг/кг раств.	11,97

Название фазы	Объем, 10 ⁻³ м ³	Количество молей	Масса, 10 ⁻³ кг	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Вес. %
Водный раствор	0,038	2,00e+00	36,05	9,43e-01	2,90
Газ	294,18	9,00e+00	284,20	9,66e-04	22,87
Sb ₂ S ₃	0,00	1,00e+00	339,70	0,00e+00	27,33
Sb ₂ O ₃	0,00	1,00e+00	583,00	0,00e+00	46,90

гликолевая кислота C₂H₄O₃-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1)

Температура, К	298	G, МДж	-4,06	Eh, В	-0,07
Давление, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-4,43	-	-
Объем, м ³	0,148	S, кДж/К	1,92	pH	4,30
Масса, кг	1,201	U, МДж	-4,45	Ионная сила	0,00
Плотность, кг/м ³	8,07	Ср, кДж	0,68	TDS, мг/кг раств.	4,83

Название фазы	Объем, 10 ⁻³ м ³	Количество молей	Масса, 10 ⁻³ кг	Плотность, 10 ³ кг/м ³	Вес. %
Водный раствор	0,00	1,18e-09	0,00	9,97e-01	0,00
Газ	148,74	6,00e+00	215,12	1,45e-03	17,91
жидкость	0,065	3,50e+00	63,05	9,75e-01	5,25
Sb ₂ S ₃	0,00	1,00e+00	339,70	0,00e+00	28,29
Sb ₂ O ₃	0,00	1,00e+00	583,00	0,00e+00	48,55

Изучение гетерогенной системы: оксид (сульфид) сурьмы - оксикарбоновые кислоты - вода осуществлено и при температурах 500-1000 К (пирометаллургический режим). Здесь предусмотрена возможность образования газообразных веществ, электронейтральных и ионизированных компонентов [Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др., 1982]. В базу данных термодинамических свойств индивидуальных веществ включены информации об оксидах и сульфидах сурьмы, а также оксикарбоновых органических кислот и воды. В таблице 2 приведены данные при оптимальных соотношениях исходных компонентов; см. диссертацию.

Таблица 2 - Изменение свойств системы: сульфид сурьма - оксид сурьма - оксикарбоновые кислоты - вода (пирометаллургический режим деструкции твердой фазы)

винная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1:1), при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}1000$ К, $\mu=31,63$ моль/кг, $\text{MMq}=25,07$ г/моль, $Rq=333,69$ Дж/(кг·К)

T, К	$V \cdot 10^2$, м ³ /кг	S, кДж/(кг·К)	I, кДж/кг	U, кДж/кг	$C_p' \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	$Mu \cdot 10^5$, Па·с	$Lt' \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	$Pr' \cdot 10^3$
648	142,86	6,41	-6439,73	-6516,86	36645,7	2,61	73004,9	104,80
998	270,36	7,98	-5175,08	-5364,67	18118,8	3,83	12951,6	658,51

лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1:1), при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}1000$ К, $\mu=33,82$ моль/кг, $\text{MMq}=24,22$ г/моль, $Rq=344,81$ Дж/(кг·К)

648	139,41	6,29	-6098,66	-6173,93	37310,9	2,59	81946,3	96,76
998	291,97	8,37	-4379,81	-4584,56	22316	3,84	14144,8	751,95

яблочная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1:1), при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}1000$ К, $\mu=33,46$ моль/кг, $\text{MMq}=23,58$ г/моль, $Rq=353,97$ Дж/(кг·К)

648	149,90	6,69	-6364,88	-6445,81	40930,5	2,57	85227,5	9,71
998	294,78	8,52	-4889,86	-5096,58	20035,4	3,81	14029	66,49

янтарная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1:1), при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}1000$ К, $\mu=36,37$ моль/кг, $\text{MMq}=22,78$ г/моль, $Rq=367,09$ Дж/(кг·К)

648	143,15	6,43	-5904,64	-5981,92	40597,6	2,56	94718,2	89,75
998	320,08	8,93	-3815,82	-4040,28	30219	3,82	15416,9	940,67

молочная кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1:1), при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}1000$ К, $\mu=38,29$ моль/кг, $\text{MMq}=21,29$ г/моль, $Rq=393,44$ Дж/(кг·К)

648	154,04	6,84	-5969,2	-6052,36	26977	2,51	108086	86,04
998	349,35	9,55	-3707,63	-3952,61	35276,6	3,79	16735,7	1004,55

гликолевая кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1:1), при $P=0,1$ МПа, $T=298\text{-}1000$ К, $\mu=33,58$ моль/кг, $\text{MMq}=23,50$ г/моль, $Rq=350,34$ Дж/(кг·К)

648	151,97	6,76	-6472,22	-6554,27	24606,4	2,58	82829,9	99,27
998	294,92	8,51	-5050,24	-5257,06	19901,5	3,8	14125,3	660,07

Отмечено, что при взаимном превращении сульфида и оксида сурьмы образуется конденсированная сурьма, соответственно, содержание Sb в растворе определено перманганатометрическим методом в кислой среде; концентрация моно- и диоксид углерода, метана, пропана, бутана в газовой фазе измерена на основе мультифункционального газоанализатора (см. диссертацию).

Концентрационное распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в растворах оксикарбоновых кислот при гидро- и пирометаллургических режимах деструкции твердой фазы

Изучение системы: $C_4H_6O_6-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, $C_6H_8O_7-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, $C_2H_4O_3-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, $C_4H_6O_5-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, $C_4H_6O_4-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, $C_3H_6O_3-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, соответствующих гидрометаллургическим режимам деструкции твердой фазы ($P=0,1$ МПа, $T=288-448$ К и соотношениях исходных веществ 3:1:1:1), позволили определить: объем, массу, плотность раствора; энергии Гиббса, G , МДж; энтальпии, H , МДж; энтропии, S , кДж/К; внутренние энергии, U , МДж; теплоемкости, C_p , кДж; число Прандтля; окислительно-восстановительные потенциалы, E_h , В; pH; ионную силу; количество растворенных веществ в растворе, TDS, мг/кг; количество молей и весовой процент компонентов фазы (табл.1). Показано, что водородный показатель среды во всех изученных системах кислая и изменяется от 2,06 до 4,3. Система $Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$ в лимонной кислоте имеет pH равной 2,06. Здесь следует отметить, что оксикарбоновые кислоты по окислительной активности твердой фазы располагаются в следующем порядке: лимонная (298 К, pH=2,06, $E_h=0,1$ В); яблочная (298 К, pH=2,16, $E_h=0,08$ В); винная (313 К, pH=2,26, $E_h=0,06$ В); янтарная (333 К, pH=2,66, $E_h=0,06$ В); молочная (393 К, pH=4,15, $E_h=-0,14$ В); гликолевая (298 К, pH=4,30, $E_h=-0,07$ В) и, соответственно, они могут быть использованы в гидрометаллургических процессах разделения продуктов от примесей и получения сурьмы (оксида сурьмы) из ее сульфидных соединений. Протекание и направление процессов в изученных выше системах подтверждены значениями энергии Гиббса ($\Delta G < 0$), энтальпии ($\Delta H < 0$) и внутренней энергии ($\Delta U < 0$):

$C_6H_8O_7-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$: $G = -6,11$ МДж, $H = -7,13$ МДж, $U = -7,12$ МДж;
 $C_4H_6O_5-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$: $G = -5,02$ МДж, $H = -5,83$ МДж, $U = -5,82$ МДж;
 $C_4H_6O_6-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$: $G = -5,68$ МДж, $H = -6,46$ МДж, $U = -6,45$ МДж;
 $C_4H_6O_4-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$: $G = -2,94$ МДж, $H = -3,24$ МДж, $U = -3,24$ МДж;
 $C_3H_6O_3-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$: $G = -4,35$ МДж, $H = -4,37$ МДж, $U = -4,40$ МДж;
 $C_2H_4O_3-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$: $G = -4,06$ МДж, $H = -4,43$ МДж, $U = -4,45$ МДж.

Количество растворенных веществ в растворе (TDS, мг/кг) составляет в лимонной кислоте $C_6H_8O_7-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$ TDS=429,44; в яблочной кислоте $C_4H_6O_5-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$ TDS=332,04; в винной кислоте $C_4H_6O_6-Sb_2O_3-Sb_2S_3-$

H₂O TDS=184,63; отсюда видно, что значение TDS наибольшее в системе C₆H₈O₇-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O, где pH равно 2,06. С учетом этих обстоятельств, ниже приведено распределение сурьмусодержащих компонентов в водном растворе лимонной кислоты (табл. 3, стр.72 диссертации).

Таблица 3 - Распределение компонентов и частиц в системе: лимонная кислота C₆H₈O₇-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1) при T=298 К и P=0,1 МПа

Распределение компонентов и частиц	моляльность	количество молей	мг/кг р-ра или вес. %	коэффициент активности
Водный раствор				
CO ₃ ⁻²	1,38e-14	3,22e-15	8,26e-13	0,67
HCO ₃ ⁻	4,25e-06	9,94e-07	2,59e-04	0,91
CH ₃ COO ⁻	4,24e-05	9,92e-06	2,50e-03	0,91
CO₂	2,27e+01	5,32e+00	1,00e+00	1,00
C ₂ H ₆	2,66e-01	6,22e-02	8,00e+00	1,00
HCOO ⁻	2,00e-10	4,69e-11	9,02e-09	0,91
H ₂	1,91e-11	4,47e-12	3,85e-11	1,00
H ₂ S	1,38e-13	3,22e-14	4,69e-12	1,00
C₄H₁₀	5,50e+00	1,29e+00	3,20e+02	1,00
C ₃ H ₈	1,29e+00	3,02e-01	5,69e+01	1,00
C ₄ H ₇ O ₃ ⁻	2,82e-14	6,59e-15	2,90e-12	0,91
C ₂ H ₃ O ²⁻	4,24e-05	9,92e-06	2,50e-03	0,91
C ₄ H ₇ O ₂ ⁻	1,46e-03	3,42e-04	1,27e-01	0,91
C ₂ H ₃ O ₃ ⁻	5,17e-18	1,21e-18	3,88e-16	0,91
C ₃ H ₃ O ₄ ⁻	2,25e-09	5,27e-10	2,32e-07	0,91
C ₂ HO ₄ ⁻	7,39e-15	1,73e-15	6,58e-13	0,91
HSbO₂	1,12e-07	2,61e-08	1,73e-05	1,00
C ₃ H ₅ O ₃ ⁻	6,40e-15	1,50e-15	5,70e-13	0,91
C ₃ H ₂ O ₄ ⁻²	3,14e-13	7,34e-14	3,20e-11	0,67
C ₃ H ₅ O ²⁻	4,27e-04	9,99e-05	3,12e-02	0,91
SbO₂⁻	6,36e-17	1,49e-17	9,78e-15	0,91
OH ⁻	4,60e-16	1,08e-16	7,82e-15	0,91
H ⁺	2,40e-03	5,62e-04	2,42e-03	0,90
H₂O	1,37e+01	3,21e+00	5,79e+01	1,00
Sb	-	5,10e-01	6,82	1,00
Sb₂S₃	-	1,00e+00	37,31	1,00
Sb₄O₆	-	8,72e-01	55,86	1,00

Концентрационное распределение компонентов и заряженных частиц: CO₃⁻², HCO₃⁻, CH₃COO⁻, CH₃COOH, **CO₂**, C₂H₆, HCOO⁻, HCOOH, H₂, H₂S, CH₄, CH₃OH, **C₄H₁₀**, C₃H₈, C₂H₅COO⁻, C₂H₅COOH, C₄H₇O₃⁻, C₂H₃O²⁻, C₄H₇O₂⁻, C₂H₃O₃⁻, C₃H₃O₄⁻, C₂HO₄⁻, **HSbO₂**, C₃H₅O₃⁻, C₃H₂O₄⁻², C₃H₅O²⁻, **SbO₂⁻**, OH⁻, H⁺, **H₂O**, **Sb**, **Sb₂S₃**, **Sb₄O₆** в водном растворе лимонной кислоты показало образование отдельных продуктов, где содержание больше 0,1 моля, в том числе сурьмусодержащих компонентов (обозначены жирными символами).

Распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в системах: C₄H₆O₆-Sb₂S₃-Sb₂O₃-H₂O, C₆H₈O₇-Sb₂S₃-Sb₂O₃-H₂O, C₂H₄O₃-Sb₂S₃-Sb₂O₃-H₂O,

$C_4H_6O_5-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, $C_4H_6O_4-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, $C_3H_6O_3-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$, соответствующих **пирометаллургическим режимам** деструкции твердой фазы $T=500-1000$ К, показало образование конденсированных веществ: Sb (к), Sb_2O_3 (к), Sb_2S_3 (к), а также соединений сурьмы типа: Sb , Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO , Sb_4O_6 , SbH , SbH_3 и SbS за счет взаимного превращения сульфида и оксида сурьмы при высоких температурах с выделением конденсированной сурьмы и диоксида серы: $Sb_2O_3+Sb_2S_3=Sb(к)+SO_2$, и других Н, О - содержащих веществ, обусловленных из молекул оксикарбоновых кислот.

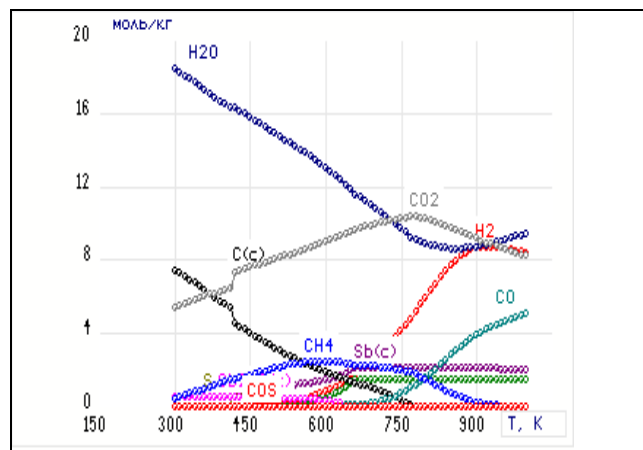
Конденсированная сурьма Sb (к) (рис.1-3, табл. 4) образуется в пределах изменения температуры от 448 К до 998 К. Аналогичное распределение сурьмосодержащих компонентов и частиц в газовой фазе, в зависимости от температуры, отмечено и в отдельных системах, включающих винную кислоту, оксид сурьмы и воду ($H_2C_4H_4O_6-Sb_2O_3-H_2O$ (3:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=285-1005$ К) и винную кислоту, сульфид сурьмы и воду ($H_2C_4H_4O_6-Sb_2S_3-H_2O$ (3:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=285-1005$ К).

Из данных, представленных на рисунке 1 видно, что с увеличением температуры процесса конверсии твердой фазы, концентрации: Sb , Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO , Sb_4O_6 , SbH , SbH_3 и SbS увеличиваются, а концентрации: Sb (к), Sb_2O_3 (к), Sb_2SO_3 (к) изменяются ступенчато; максимумы отмечены при 648 К. В системе $C_4H_6O_6-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$ обнаружено образование трех видов оксидов сурьмы типа: SbO , Sb_2O_3 (к), Sb_4O_6 .

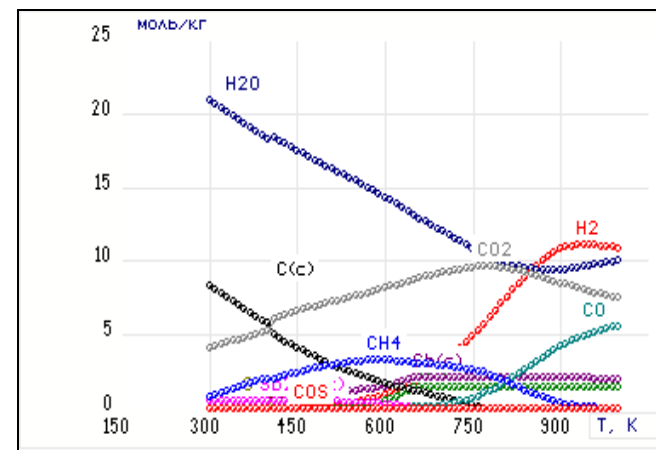
В изученных гетерогенных системах кроме сурьмосодержащих веществ, как было отмечено выше, образуются: Н, С, О, S - содержащие компоненты и частицы: Н, H_2 , ОН, H_2O , S, S_2 , S_3 , S_4 , SO, SO_2 , S_2O , SH, H_2S , SOH, H_2SO , С (к), CO, CO_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_8 , CHO, CHO_2 , CH_2O , CH_2O_2 , $C_2H_4O_2$, C_3H_6O , CS, CS_2 , COS (стр.58 диссертации). Отсюда следует, что образование конденсированных веществ, по-видимому, связано с взаимодействием соединений сурьмы с восстановителями типа: H_2 , С (к), CO, SO_2 , CH_4 .

Содержание конденсированного углерода составляет от 7,443 моль/кг до 0,374 моль/кг в пределах изменения температуры от 298 К до 748 К, а воды 18,361-9,418 моль/кг, молекулярного водорода 0,0001- 8,371 моль/кг при 298-998 К, соответственно; оксида углерода CO=0,0005-5,050 моль/кг при 498-998 К; диоксида углерода $CO_2=5,439-10,226$ моль/кг (298-748 К), 10,226-8,223 моль/кг (798-998 К); $CH_4=0,442-2,192$ моль/кг (298-698 К); С (к)=7,443-0,374 моль/кг (298-748 К); Sb (к)=1,146-2,124 моль/кг (298-698 К), 2,124-1,986 моль/кг (798-998 К). Концентрационные данные по всем компонентам и частицам для всех изученных систем при различных их соотношениях подробно приведены в основной части диссертации, а также в ее приложении.

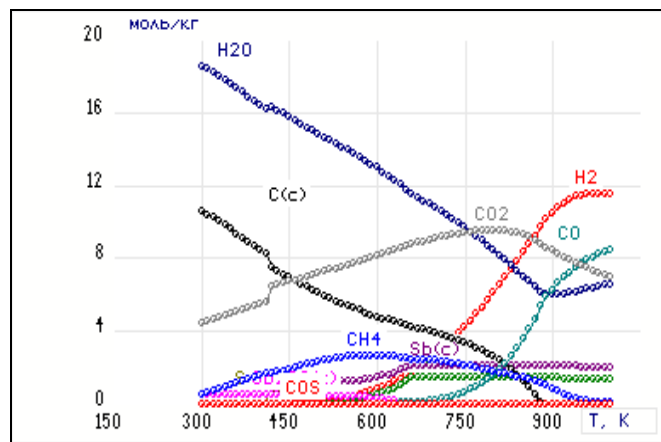
Таким образом, на основе систематических исследований гетерогенных сложных смесей: $Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - винная кислота ($C_4H_6O_6$) - H_2O ; $Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - лимонная кислота ($C_6H_8O_7$) - H_2O ; $Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - яблочная кислота ($C_4H_6O_5$) - H_2O ; $Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - янтарная кислота ($C_4H_6O_4$) - H_2O ; $Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - молочная кислота ($C_3H_6O_3$) - H_2O ; $Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - гликолевая кислота ($C_2H_4O_3$) - H_2O



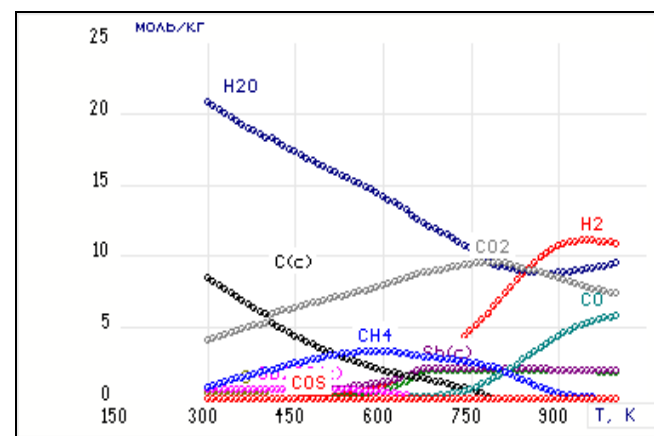
$C_4H_6O_6$ - Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - H_2O



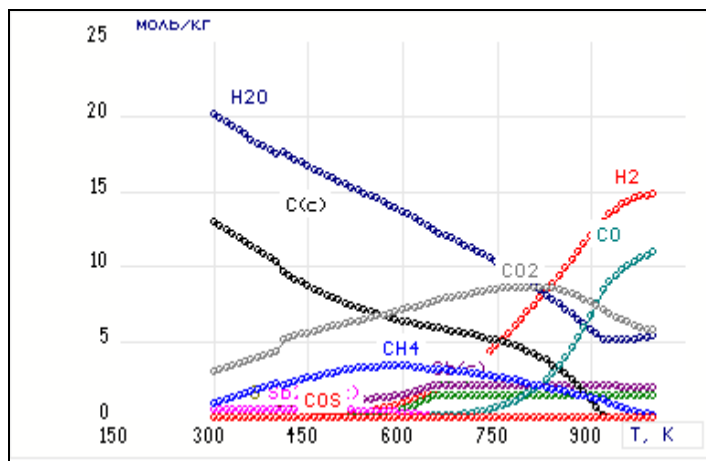
$C_2H_4O_3$ - Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - H_2O



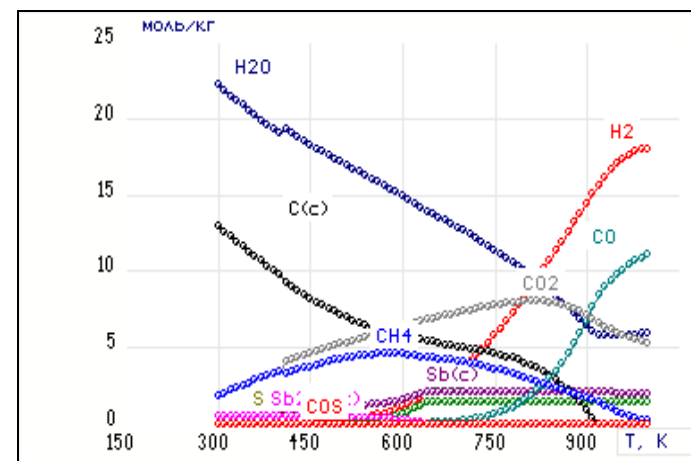
$C_6H_8O_7$ - Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - H_2O



$C_4H_6O_5$ - Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - H_2O



$C_4H_6O_4-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$



$C_3H_6O_3-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$

Рис.1. Равновесные составы и концентрации основных компонентов, образующихся в сурьмодержащих системах при $P=0,1$ МПа и соотношениях исходных веществ (3:1:1:1). Конденсированная сурьма Sb (к) образуется в пределах изменения температуры от 448 К до 998 К.

Таблица 4 - Распределение сурьмодержащих компонентов и частиц в газовой фазе (моль/кг) в зависимости от температуры при $P=0,1$ МПа и соотношениях исходных веществ (3:1:1:1)

винная кислота $C_4H_6O_6-Sb_2S_3-Sb_2O_3-H_2O$

T	Sb (к)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (к)	Sb ₄ O ₆	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (к)
448	1,14691	1,93E-22	2,92E-18	1,93E-22	2,58E-15	1,93E-22	2,86E-30	4,73E-14	5,59E-20	7,05E-21	3,98E-18	0,488961
548	1,23761	9,11E-18	2,69E-13	1,15E-16	9,35E-11	3,1E-22	2,86E-30	9,58E-15	8,49E-15	1,67E-16	4,29E-13	0,443613
598	1,45764	1,21E-15	1,93E-11	2,35E-14	4,66E-09	5,92E-20	2,86E-30	5,5E-15	7,53E-13	6,92E-15	3,26E-11	0,333596
648	1,97871	7,68E-14	7,18E-10	2,11E-12	1,26E-07	5,08E-18	2,86E-30	3,53E-15	3,36E-11	1,51E-13	1,28E-09	0,073061
698	2,12483	2,68E-12	1,57E-08	9,78E-11	2,1E-06	2,28E-16	2,86E-30	2,37E-15	8,81E-10	2,11E-12	1,5E-08	2,86E-30
998	1,98692	2,1E-06	0,001412	0,000116	0,033582	1,67E-09	2,86E-30	3,16E-13	0,000172	9,94E-09	0,000243	2,86E-30

лимонная кислота C₆H₈O₇-Sb₂S₃-Sb₂O₃-H₂O

T	Sb (κ)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (κ)	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (κ)
448	1,14707	1,93E-22	2,84E-18	1,93E-22	2,51E-15	1,93E-22	2,86E-30	5,64E-20	7,66E-21	3,87E-18	0,488881
548	1,24087	8,87E-18	2,62E-13	1,12E-16	9,1E-11	2,9E-22	2,86E-30	8,52E-15	1,78E-16	4,17E-13	0,441983
598	1,46744	1,18E-15	1,88E-11	2,29E-14	4,54E-09	5,56E-20	2,86E-30	7,55E-13	7,34E-15	3,18E-11	0,328694
648	2,00307	7,49E-14	7,01E-10	2,06E-12	1,23E-07	4,79E-18	1E-30	3,37E-11	1,6E-13	1,24E-09	0,060882
698	2,12483	2,61E-12	1,54E-08	9,55E-11	2,05E-06	2,16E-16	2,86E-30	8,84E-10	2,23E-12	1,42E-08	2,86E-30
998	1,97594	2,27E-06	0,001525	0,000126	0,036266	9,18E-10	2,86E-30	0,00021	1,54E-08	0,000189	2,86E-30

гликолевая кислота C₂H₄O₃-Sb₂S₃-Sb₂O₃-H₂O

T	Sb (κ)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (κ)	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (κ)
448	1,14767	1,93E-22	3,09E-18	1,93E-22	2,73E-15	1,93E-22	2,86E-30	6,36E-20	9,27E-21	4,21E-18	0,488582
548	1,25584	9,65E-18	2,85E-13	1,21E-16	9,9E-11	3,03E-22	2,86E-30	9,54E-15	2,12E-16	4,54E-13	0,434495
598	1,51605	1,29E-15	2,05E-11	2,49E-14	4,94E-09	5,82E-20	2,86E-30	8,44E-13	8,68E-15	3,46E-11	0,304393
648	2,12483	8,17E-14	7,64E-10	2,24E-12	1,34E-07	5,03E-18	2,86E-30	3,77E-11	1,88E-13	1,35E-09	2,38E-18
898	2,09671	8,56E-08	0,000125	6,47E-06	0,006957	2,08E-11	2,86E-30	0,000012	2,98E-09	1,54E-05	2,86E-30
998	1,97443	2,29E-06	0,00154	0,000127	0,036632	1,5E-09	2,86E-30	0,000205	1,41E-08	0,000205	2,86E-30

яблочная кислота C₄H₆O₅-Sb₂S₃-Sb₂O₃-H₂O

T	Sb (κ)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (κ)	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (κ)
448	0,766494	1,93E-22	3,04E-18	1,93E-22	2,69E-15	1,93E-22	2,86E-30	6,31E-20	9,33E-21	4,15E-18	0,652136
548	0,874337	9,51E-18	2,81E-13	1,2E-16	9,76E-11	2,96E-22	2,86E-30	9,46E-15	2,13E-16	4,47E-13	0,598214
598	1,13353	1,27E-15	2,02E-11	2,45E-14	4,87E-09	5,7E-20	2,86E-30	8,37E-13	8,69E-15	3,41E-11	0,468617
648	1,74505	8,06E-14	7,53E-10	2,21E-12	1,33E-07	4,93E-18	2,86E-30	3,73E-11	1,88E-13	1,34E-09	0,162858
698	2,07076	2,83E-12	1,66E-08	1,03E-10	2,21E-06	2,24E-16	2,86E-30	9,77E-10	2,58E-12	1,81E-08	2,86E-30
998	1,92037	2,29E-06	0,001539	0,000127	0,036615	1,41E-09	2,86E-30	0,000205	1,4E-08	0,000273	2,86E-30

янтарная кислота $C_4H_6O_4$ - Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - H_2O

T	Sb (κ)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (κ)	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (κ)
448	1,14768	1,93E-22	2,9E-18	1,93E-22	2,56E-15	1,93E-22	2,86E-30	6,18E-20	9,62E-21	3,95E-18	0,488575
548	1,25491	9,07E-18	2,68E-13	1,14E-16	9,3E-11	2,73E-22	2,86E-30	9,21E-15	2,16E-16	4,26E-13	0,43496
598	1,51183	1,21E-15	1,93E-11	2,34E-14	4,65E-09	5,27E-20	2,86E-30	8,14E-13	8,8E-15	3,25E-11	0,3065
648	2,11729	7,7E-14	7,19E-10	2,11E-12	1,27E-07	4,57E-18	1E-30	3,63E-11	1,9E-13	1,28E-09	0,003769
698	2,12483	2,68E-12	1,58E-08	9,79E-11	2,1E-06	2,07E-16	2,86E-30	9,55E-10	2,67E-12	1,28E-08	2,86E-30
998	1,96164	2,48E-06	0,001672	0,000138	0,039757	6,38E-10	2,86E-30	0,000249	2,15E-08	0,000162	2,86E-30

молочная кислота $C_3H_6O_3$ - Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - H_2O

T	Sb (κ)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (κ)	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (κ)
448	1,14871	1,93E-22	3,11E-18	1,93E-22	2,75E-15	1,93E-22	2,86E-30	7,14E-20	1,29E-20	4,25E-18	0,488062
548	1,27856	9,75E-18	2,88E-13	1,23E-16	1E-10	2,65E-22	2,86E-30	1,05E-14	2,78E-16	4,58E-13	0,423137
598	1,58697	1,3E-15	2,08E-11	2,52E-14	5E-09	5,16E-20	2,86E-30	9,27E-13	1,12E-14	3,5E-11	0,268931
648	2,12483	8,28E-14	7,74E-10	2,27E-12	1,36E-07	4,5E-18	2,86E-30	4,14E-11	2,44E-13	1,15E-09	4,5E-23
948	2,0426	5,67E-07	0,000557	3,72E-05	0,020223	8,76E-11	2,86E-30	7,26E-05	1,24E-08	4,47E-05	2,86E-30
998	1,94673	2,71E-06	0,001824	0,00015	0,043393	6,3E-10	2,86E-30	0,000287	2,77E-08	0,000145	2,86E-30

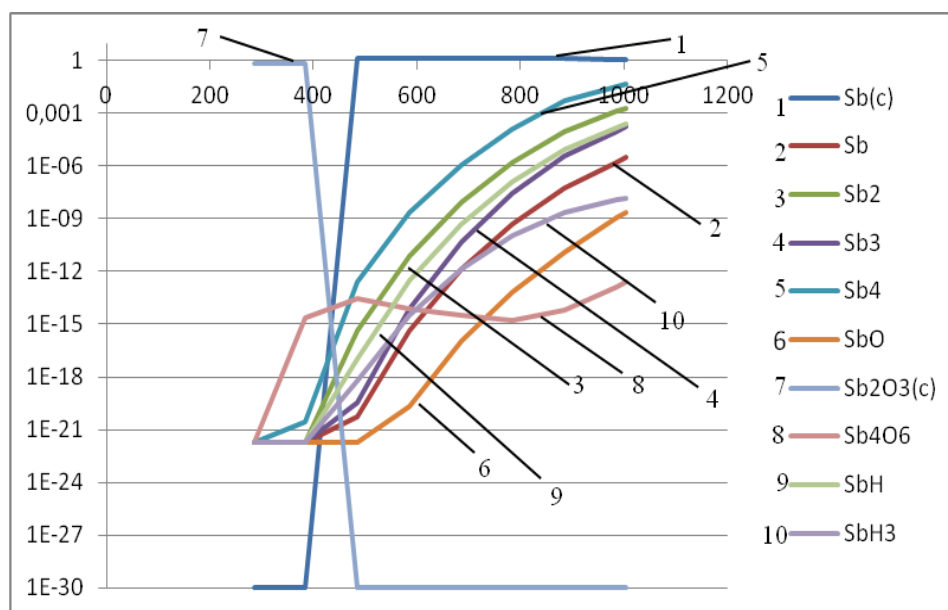


Рис.2. Распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в газовой фазе в зависимости от температуры в системе: $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1) при $P=0,1$ МПа, $T=285\text{-}1005$ К.

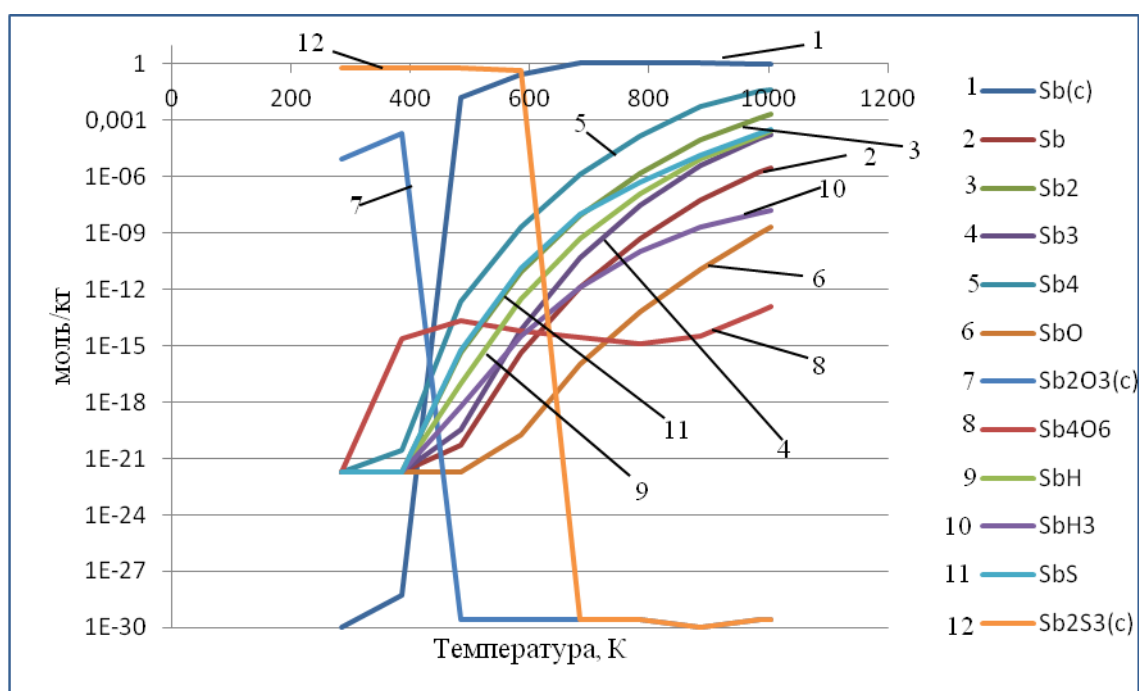


Рис.3. Распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в газовой фазе в зависимости от температуры в системе: $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1) при $P=0,1$ МПа, $T=285\text{-}1005$ К.

при гидро- и пирометаллургических режимах деструкции твердой фазы (288-1000 К) установлены концентрационные распределения сурьмусодержащих компонентов (HSbO_2 , SbO , Sb_2S_3 (к), Sb_2O_3 (к), Sb_4O_6 , SbH , SbH_3 , SbS) и частиц (SbO_2^- , Sb (к), Sb , Sb_2 , Sb_3 , Sb_4) в водных растворах оксикарбоновых кислот.

Полученные данные полезны в определении химизма переноса веществ и направления протекания массообменного процесса, что и подтверждено значениями критериального числа Прандтля (Pr ниже единицы, см. диссертацию), определяемого как отношение коэффициента диффузии к кинематической вязкости системы. Установлены физико-химические (объем, масса, плотность, окислительно-восстановительный потенциал, водородный показатель, ионная сила, количество растворенных веществ 1 кг растворе, теплоемкость, теплопроводность, динамическая вязкость, массовая доля конденсированных веществ) и термодинамические параметры (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, внутренняя энергия) гетерогенной сложной системы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - оксикарбоновые кислоты - H_2O . Составлены балансовые весовые расчеты компонентов в отдельных фазах гетерогенных систем. По значениям энтальпии, энергии Гиббса, внутренней энергии установлены протекания и направления процесса при широких пределах изменения температуры. Установлено, что оксикарбоновые кислоты по отношению системы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O располагаются в следующей активности: лимонная, яблочная, винная, янтарная, молочная, гликолевая. Показано, что растворимость твердой фазы наибольшая в лимонной кислоте, где значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh , В) системы положительная и максимальная (0,1 В) по отношению других оксикарбоновых кислот, соответственно свойство раствора здесь более окислительное. Индивидуальность полученных конденсированных соединений сурьмы подтверждена на основе химических методов анализа (перманганатометрия). Адекватность физико-химических параметров системы подтверждена на основе сходимостью балансовых расчетов компонентов в отдельных фазах, а также сравнением экспериментальных и расчетных величин водородного показателя среды.

Принципиальная технологическая схема процесса разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы и получения оксида сурьмы

Результаты экспериментальных и расчетных исследований позволили разработать принципиальную технологическую схему процесса разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы (III) из сульфидных ее соединений (рис. 4). Деструкция твердой фазы осуществлена концентрированным раствором серной кислоты с участием хлорида кальция в присутствии оксида марганца (IV) согласно по реакции:



Реакция идет в следующем порядке: (I) $H_2SO_4 + CaCl_2 = CaSO_4 + 2HCl$, (II) $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$, (III) $Sb_2S_3 + Cl_2 = 2SbCl_3 + 3S$.

Водородный показатель, т.е. pH раствора равен 0,44; продолжительность процесса 1,5 час. Продукт реакции растворяется в 30% лимонной кислоте; затем раствор лимоннокислой сурьмы вливается на заранее набухший катионит

КУ-2-Н. Далее смесь ставится на перемешивание в АБУ-1 на 3,5 часа. По истечении времени раствор фильтруется и в фильтрате определяется сурьма перманганатометрическим методом, где в кислой среде идет восстановление MnO^{4-} до Mn^{2+} : $\text{MnO}^{4-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Отделение сурьмы от примесей из лимоннокислых растворов осуществляется на анионите АВ-17.

Рис.4. Принципиальная технологическая схема разделения продуктов от примесей и получения оксида сурьмы.

Раствор фильтруется и осадок сушится в сушильном шкафу при температуре 100°C, затем прокаливается в муфельной печи при 650°C. На анионите сорбируется сурьма. В предложенной схеме исходным хлорирующим агентом соединений сурьмы служил хлорид кальция на основе которых были получены HCl, Cl₂ и далее сульфидная фаза под их действием перешла в SbCl₃, что и явилось матрицей при получении сурьмянисто - лимонной кислоты и далее оксида сурьмы. Результаты деструкции твердой фазы (Sb₂S₃) в окислительной среде (MnO₂-H₂SO₄-CaCl₂) показали, что на основе исходного экологически безопасного хлорида кальция образуются хлористый водород и молекулярный хлор и они в дальнейшем способствовали переносу сурьмы в виде SbCl₃ и SbCl₅ в зависимости от концентрации MnO₂ и H₂SO₄ в растворе, т.е. хлорирующие агенты проявляют эффект синергизма. С учетом этих положений была разработана принципиальная технологическая схема деструкции твердой фазы, разделения примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы и получения оксида сурьмы.

ВЫВОДЫ

1. Изучены системы: Sb₂O₃ - Sb₂S₃ - винная кислота (C₄H₆O₆) - H₂O, Sb₂O₃ - Sb₂S₃ - лимонная кислота (C₆H₈O₇) - H₂O, Sb₂O₃ - Sb₂S₃ - яблочная кислота (C₄H₆O₅) - H₂O, Sb₂O₃ - Sb₂S₃ - янтарная кислота (C₄H₆O₄) - H₂O, Sb₂O₃ - Sb₂S₃ - молочная кислота (C₃H₆O₃) - H₂O, Sb₂O₃ - Sb₂S₃ - гликолевая кислота (C₂H₄O₃) - H₂O при гидро-и пирометаллургических режимах деструкции твердой фазы и определены физико-химические и термодинамические их параметры.
2. Установлены концентрационные распределения сурьмусодержащих компонентов и частиц в растворах оксикарбоновых кислот - вода при широких интервалах изменения температуры и соотношения исходных компонентов.
3. Равновесные составы и концентрации соединений сурьмы в среде оксикарбоновых кислот - вода показали, что в жидкой фазе содержатся HSbO₂, SbO₂⁻, а в газовой фазе - Sb (к), Sb, Sb₂, Sb₃, Sb₄, SbO, Sb₂O₃ (к), Sb₄O₆, SbH, SbH₃, SbS, Sb₂S₃ (к). Взаимное превращение сульфида и оксида сурьмы при высоких температурах привело к образованию конденсированной сурьмы и диоксида серы: 2Sb₂O₃+Sb₂S₃=6Sb(к)+3SO₂, а также других H, O, S, C - содержащих веществ, обусловленных из молекул оксикарбоновых кислот.
4. Распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в газо-жидкостных средах позволило определить концентрационные и температурные пределы образования отдельных конденсированных веществ: Sb (к), Sb₂O₃ (к), Sb₂S₃ (к).
5. Установлено, что оксикарбоновые кислоты по отношению системы: Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O располагаются в следующей активности: лимонная кислота (298 К, pH=2,06, Eh=0,1 В); яблочная кислота (298 К, pH=2,16, Eh=0,08 В); винная кислота (313 К, pH=2,26, Eh=0,06 В); янтарная кислота (333 К, pH=2,66, Eh=0,06 В); молочная кислота (393 К, pH=4,15, Eh=-0,14 В); гликолевая кислота (298 К, pH=4,30, Eh=-0,07 В). Показано, что растворимость твердой фазы наибольшая в лимонной кислоте, где значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh, В) системы положительная и

максимальная (0,1 В) по отношению к другим оксикарбоновым кислотам, соответственно свойство раствора более окислительное.

6. Разработана принципиальная технологическая схема процесса разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы. При этом в качестве хлорирующего агента был использован раствор хлорида кальция в среде серной кислоты с участием диоксида марганца.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Шабданова, Э.А.** Изучение сорбции примесей сурьмы из раствора лимоннокислого аммония [Текст] / Э.А. Шабданова, Ч.А. Айткеева, М.У. Усубакунов // Вестник КНУ им. Жусупа Баласагына. - 2007. - Т.1. - Вып.1. - Серия 5. - С. 292-295.
2. **Шабданова, Э.А.** Физико-химическое моделирование системы $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ и определение спектра концентрационного распределения сурьмусодержащих компонентов в газовой фазе [Текст] / [Э.А. Шабданова, Ж.Т. Тунгучбекова, Д.А. Самбаева и др.] // Наука и новые технологии. - 2012. - №4. - С.121-125.
3. **Шабданова, Э.А.** Концентрационное распределение сурьмусодержащих частиц в системе: $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ при различных температурах [Текст] / [З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т. Тунгучбекова и др.] // Мат. Межд. научно-прак. конф. - Тараз, 2013. - Т.1. - С.16-19.
4. **Шабданова, Э.А.** Экологические аспекты сурьмяного производства и отдельные пути минимизации образования в них техногенных отходов [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Э.А. Шабданова // Вестник КНАУ им. Скрябина. - 2013. - №2(29). - С. 227-228.
5. **Шабданова, Э.А.** Физико-химическое моделирование системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-K}_2\text{MnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnCl}_2$ и прогнозирование химического состава продуктов реакции [Текст] / [Д.А. Самбаева, Э.А. Шабданова, Ж.Т. Тунгучбекова. и др.] // XXIV Межд. научно-прак. конф. Сб. статей. - Пенза, 2013. - С.127-130.
6. **Шабданова, Э.А.** Термодинамические параметры сурьмы и отдельных ее соединений [Текст] / Э.А. Шабданова // Наука и новые технологии. - 2013. - №3. - С.102-109.
7. **Шабданова, Э.А.** Изучение системы: $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-K}_2\text{MnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnCl}_2$ с целью выщелачивания сурьмы в окислительной среде [Текст] / [Э.А. Шабданова, Д.А. Самбаева, Ж.Т. Тунгучбекова и др.] // V Межд. научно-прак. конф. - Тараз, 2013. - С.167-171.
8. **Шабданова, Э.А.** Распределение сурьмусодержащих частиц в системе: $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ при высоких температурах [Текст] / [Д.А. Самбаева, Э.А. Шабданова, Ж.Т. Тунгучбекова и др.] // Вестник КГУСТА им. Н.Исанова. - 2013. - №3(41). - С.124-128.
9. **Шабданова, Э.А.** Физико-химическое моделирование гетерогенной системы и определение спектра распределения Sb-частиц в газовой фазе [Текст] / М.К.

Маймеков, Э.А. Шабданова // Вестник КГУ им. И. Арабаева. - 2013. - Спец. вып. - С.129-133.

10. Шабданова, Э.А. Концентрационное распределение сурьмусодержащих компонентов в системе $\text{MoO}_3\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ при $P=0,1$ МПа и $T=285\text{-}1005\text{K}$ [Текст] / Э.А. Шабданова // Химический журнал Казахстана. - Алматы, 2014. - №2. - С.223-227.

11. Шабданова, Э.А. Определение равновесных концентраций компонентов системы: яблочная кислота-сульфид сурьмы-вода при широких спектрах изменения температуры [Текст] / [Э.А. Шабданова, Ж.Т. Тунгучбекова, Д.А. Самбаева и др.] // Научно-обр. и произв. жур. Инженер. - 2015. - №9. - С.359-363.

12. Шабданова, Э.А. Использование органических оксикислот в процессах выщелачивания и комплексообразования металлов [Текст] / Э.А. Шабданова // Известие Вузов. – 2015. - №2. - С.95-102.

13. Shabdanova, E. Concentration distribution of stibiumcontaining components and particles in oxycarboxylic acids solutions [Текст] / [Z.K. Maimekov, D.A. Sambaeva, M.Dzhetimov and oth.] // WALIA journal, 2016. - N° 32 (S2). - P. 1-6 (Thomson Reuters (Scopus).

14. Шабданова, Э.А. Распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в водно-янтарной кислоте [Текст] / Д.А. Самбаева, Э.А. Шабданова, Ж.Д. Сыдыков // Известия КГТУ им. И. Раззакова. - 2016. - №1(37). - С.328-332.

15. Шабданова, Э.А. Распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в среде: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Э.А. Шабданова // Известия КГТУ им. И. Раззакова. - 2016. - №1(37). - С.182-187.

16. Шабданова, Э.А. Влияние содержания хлор-иона на концентрационное распределение катионов, анионов и растворенных газов в воде [Текст] / [З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Э.А. Шабданова и др.] // Вода: химия и экология. - Россия, Москва, 2016. - №10. - С.82-87.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ:

C - рабочая концентрация, кг/м^3 ;

C^* - равновесная концентрация, кг/м^3 ;

C_p' - удельная теплоемкость, $\text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$;

I - энтальпия, кДж/кг ;

L_t - коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/(м}\cdot\text{K)}$;

MM_q - молярная масса газовой фазы, г/моль ;

μ - коэффициент динамической вязкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$;

μ - число молей, моль/кг ;

Pr' - число Прандтля;

R_q - газовая постоянная, $\text{Дж/(кг}\cdot\text{K)}$;

S - энтропия, $\text{кДж/(кг}\cdot\text{K)}$;

U - внутренняя энергия, кДж/кг ;

V - удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$;

z - массовая доля конденсированных фаз.

Шабданова Элмира Асанбековнанын

«Сурьманы кармаган компоненттер жана бөлүкчөлөрдүн оксикарбон кислоталарынын эритмесиндеги концентрациялык таралышы» деген темада **02.00.01**-органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты илимий даражасын алууга талаптанып жазылган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: сурьма, оксикарбон кислотасы, кычкыл, сульфид, концентрация, таралыш.

Изилдөө объектиси: Оксикарбон кислотасы - суу эритмелеринде сурьманын кычкылы жана сульфидинин таралышы, заттардын ар кыл өлчөмдөрүндөгү жана параметрлердин маанилериндеги компоненттердин тең салмактуулук жана жумушчу концентрациялары, химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык мүнөздөмөлөр жана берилген системалардын касиеттеринин өзгөрүүлөрү.

Изилдөөнүн максаты: Оксикарбон кислоталары - суу эритмелеринде сурьманы кармаган компоненттер жана бөлүкчөлөрдүн пайда болуусун жана концентрациялык таралышын температуранын кеңири маанисинде изилдөө, сурьманын кычкылын бөлүү жана алуу процессинин принципиялдык технологиялык схемасын иштеп чыгуу.

Изилдөөнүн ыкмалары: химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык; гетерогендик системаларды энтропиянын максималдык жана Гиббстин энергиясынын минималдык маанилеринде моделдөө ыкмалары.

Алынган жыйынтыктар жана жаңылыктар. Сурьманын кычкылы (сульфиди) - оксикарбон кислотасы - суу системаларындагы компоненттердин тең салмактуулук курамы жана концентрациялары биринчи жолу аныкталды; Sb, C, H, O, S - кармаган компоненттер жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялык таралышы температуранын кеңири маанисинде жана алгачкы заттардын ар кыл өлчөмдөрүндө табылды; сурьманын кошулмалары суюк фазада: HSbO_2 , SbO_2^- , ал эми газ фазасында: Sb (к), Sb, Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO, Sb_2O_3 (к), Sb_4O_6 , SbH, SbH_3 , SbS, Sb_2S_3 (к) тибине өтүшү жана орун алары белгиленди; конденсирленген заттардын: Sb_2O_3 (к), Sb_2S_3 (к), Sb (к) физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери эсептелди; катуу фазаны эритмеге өткөрүү, лимон кислотасы жана ион алмашууну шарттаган чайырлар менен сурьманын кычкылын бөлүүнүн жана алуунун принципиялдык технологиялык схемасы иштелип чыкты.

Колдонуу чөйрөсү. Сурьманын кычкылы (сульфиди) - оксикарбон кислотасы - суу системаларынын химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык параметрлери органикалык эмес химия жана органикалык эмес заттардын технология курстарын окууда аныктама материал катары колдонулушу ыктымал; сунушталган принципиялдык технологиялык схема заттардын кошулмаларын бөлүп жана тазалоодо пайдалуу болуп эсептелет.

РЕЗЮМЕ

диссертации Шабдановой Элмиры Асанбековны на тему: «Концентрационное распределение сурьмусодержащих компонентов и частиц в растворах оксикарбоновых кислот» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Ключевые слова: сурьма, оксикарбоновая кислота, оксид, сульфид, концентрация, распределение.

Объект исследования: деструкция соединений сурьмы в системах: оксикарбоновые кислоты - вода; равновесные и рабочие концентрации компонентов; химические, физико-химические, термодинамические характеристики и изменения свойств системы при различных соотношениях компонентов и температурных режимных параметров.

Цель исследования: Изучение образования и концентрационного распределения сурьмусодержащих компонентов и частиц в растворах оксикарбоновых кислот - вода при широких интервалах изменения температуры и разработка принципиальной технологической схемы процесса разделения и получения оксида сурьмы.

Методы исследования: химический, физико-химический, термодинамический; моделирование гетерогенных систем при максимуме энтропии системы и при минимуме энергии Гиббса.

Полученные результаты и новизна. Впервые определены равновесные составы и концентрации компонентов в системах: оксид сурьмы - сульфид сурьмы - оксикарбоновые кислоты - H_2O и установлены концентрационные распределения: Sb, C, H, O, S - содержащих компонентов и частиц в газовой и жидкой фазах при широких интервалах изменения температуры и соотношениях исходных веществ; показано, что в жидкой фазе содержатся $HSbO_2$, SbO_2^- , а в газовой фазе соединения сурьмы переходят в: Sb (к), Sb, Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO, Sb_2O_3 (к), Sb_4O_6 , SbH, SbH_3 , SbS, Sb_2S_3 (к); рассчитаны физико-химические и термодинамические параметры конденсированных фаз и частиц сурьмы: Sb_2O_3 (к), Sb_2S_3 (к), Sb (к); разработана принципиальная технологическая схема разделения продуктов от примесей с использованием лимонной кислоты и ионообменной смолы, и получения оксида сурьмы

Область применения. Химические, физико-химические, термодинамические параметры системы: оксид (сульфид) сурьмы - оксикарбоновые кислоты - H_2O могут быть использованы в качестве справочных материалов при чтении специальных курсов по неорганической химии и технологии неорганических веществ; разработанная принципиальная технологическая схема полезна в процессах разделения и очистки веществ.

RESUME

of the dissertation of Shabdanova Elmira Asanbekovna on the theme "Concentration distribution of antimony particles in the components and solutions hydroxy carboxylic acids" presented for candidate of chemical science degree on specialty 02.00.01-inorganic chemistry

Keywords: antimony, hydroxycarboxylic acid, oxide, sulfide, the concentration distribution.

Object of research: the destruction of antimony oxide and sulfide systems: hydroxy carboxylic acids - water; equilibrium concentrations of the components and the workers; thermodynamic characteristics and changes in the properties of the system with different ratios of components and operational parameters

Subject of research: to study the formation and the concentration distribution of antimony-containing components and solutions of particles in the water - hydroxy carboxylic acids in the wide ranges of temperature change and the development of Process flow diagram of the process of separation of antimony.

Methods of research: thermodynamic and chemical; physico-chemical modeling of heterogeneous systems with a maximum entropy of the system and with a minimum of Gibbs energy.

Obtained results and novelty: The results and novelty. First determined equilibrium compositions and concentrations of the components in the systems: antimony oxide, antimony sulfide - hydroxycarboxylic acid - H_2O and set the concentration distribution: Sb, C, N, O, S - containing components and particles in the gas and liquid phases at wide ranges of temperature and ratios of starting components; it showed that the liquid phase contained $HSbO_2$, SbO^{2-} , and in the gas phase in a moving antimony compounds: Sb (c), Sb, Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO , Sb_2O_3 (c), Sb_4O_6 , SbH , SbH_3 , SbS , Sb_2S_3 (c); the thermodynamic and energy parameters of the condensed components and antimony particles: Sb_2O_3 (c), Sb_2S_3 (c), Sb (c); a principal technological scheme for the separation and production of antimony oxide based on citric acid and ion exchange resin has been developed.

Field of application: Thermodynamic and energy parameters of the system: oxide (sulfide) antimony - hydroxy carboxylic acid, H_2O can be used as a reference when reading special courses on inorganic chemistry and technology of inorganic substances; developed a process flow diagram useful in the process of separation and purification of substances.