

**КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН УЛУТТУК ИЛИМДЕР АКАДЕМИЯСЫ
ХИМИЯ ЖАНА ФИТОТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТУ
КЫРГЫЗ РЕСПУБЛИКАСЫНЫН БИЛИМ БЕРҮҮ ЖАНА ИЛИМ МИНИСТРЛИГИ
ОШ МАМЛЕКЕТТИК УНИВЕРСИТЕТИ**

ДИССЕРТАЦИЯЛЫК КЕҢЕШ Д 02.17.561

Кол жазма укугунда

УДК 547.022.12(572.5)(043.3)

ШАБДАНОВА ЭЛМИРА АСАНБЕКОВНА

**СУРЬМАНЫ KARMAГАН КОМПОНЕНТТЕР ЖАНА
БӨЛҮКЧӨЛӨРДҮН ОКСИКАРБОН КИСЛОТАЛАРЫНЫН
ЭРИТМЕСИНДЕГИ КОНЦЕНТРАЦИЯЛЫК ТАРАЛЫШЫ**

02.00.01 - Органикалык эмес химия

**химия илимдеринин кандидаты илимий даражасын
изденип алуу үчүн жазылган диссертациянын
авторефераты**

Бишкек - 2018

Диссертациялык иш Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын Химия жана фитотехнологиялар институтунда сурьманын жана сейрек кездешкен металлдардын химиясы жана технологиясы лабораториясында аткарылды

Илимий жетекчи: КР ИА академиги, техника илимдеринин доктору, профессор Маймеков З.К.

Официалдык оппоненттер: химия илимдеринин доктору, профессор Алтыбаева Д.Т.

химия илимдеринин кандидаты, доцент Абдыкеримова К.Ш.

Жетекчи организация: А.Б. Бектуров атындагы АК химия илимдеринин институту (Алматы ш.)

Диссертацияны жактоо күнү 2018 жылы «31» «май» саат «12⁰⁰» Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын Химия жана фитотехнологиялар институтунун, Ош мамлекеттик университетинин диссертациялык кеңешинин жыйынында болот, дареги: 720071, Бишкек ш., Чүй проспекти, 267.

Диссертация менен Кыргыз Республикасынын Улуттук илимдер академиясынын борбордук илимий китепканасында таанышса болот, дареги: 720071. Бишкек ш.. Чүй проспекти. 265-а жана Д 02.17.561 диссертациялык кеңештин сайтында: <http://www.ihftnaskr.kg>

Автореферат «__» _____ 2018 ж. таратылды

Диссертациялык кеңештин
илимий катчысы
химия илимдеринин кандидаты.
улуу илимий кызматкер

Камбарова Г.Б.

ИШТИН ЖАЛПЫ МҮНӨЗДӨМӨСҮ

Диссертациялык иштин темасынын актуалдуулугу. Сурьманын бирикмелери үчүн негизги эриткич катары минералдык кислоталар, щелочтуу жер металлдардын сульфиддери жана хлориддери, калийдин (натрийдин) негиздик эритмелери экендиги белгилүү, ал эми органикалык бирикмелерден технологиялык максаттарда акыркы жылдары оксикарбон кислоталары кеңири колдонулат, бирок аларды сурьма жана анын бирикмелерин өндүрүүдө жалаң гана аналитикалык мүнөздө пайдаланышат. Ошондой болсо да, сурьманын шарап кычкыл эритмелери туруктуурак, айрыкча суу кошкондо, ысытууда алар гидролизге учурабайт. Жогоруда белгиленгендей сурьманын кычкылдары, сульфиддери оксикислоталардын эритмелери менен айрым-айрым өз алдынча кошулмаларды пайда кылышы М.У. Усубакунов, Н.И. Сибиченко, М.К. Какееванын эмгектеринде изилденген.

Бул жерде белгилей кетүүчү нерсе, төрт компоненттен турган система: сурьманын кычкылы-сурьманын сульфиди- оксикислоталар-суу, б.а. андагы Sb_2O_3 менен Sb_2S_3 ички аракетинде металлдык сурьманын бир аз калдыктар менен бирге пайда болушу жана күкүрттүн кош кычкылынын оксикислоталар-суу эритмесинде орто деңгээлде эриши баштапкы заттардын ар кыл өлчөмдөрүндө жана температуранын кеңири өзгөрүшүндө изилдениши абзел. Ошондуктан гетерогендик системаларды: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - шарап кислотасы ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - лимон кислотасы ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - алма кислотасы ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - янтар кислотасы ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - сүт кислотасы ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) - H_2O , Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - гликол кислотасы ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) - H_2O изилдөө, фазалардагы Sb, C, O, H, S кармаган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялык таралышын табуу, катуу заттын пиро-жана гидрометаллургиялык процесске туура келген шарттагы ажыроосун жүрүзүү, алынган азыкты калдыктардан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырлар менен бөлүп, сурьманын /Sb (к), Sb_2O_3 (к)/ кошулмаларын алуу, гетерогендик өтө актуалдуу иш болуп эсептелет.

Диссертациялык иштин темасы менен илимий изилдөөнүн планынын байланышы. Диссертациялык иш Химия жана химиялык технология институтунун илим изилдөө иш планына: «Кыргыз Республикасынын минералдык жана органикалык азыктарын инновациялык технологияларды колдонуп комплекстик кайра иштетүү жана алардын негизинде жаңы материалдарды алуу» долбоору, бөлүм 2 – «Жаңы материалдарды алуу жана айлана-чөйрөнү коргоо максатында Кыргызстандын табигый минералдык жана техногендик заттарын кайра иштетүү»; бөлүкчө «Сурьма өндүрүшүнүн калдыктарынан сурьма жана мышьякты бөлүп алуунун калдыксыз жана экологиялык таза технологиясын иштеп чыгуу» (2011-2012 жж); бөлүкчө «Сурьма жана сейрек кездешүүчү металлдарды кармаган кендерди жана калдыктарды комплекстүү кайра иштетүүнүн физика-химиялык жана термодинамикалык негиздерин иштеп чыгуу» (2012-2015жж. жана 2016-2017 жж.) мамлекеттик каттоо № 0007080.

Иштин максаты. Төрт компоненттен турган гетерогендик татаал системаны: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 – оксикислоталар - суу изилдөө, пиро-жана гидрометаллургиялык процесстердин шартына туура келген абалда системадагы катуу заттын ажыроосун пайда кылуу, калдыктарды лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүү жана сурьманын кычкылын (III) алуу.

Коюлган максаттарга ылайык изилдөөнүн төмөнкүдөй **маселелери аныкталды:**

- 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 системаларын гидрометаллургиялык процесстин жүрүү шартында изилдөө, алардын физика-химиялык, термодинамикалык параметрлерин аныктоо жана системадагы катуу затка карата болгон кычкылдандыруу активдүүлүгүн аныктоо;

- 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 системаларын пирометаллургиялык процесстин жүрүү шартында изилдөө, алардын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлерин аныктоо;

- оксикарбон кислоталары - суу эритмелериндеги сурьманы кармаган компоненттердин (өз алдынчалык заттар) жана бөлүкчөлөрдүн (атомардык, төмөнкү молекулярдык, иондук) концентрациялык таралышын температуранын ар кандай маанилеринде аныктоо;

- кычкылдандыруучу чөйрөдө (MnO_2 - H_2SO_4 - CaCl_2) катуу фазанын (Sb_2S_3) ажыроосунун принципиалдык технологиялык схемасын иштеп чыгуу, азыктарды калдыктардан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүү жана сурьманын кычкылын (III) алуу.

Изилдөө ыкмасы: гетерогендик системалардын химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык анализ ыкмалары жана аларды моделдөө жолдору; фазалардагы аддитивдик каршылыктарды эске алуу менен системалардын тең салмактуулук жана жумушчу абалдарын аныктоо.

Илимий жаңылык. Биринчи жолу сурьма кычкылы - сурьма сульфиди - оксикарбон кислоталары - H_2O системаларындагы компоненттердин тең салмактуулук курамы жана концентрациясы аныкталды; катуу затка карата болгон оксикарбон кислоталарынын кычкылдандыруу активдүүлүгү көрсөтүлдү; Sb, C, H, O, S - камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн газ жана суюк фазалардагы концентрациялык таралышы баштапкы заттардын ар кыл өлчөмдөрүндө жана температуранын кеңири маанилеринде табылды.

Сурьманын кычкылы жана сульфидинин оксикарбон кислоталарынын таасири менен ажыроосундагы пайда болгон компоненттердин тең салмактуулук курамы жана концентрациясы суюк эритмеде HSbO_2 , SbO_2^- , ал эми газ фазасында сурьманын бирикмелери: 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) тибинде пайда болоорун тастыктады. Жогорку температурада конденсирленген сурьманын Sb (к) пайда болушу Sb_2O_3 менен Sb_2S_3 ички өз аракеттенишинин натыйжасында орун алары белгиленди.

Пирометаллургиялык процесстин жүрүү шартында Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - оксикарбон кислоталары - H_2O системаларында конденсирленген компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн / Sb_2O_3 (к), Sb_2S_3 (к), Sb (к) / пайда болушунун физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери аныкталды.

Катуу фазанын (Sb_2S_3) кычкылдандыруучу чөйрөдө: MnO_2 - H_2SO_4 - CaCl_2 ажыроосунун, азыктарды калдыктардан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүүнүн жана сурьманын кычкылын (III) алуунун принципиялдык технологиялык схемасы иштелип чыкты.

Алынган жыйынтыктардын практикалык мааниси. 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 системалардын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери органикалык эмес химия жана органикалык эмес заттардын технологиясында аныктамалык маалымат катарында колдонулушу ыктымал; катуу фазанын кычкылдандыруучу чөйрөдө ажыроосунун, калдыктарды бөлүүнүн жана жана сурьманын кычкылын (III) алуунун принципиялдык технологиялык схемасы заттарды тазалоо жана бөлүү процесстеринде пайдалуу болуп эсептелет.

Диссертацияны алып чыгуунун жана жактоонун негиздери:

- 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 системалардагы газ абалындагы жана конденсирленген фазалардын ар кандай температурадагы жана баштапкы компоненттердин ар түрдүү катнаштарындагы тең салмактуулук курамдары жана концентрациялары;
- Физика-химиялык жана термодинамикалык маалыматтар, системалардын касиеттеринин өзгөрүлүштөрү, ошондой эле оксикарбон кислотасы-суу эритмесинин ар түрдүү минералдашуусунда конденсирленген фазалардын пайда болуу шарттары жана параметрлери;
- Катуу фазага карата оксикарбон кислоталарынын кычкылдандыруучу активдүүлүгү жана Sb , C , H , O , S - камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн газ жана суюк фазалардагы концентрациялык таралышы;
- Катуу фазанын (Sb_2S_3) кычкылдандыруучу чөйрөдө: MnO_2 - H_2SO_4 - CaCl_2 ажыроосунун, азыктарды калдыктардан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүүнүн жана жана сурьманын кычкылын (III) алуунун принципиялдык технологиялык схемасы иштелип чыкты.

Изилдөөчүнүн жеке салымы. Гетерогендик татаал системалардагы компоненттердин тең салмактуулук жана жумушчу концентрацияларын аныктап изилдөө, сурьманы камтыган аралашмалардын кычкыл чөйрөдөгү кислоталык конверсиясынын физика-химиялык мүнөздөмөлөрүн баалоо; Sb_2O_3 жана Sb_2S_3 негизинде газ-суюктук чөйрөсүндө конденсирленген сурьманын пайда болушун аныктоо; азыктарды калдыктардан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүүнүн жана жана сурьманын кычкылын (III) алуунун принципиялдык технологиялык схемасын иштеп чыгуу.

Диссертациянын жыйынтыктарын апробациялоо. Изилдөөнүн негизги жыйынтыктары боюнча эл аралык симпозиумдарда жана республикалык илимий – практикалык конференцияларда билдирүүлөр жасалды: «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» ИГД и ГТ КГТУ МО и Н КР, Бишкек, 2015; илимий семинарларда (кафедра «Промышленная безопасность» ИГДиГТ, 2017-2018 гг.) жана кеңейтилген лабораториялык жыйындарда (ИХиФ НАН КР, 2018г) билдирүүлөр жасалды.

Изилдөөнүн жыйынтыктарын жарыкка чыгаруу. Диссертациянын натыйжалары боюнча жалпысын 16 илимий макала жарыкка чыкты, алардын ичинде Thomson Reuters жана РИНЦ системасына киргизилген эмгектер бар.

Диссертациянын түзүлүшү жана көлөмү. Диссертация кириш сөз, үч бөлүм, тыянак жана тиркемелерден турат. Колдонулган адабияттардын тизмеси 141 ысымды түзөт. Иш компьютердик текстте жазылып 160 баракты камтыйт, алардын ичинде 19 таблица, 11 сүрөт жана тиркемелер бар.

ИШТИН НЕГИЗГИ МАЗМУНУ

Кириш сөздө теманын актуалдуулугу, изилдөөнүн маселелери, максаты, жолдору, жаңылыгы, илимий ишти алып чыгуунун жана жактоонун негиздери, практикалык баалуулугу, ошондой эле чыккан эмгектер, илимий жыйынтактардын апробациясы жана диссертациянын түзүлүшү берилген.

Оксикарбон кислоталарындагы сурьманын кошулмаларынын кычкылдануу процесстеринин анализи. Сурьманын айрым кошулмаларынын термодинамикасы жана анын негизги көрсөткүчтөрү

Азаркы кезде сурьма жана анын кошулмаларынын химиясы боюнча эксперименталдык жана теориялык илимий жумуштар негизинен бир эле убакытта газ, суюктук, катуу заттарды кармаган гетерогендик системаларды изилдөөгө багытталган. Алар фазалык түзүлүшү татаал жана тең салмактуулук абалда эмес болгон термодинамикалык параметрлер менен мүнөздөлөт. Ошондуктан диссертациялык иштин биринчи бөлүмүндө бул жагдайды эске алып, сурьма жана сурьманы кармаган кошулмалардын термодинамикалык параметрлери кеңири берилген, мисалы: иондук электролитте гальваникалык чынжыр аркылуу Sb_2O_3 касиеттери; масс-спектрометрдик жол менен Sb_2Se_3 бууланышы ; $Sn-Zn-Sb$, $TbSbTe_3$ суюк куймаларынын пайда болуу энтальпияларынын эсептери; хлорду

тиомочевинанын кычкыл эритмесиндеги Sb_2O_3 эрүү энтальпиясы; кристаллдык $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ (III) менен 3-бутилгидропероксиддин бирикмесинин бензолдогу эрүү энтальпиясы; сурьма катышкан көп компоненттүү системалардагы фазалык тең салмактуулук; кристаллдык аддуктарды пайда кылуудагы лиганд менен SbCl_5 кошулуу реакциясынын энтальпиясы [Баткибекова М.Б., 1989]; күкүрт кычкылынын катышуусу менен хлоридди кургак айдоо аркылуу сурьманын кычкылдарын бөлүү; SbCl_3 , SbBr_3 , SbI_3 эрүү температуралары жана энтальпиясы; Sb_2O_3 - SbCl_3 , Sb_2O_3 - SbBr_3 , $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ системасынын ДТА жана рентгенофазалык анализдеринин натыйжалары: SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$, $\text{Sb}_8\text{O}_{11}\text{Br}_2$, Sb_2S_3 - Sb_2O_3 - Sb_2O_4 , Sb_2S_3 - Sb - Sb_2O_3 - Sb_2O_4 курамдары; ар кандай агенттердеги сурьманын химиялык ташылышы; SbCl_3 - Sb_2O_3 - H_2O , SbCl_3 -диметилформамид, SbCl_3 -тиосемикарбазид жана системаларындагы катуу фазанын эригичтиги; Sb_2O_3 , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, SbOCl , SbCl_3 бөлүүнүн концентрациялык талаалары [Соложенкин П.М., 1997]; пентахлорид сурьманын органикалык кислоталар менен болгон кристаллдык аддуктары [Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., 1989]; эритүү жана металлдардын комплекстерин пайда кылуу процесстеринде органикалык оксикислоталарды практикалык колдонуу жолдору, башкача айтканда бир эле убакытта молекулада гидро жана окси топтору болсо, анда андай оксикислоталар металлдар менен туруктуу, ысытууда жана суюлтууда гидролизге учурабаган кошулмаларды пайда кылышы; сурьманын үчтүк кычкылын (Sb_2O_3) эригичтиги шарап кислотасынын концентрациясы өсүү менен жогорулашы; оксикислоталардын эритмелеринде сурьманын кычкылы жана сульфиди эригенде тең салмактуулуктун орун алышы жана кошулмалардын эригичтигинин ылдамдыгынын өзгөрүшү [Усубакунов М.У., Сибиченкова Н.И., Какеева М.К., Бүркүталиева К.Б. ж.б., 1984]; комплекстик бирикме пайда болгондо шарап кислотасындагы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ топторунун аракетке кириши; нейтралдаштырууда эрий турган комплекстик бирикменин пайда болушу; щелочтук металлдардын тартратык туздарына айрым туздар таасир этсе алардын кычкылдуулугунун кескин өсүшү; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Sb_2O_3 эритмесинде оксалаттык комплекстин пайда болушу SbO менен биоксалат иондун өз ара аракеттенишинин натыйжасы; негиздик эритмеде шарапкычкыл комплекстин пайда болушу, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ аниондору суутек менен металлдын же спирттеги, карбоксил топтогу суутек менен металлдын орун алмашуусунун натыйжасында орун алышы; рН кеңири маанисинде сурьма шарап кислотасы менен аниондук типтеги комплексти пайда кылышы, ал эми сурьмадан башка аз сандагы бөлүкчөлөр щелочтук чөйрөдө бирикмени түзүшү, ошондуктан сурьма жана анын кошулмаларынын ар кычкыл чөйрөдө ар түрдүү ион түрүндө болушунун ыктымалдуулугу; сурьма, селендин көптөгөн касиеттери бар, мисалы сурьма вино кислотасынын гетерополикошулмасы селендүү жана селен кислоталары менен биргеликте синергизм кубулушун көрсөтүшү берилген [Аденов Ж.А., 1999].

Жогорудагы адабияттык анализ төмөнкүлөрдү тастыктады: адабияттагы термодинамикалык мүнөздөмөлөр негизинен суюк куймаларга, кристаллдык аддуктарга, металлдардын айрым комплекстик бирикмелерине таандык жана алар химиялык элементтердин комплекстик бирикмелерин изилдөөдө аныктоочу материал катары колдонууга пайдаланылат; электрондук реакциялардын кинетикалык мыйзам ченемдүүлүктөрү, такталган курамы, түзүлүшү жана оксикислоталардын комплекстик

бирикмелеринин туруктуулугу сурьма жана алардын куймаларын жаңы технологиялык жол менен алууга багыт бериши мүмкүн. Бул маселелердин ичинде Гиббстин энергиясынын минималдык өлчөмүндө физика-химиялык моделдерди түзүү да, ошондой эле энтропиянын максималдуу өлчөмүндө жогорку температурадагы тең самактуулукту фазаларда табуу жана эсептөө да актуалдуу маселелердин бири болуп эсептелери белгиленди. Мындай жолдор өтө так маалыматтарды талап кылат жана эксперименталдык иштерге жол ачат. Ошондуктан, бул жумуштун актуалдуулугу сурьманын кычкылын, сульфидин, оксикислоталарды жана сууну кармаган гетерогендик татаал системаны термодинамикалык жол менен моделдөө жана тең салмактуулук концентрациясын эсептеп, сурьманы кармаган бөлүкчөлөрдүн фазалардагы таралышын табуу болуп эсептелет.

Сурьманын кошулмаларынын (III) оксикарбон кислотасы - суу эритмесиндеги кычкылдануу процессин физика - химиялык моделдөө

Сурьманын кычкылы (сульфиди) - оксикарбон кислоталары - суу гетерогендик системасын физика-химиялык моделдөө гидрометаллургиялык шартта (288-448K) изобардык-изотермалык потенциал минималдык кездеги абалда ишке ашырылды жана фазалардагы компоненттерди жана алардын курамын берилген жумушчу температураларда издөө жолуна багытталды [Карпов И. К. ж.б., 1995]. Эсептөөдө баштапкы берилген фазалар колдонулду. Термодинамикалык мүнөздөмөлөр ар түрдүү булактардан алынды жана алар өз ара салыштырылды. Натыйжада газдардын, суюктуктардын, конденсирленген заттардын маанилери, фазалардагы жана электролиттин суудагы эритмесиндеги компоненттери, термодинамикалык параметрлердин чоңдуктары табылды. Эсептөөлөрдү ишке ашыруу максатында химиялык реакциялардын мүмкүн болгон молекулярдык жана иондук теңдемелери түзүлдү; эритмеде C, H, S, O, Sb кармаган компоненттердин молдук катнаштары табылды жана алардын негизинде эсептик негиз аныкталды; экспериментке багытталган температуранын жана басымдын маанилери тандалып алынды. Изилдөөнүн жыйынтыгында, системаны мүнөздөөчү термодинамикалык параметрлердин (G, H, S, U) маанилери, pH, Eh чоңдуктары, фазалардагы компоненттердин тең салмактуулук курамы аныкталды. Эритменин иондук күчү (I) эсептелди. Фазалардагы (с, г, к) айрым компоненттердин концентрациялык таралышы түзүлдү (T=283-298 K; P=10⁵ Па). (1 - таблицада, компоненттердин өз ара катнашы 3:1:1:1).

1 - таблица. Оксикарбон кислотасы - Sb₂O₃ - Sb₂S₃ - H₂O системасынын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери (катуу фазаны гидрометаллургиялык шартта ажыратуу)

лимон кислотасы (C₆H₈O₇)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1)

Температура, К	298	G, МДж	-6,11	Eh, В	0,10
Басым, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-7,13	-	-
Көлөм, м ³	5,75x10 ⁻⁴	S, кДж/К	2,04	pH	2,06
Масса, кг	1,549	U, МДж	-7,12	Иондук күч	0,01
Тыгыздык, кг/м ³	2693	Cr, кДж	4,28	TDS, мг/кг эритме	429,44

Фазанын аталышы	Көлөм, 10^{-3} м^3	Молдук сан	Салмак, 10^{-3} кг	Тыгыздык, 10^3 кг/м^3	Сал. %
эритме	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

алма кислотасы (C₄H₆O₅)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1)

Температура, К	298	G, МДж	-5,02	Eh, В	0,08
Басым, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-5,83	-	-
Көлөм, м ³	4,17x10 ⁻⁴	S, кДж/К	1,65	pH	2,16
Масса, кг	1,375	U, МДж	-5,82	Иондук күч	0,01
Тыгыздык, кг/м ³	3293,97	Cr, кДж	3,19	TDS, мг/кг эритме	332,04

Фазанын аталышы	Көлөм, 10^{-3} м^3	Молдук сан	Салмак, 10^{-3} кг	Тыгыздык, 10^3 кг/м^3	Сал. %
эритме	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

шарап кислотасы (C₄H₆O₆)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1)

Температура, К	313	G, МДж	-5,68	Eh, В	0,06
Басым, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-6,46	-	-
Көлөм, м ³	4,64x10 ⁻⁴	S, кДж/К	1,97	pH	2,26
Масса, кг	1,423	U, МДж	-6,45	Иондук күч	0,01
Тыгыздык, кг/м ³	3066	Cr, кДж	3,14	TDS, мг/кг эритме	184,63

Фазанын аталышы	Көлөм, 10^{-3} м^3	Молдук сан	Салмак, 10^{-3} кг	Тыгыздык, 10^3 кг/м^3	Сал. %
эритме	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

янтар кислотасы (C₄H₆O₄)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (1:1:1:1)

Температура, К	333	G, МДж	-2,94	Eh, В	0,06
Басым, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-3,24	-	-
Көлөм, м ³	0,035	S, кДж/К	1,16	pH	2,66
Масса, кг	1,091	U, МДж	-3,24	Иондук күч	0,00
Тыгыздык, кг/м ³	31,39	Cr, кДж	1,06	TDS, мг/кг эритме	0,06

Фазанын аталышы	Көлөм, 10^{-3} м^3	Молдук сан	Салмак, 10^{-3} кг	Тыгыздык, 10^3 кг/м^3	Сал. %
эритме	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
суюктук	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

сүт кислотасы (C₃H₆O₃)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1)

Температура, К	393	G, МДж	-4,35	Eh, В	-0,14
Басым, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-4,37	-	-
Көлөм, м ³	0,294	S, кДж/К	2,64	pH	4,15
Масса, кг	1,243	U, МДж	-4,40	Иондук күч	0,00
Тыгыздык, кг/м ³	4,23	Cr, кДж	0,87	TDS, мг/кг эритм.	11,97

Фазанын аталышы	Көлөм, 10 ⁻³ м ³	Молдук сан	Салмак, 10 ⁻³ кг	Тыгыздык, 10 ³ кг/м ³	Сал.%
Суу эритмеси	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

гликол кислотасы (C₂H₄O₃)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O (3:1:1:1)

Температура, К	298	G, МДж	-4,06	Eh, В	-0,07
Басым, Па	1x10 ⁵	H, МДж	-4,43	-	-
Көлөм, м ³	0,148	S, кДж/К	1,92	pH	4,30
Масса, кг	1,201	U, МДж	-4,45	Иондук күч	0,00
Тыгыздык, кг/м ³	8,07	Cr, кДж	0,68	TDS, мг/кг эритме	4,83

Фазанын аталышы	Көлөм, 10 ⁻³ м ³	Молдук сан	Масса, 10 ⁻³ кг	Тыгыздык, 10 ³ кг/м ³	Сал.%
эритме	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
суюктук	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

Сурьманын кычкылы (сульфиди) - оксикарбон кислоталары - суу гетерогендик системасын физика-химиялык моделдөө пирометаллургиялык шартта (500-1000 К) энтропиянын максимум маанисинде орун алды [Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. ж.б., 1982]. Эсептөөнүн методикалык негизин бул учурда, газ абалындагы заттарды, электронейтралдык жана иондук компоненттерди пайда кылуу мүмкүнчүлүгү бар заттар ээледі. Моделге заттардын термодинамикалык параметрлери, ал эми баштапкы берилиштерде сурьманын кычкылы жана сульфиди, ошондой эле оксикарбон кислотасы жана суу жөнүндөгү маалыматтар киргизилди (2 таблицада баштапкы компоненттердин катышы системада 3:1:1:1 болгондогу берилиштер көрсөтүлдү).

2 - таблица. Сурьманын сульфиди - сурьманын кычкылы- оксикарбон кислоталары - суу системасынын касиеттеринин өзгөрүлүшү (катуу фазанын пирометаллургиялык шартта ажыроосу)

шарап кислотасы ($C_4H_6O_6$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, $\mu=31,63$ моль/кг, $MMq=25,07$ 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

лимон кислотасы ($C_6H_8O_7$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, $\mu=33,82$ моль/кг, $MMq=24,22$ г/моль, $Rq=344,81$ 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	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

алма кислотасы ($C_4H_6O_5$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, $\mu=33,46$ моль/кг, $MMq=23,58$ г/моль, $Rq=353,97$ 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	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

янтар кислотасы ($C_4H_6O_4$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, $\mu=36,37$ моль/кг, $MMq=22,78$ г/моль, $Rq=367,09$ 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	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

сүт кислотасы ($C_3H_6O_3$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, $\mu=38,29$ моль/кг, $MMq=21,29$ г/моль, $Rq=393,44$ 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	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

глико́л кислотасы ($C_2H_4O_3$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O (3:1:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, $\mu=33,58$ моль/кг, $MMq=23,50$ г/моль, $Rq=350,34$ 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	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

Сурьманын сульфиди менен сурьманын кычкылы өз ара аракеттенишкенде металлдык сурьманын пайда болушу тастыкталды жана анын өлчөмү эксперименталдык жумуштарда перманганатометрдик жол менен кычкыл чөйрөдө аныкталды. Метандын, пропандын, бутандын үлүштөрү көмүртектин моно жана кош кычкылдарынын өлчөмдөрү мультифункционалдык газанализатордун негизинде табылды жана алар эсептик эксперименттерде колдонулду (диссертацияда толук берилди).

**Гидро- жана пиروметаллургиялык шартта катуу фазанын ажыроосу
жана оксикарбон кислотасынын суудагы эритмелеринде сурьманы
камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялык
таралышы**

Гетерогендик татаал системалар: $C_4H_6O_6-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, $C_6H_8O_7-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, $C_2H_4O_3-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, $C_4H_6O_5-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, $C_4H_6O_4-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, $C_3H_6O_3-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$ заттардын баштапкы катнаштары 3:1:1:1, $P=0,1$ МПа, $T=288-448$ К маанилеринде, б.а. гидрометаллургиялык шартта катуу фазанын ажыроосу каралып, изилденди. Изилдөөдө, эритменин көлөмү, массасы, тыгыздыгы, Гиббс энергиясы, G , МДж, энтальпиясы, H , МДж, энтропиясы S , кДж/К, ички энергия, U , МДж, жылуулук сыйымдуулук, C_p , кДж, кычкылдануу-калыбына келүү потенциалы E_h , В, эритменин рН, иондук күчү, эритмедеги эриген заттардын өлчөмү, TDS, мг/кг, фазадагы компоненттердин молдук саны жана салмактык пайызы табылды (табл.1). Баардык изилденген системаларда суутектик көрсөткүч кычкыл жана анын мааниси 2,06 дан 4,3кө чейин өзгөрүлдү. $Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$ кармаган лимон кислотасынын эритмесинин рН 2,06 барабар болуп, минималдык чоңдукка ээ экендиги белгиленди. Катуу фазага карата оксикарбон кислоталарынын кычкылдандыруу активдүүлүгү төмөнкүдөй ирэтте жайгашары көрсөтүлдү: лимон (298 К, рН=2,06, $E_h=0,1$ В); алма (298 К, рН=2,16, $E_h=0,08$ В); шарап (313 К, рН=2,26, $E_h=0,06$ В); янтар (333 К, рН=2,66, $E_h=0,06$ В); сут (393 К, рН=4,15, $E_h=-0,14$ В); гликол (298 К, рН=4,30, $E_h=-0,07$ В). Берилген ирээтке жараша сурьманы анын бирикмелеринен бөлүп алууга жана тазалоого, башкача айтканда гидрометаллургиялык процесстерди уюштурууга болот. Системадагы процесстердин жүрүү мүмкүнчүлүгү жана багыты Гиббстин энергиясынын ($\Delta G < 0$), энтальпиянын ($\Delta H < 0$) жана ички энергиянын ($\Delta U < 0$) маанилеринин терс белгиде болушу менен тастыкталды:

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

Эритмедеги эриген заттардын өлчөмү (TDS мг/кг): лимон кислотасы $C_6H_8O_7-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, TDS=429,44; алма кислотасы $C_4H_6O_5-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, TDS=332,04; шарап кислотасы $C_4H_6O_6-Sb_2O_3-Sb_2S_3-H_2O$, TDS=184,63 мг/кг түзөт; демек эритмедеги эриген заттардын өлчөмү лимон кислотасында көп, б.а. ал жерде pH=2,06. Бул жагдайды эске алып, 3 - таблица лимон кислотасынын суудагы эритмесинде сурьманы камтыган компоненттердин концентрациялык таралышы берилди (3 табл.).

3 - таблица. $C_6H_8O_7$ (лимон кислотасы) - Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - H_2O системасында компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн таралышы (T=298 K, P=0,1 МПа, 3:1:1:1)

Компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн таралышы	gT, кал/моль	Молялдык концентрация	Молдук саны	Эритмедеги эриген мг/кг же сал.%	молялдык log	активдүүлүк коэффициенти
эритме						
HCO_3^-	-146363	4,25e-06	9,94e-07	2,59e-04	-5,37	0,91
$HSbO_2$	-105578	1,12e-07	2,61e-08	1,73e-05	-6,95	1,00
SbO_2^-	-103244	6,36e-17	1,49e-17	9,78e-15	-16,20	0,91
CH_3COO^-	-92987	4,24e-05	9,92e-06	2,50e-03	-4,37	0,91
CH_3COOH	-95320	4,30e-02	1,01e-02	2,58e+00	-1,37	1,00
CO_2	-89094	2,27e+01	5,32e+00	1,00e+00	1,36	1,00
CO_3^{2-}	-144029	1,38e-14	3,22e-15	8,26e-13	-13,86	0,67
C_2H_6	-3368	2,66e-01	6,22e-02	8,00e+00	-0,58	1,00
$HCOO^-$	-95845	2,00e-10	4,69e-11	9,02e-09	-9,70	0,91
$HCOOH$	-98178	2,01e-08	4,71e-09	9,27e-07	-7,70	1,00
H_2	-9084	1,91e-11	4,47e-12	3,85e-11	-10,72	1,00
H_2S	-22914	1,38e-13	3,22e-14	4,69e-12	-12,86	1,00
CH_4	-6226	3,29e+00	7,69e-01	5,27e+01	0,52	1,00
CH_3OH	-56744	1,88e-12	4,39e-13	6,01e-11	-11,73	1,00
C_4H_{10}	2348	5,50e+00	1,29e+00	3,20e+02	0,74	1,00
C_3H_8	-510	1,29e+00	3,02e-01	5,69e+01	0,11	1,00
$C_2H_5COO^-$	-90129	4,20e-04	9,83e-05	3,07e-02	-3,38	0,91
C_2H_5COOH	-92462	5,68e-01	1,33e-01	4,21e+01	-0,25	1,00
$C_4H_7O_3^-$	-137789	2,82e-14	6,59e-15	2,90e-12	-13,55	0,91
$C_2H_3O_3^{2-}$	-92987	4,24e-05	9,92e-06	2,50e-03	-4,37	0,91
$C_4H_7O_2^-$	-87271	1,46e-03	3,42e-04	1,27e-01	-2,84	0,91
$C_2H_3O_3^-$	-143505	5,17e-18	1,21e-18	3,88e-16	-17,29	0,91
$C_3H_3O_4^-$	-182081	2,25e-09	5,27e-10	2,32e-07	-8,65	0,91
$C_2HO_4^-$	-184939	7,39e-15	1,73e-15	6,58e-13	-14,13	0,91
$HSbO_2$	-105578	1,12e-07	2,61e-08	1,73e-05	-6,95	1,00
$C_3H_5O_3^-$	-140647	6,40e-15	1,50e-15	5,70e-13	-14,19	0,91
$C_3H_2O_4^{2-}$	-179748	3,14e-13	7,34e-14	3,20e-11	-12,50	0,67
$C_3H_5O_3^{2-}$	-90129	4,27e-04	9,99e-05	3,12e-02	-3,37	0,91
SbO_2^-	-103244	6,36e-17	1,49e-17	9,78e-15	-16,20	0,91
OH^-	-57268	4,60e-16	1,08e-16	7,82e-15	-15,34	0,91
H^+	-2333	2,40e-03	5,62e-04	2,42e-03	-2,62	0,90
H_2O	-59601	1,37e+01	3,21e+00	5,79e+01	1,14	1,00
Sb	0.00	-	5,10e-01	6,82	-0,29	1,00
Sb_2S_3	-41491	-	1,00e+00	37,31	0,00	1,00
Sb_4O_6	-303107	-	8,72e-01	55,86	-0,06	1,00

Компоненттер жана заряддалган бөлүкчөлөрдүн лимон кислотасынын эритмесинде концентрациялык таралышы: CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , CH_3COOH ,

CO_2 , C_2H_6 , HCOO^- , HCOOH , H_2 , H_2S , CH_4 , CH_3OH , C_4H_{10} , C_3H_8 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^{2-}$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^-$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^-$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4^-$, C_2HO_4^- , HSbO_2 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^{2-}$, SbO_2^- , OH^- , H^+ , H_2O , Sb , Sb_2S_3 , Sb_4O_6 негизги азыктардын 0,1 мольдон жогору болушун тастыктады жана алардын ичинде сурьманы камтыган компоненттер өзгөчө кара символдор менен белгиленген.

Пирометаллургиялык шартта ($T=500-1000\text{ K}$) катуу фазанын ажыроосу системаларда каралып: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ сурьманын конденсирленген типтерин: Sb (к), Sb_2O_3 (к), Sb_2SO_3 (к) жана ошондой эле сурьманын ар кандай суутек, кычкылтек камтыган бирикмелеринин: Sb , Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO , Sb_4O_6 , SbH , SbH_3 , SbS пайда болоорун көрсөттү. Жогорку темпетатурада системада $\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{Sb}_2\text{S}_3=\text{Sb(к)}+\text{SO}_2$ реакциясы орун алып, сурьманын сульфиди менен кычкылынын өз ара айлануусунда конденсирленген сурьманын жана күкүрттүн кош кычкылынын, С, Н кармаган кошулмалардын чыгышы көрсөтүлдү.

Конденсирленген сурьма Sb(к) (1-3 сүрөт, 4 табл.) температура 448 ден 998 К өзгөрүү чегинде пайда болот. Газ фазасында сурьманы камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн температурага жараша таралышы айрым-айрым эки бөлөк системаларда: ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1), $P=0,1\text{ МПа}$, $T=285-1005\text{ K}$) жана ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ (3:1:1), $P=0,1\text{ МПа}$, $T=285-1005\text{ K}$) көрсөтүлдү.

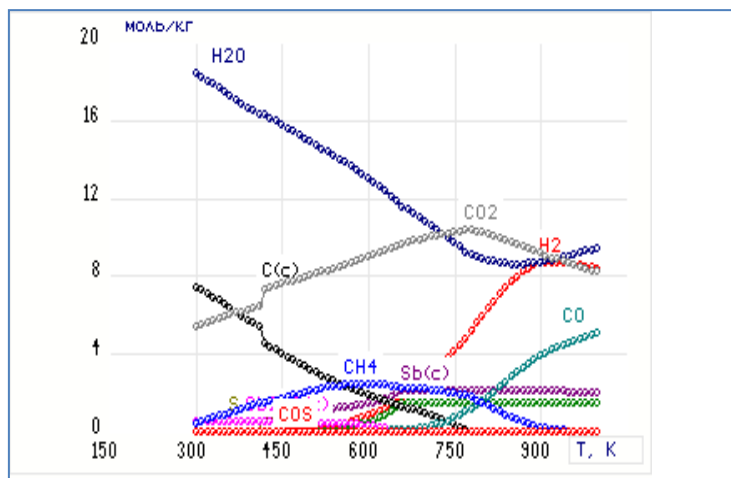
Конверсия процессинде температуранын жогорулашы менен: Sb , Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO , Sb_4O_6 , SbH , SbH_3 жана SbS (1 - сүрөт) концентрациялары көбөйдү, ал эми Sb (к), Sb_2O_3 (к), Sb_2SO_3 (к) концентрациялары тепкичтүү өзгөрүп, максимум маани 648 К белгиленди. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ системасында сурьманын үч түрдүү: SbO , Sb_2O_3 (к), Sb_4O_6 кычкылдарынын пайда болушу байкалды.

Гетерогендик системаларда сурьманы камтыган заттардан башка: H , C , O , S – негизинде пайда болгон компоненттер жана бөлүкчөлөр: H , H_2 , OH , H_2O , S , S_2 , S_3 , S_4 , SO , SO_2 , S_2O , SH , H_2S , SOH , H_2SO , C (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 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, CS , CS_2 , COS орун алды (диссертацияда толук берилген). Конденсирленген сурьманын пайда болушу сурьманын кычкылы жана сульфидинин H_2 , C (к), CO , CH_4 тибиндеги калыбына келтиргичтер менен өз ара аракеттенишинен келип чыгат.

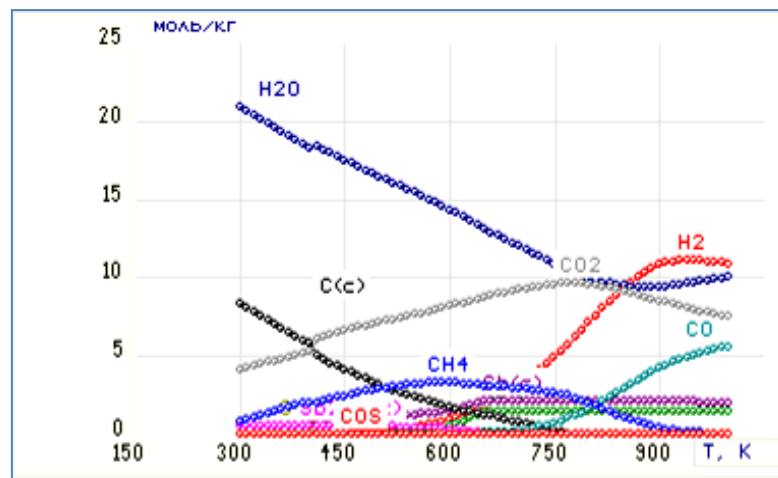
Конденсирленген көмүртек 298 - 748 К температуралык өзгөрүү чектерде кезигип, өлчөмү 7,443 - 0,374 моль/кг түзөт; суу 18,361 - 9,418 моль/кг; молекуллярдык суутек 0,0001 - 8,371 моль/кг, 298 – 998 К; көмүртектин кычкылы CO 0,0005 - 5,050 моль/кг, 498 - 998 К; көмүртектин кош кычкылы CO_2 = 5,439 - 10,226 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); C (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).

Системадагы баардык компоненттердин, бөлүкчөлөрдүн заттардын ар кандай катнаштарындагы концентрациялык курамы жана таралышы диссертацияда жана анын тиркемелеринде толук берилди.

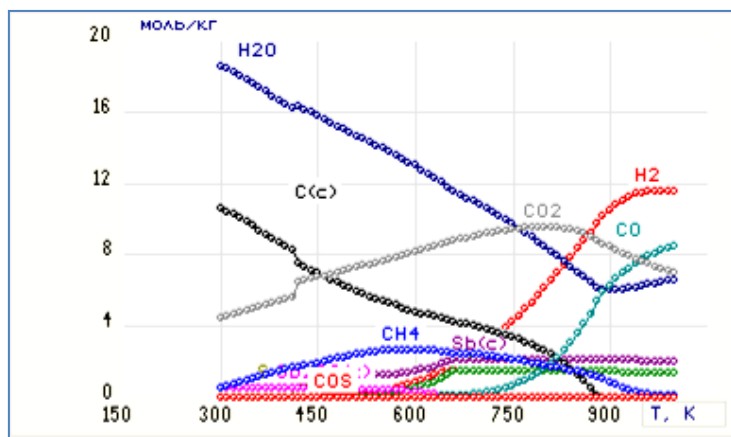
Иште гетерогендик татаал системалардагы: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - винная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - яблочная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) - H_2O ; Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - янтарная кислота ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) - H_2O ;



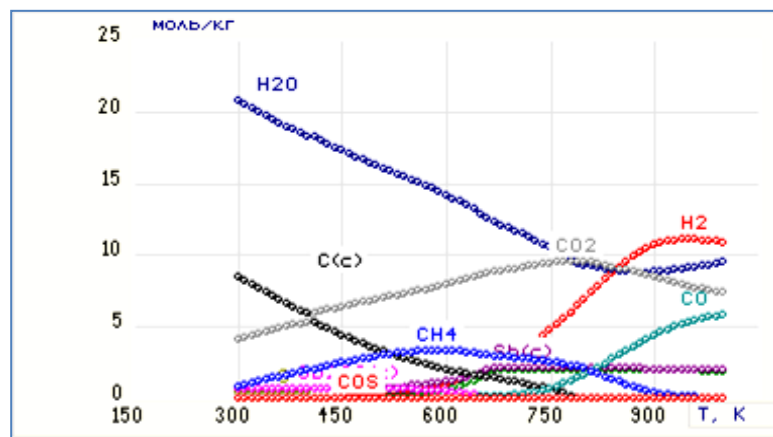
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$



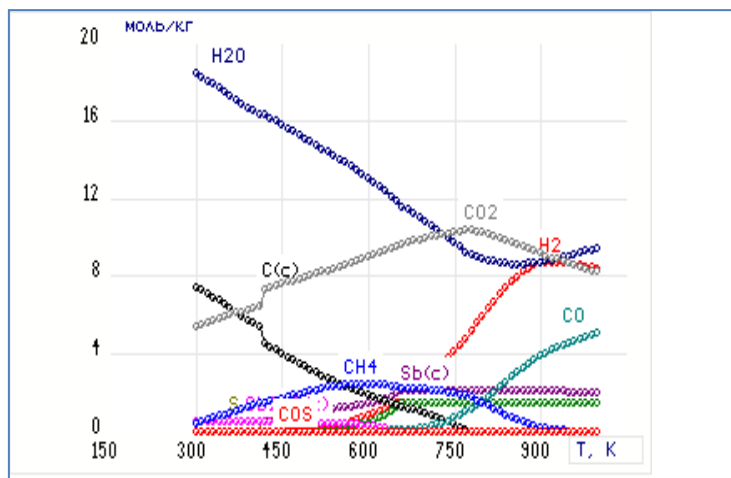
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$



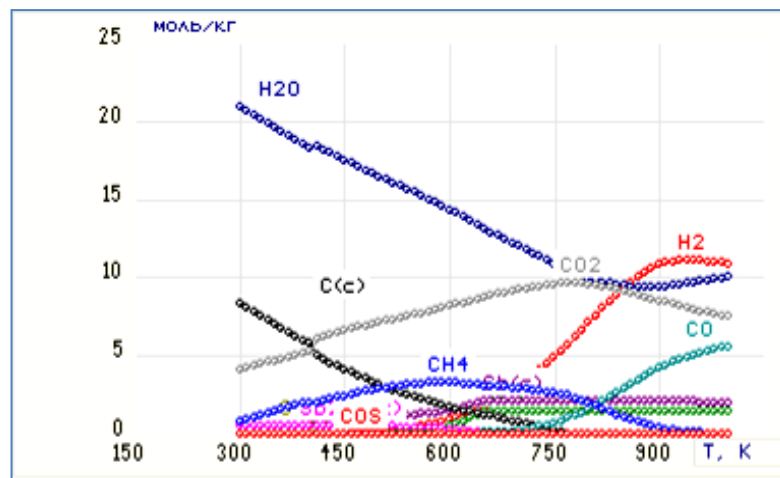
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$



$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$



H₂C₄H₄O₆-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O



C₂H₄O₃-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O

1 - сүрөт. Сурьманы камтыган системалардагы негизги компоненттердин тең салмактуулук курамы жана концентрациялык таралышы (моль/кг). Конденсирленген сурьма 448 К - 998 К орун алат. P=0,1 МПа, системадагы заттардын катышы 3:1:1:1

4 – таблица. Сурьманы камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн газ фазасындагы концентрациялык таралышы (моль/кг). T=448 - 998 К, P=0,1 МПа, системадагы заттардын катнашы 3:1:1:1

Шарап кислотасы (C₄H₆O₆)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-H₂O

T	Sb(κ)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (κ)	Sb ₄ O ₆	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (κ)
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

Лимон кислотасы (C₆H₈O₇)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-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

Гликол кислотасы (C₂H₄O₃)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-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
698	2,12482	2,84E-12	1,67E-08	1,04E-10	2,23E-06	2,27E-16	2,86E-30	9,91E-10	2,65E-12	1,34E-08	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

Алма кислотасы (C₄H₆O₅)-Sb₂O₃-Sb₂S₃-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

Янтар кислотасы ($C_4H_6O_4$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_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

Сүт кислотасы ($C_3H_6O_3$)- Sb_2O_3 - Sb_2S_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
698	2,12482	2,89E-12	1,7E-08	1,06E-10	2,26E-06	2,04E-16	2,86E-30	1,09E-09	3,41E-12	1,15E-08	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

2 - сүрөт. Сурьманы камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн газ фазасында температурадан көз карандылык таралышы. $C_4H_6O_6-Sb_2O_3-H_2O$ (3:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=285-1005$ К

3 - сүрөт. Сурьманы камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн газ фазасында температурадан көз карандылык таралышы. $C_4H_6O_6-Sb_2S_3-H_2O$ (3:1:1), $P=0,1$ МПа, $T=285-1005$ К

$Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - сүт кислотасы ($C_3H_6O_3$) - H_2O ; $Sb_2O_3 - Sb_2S_3$ - гликол кислотасы ($C_2H_4O_3$) - H_2O катуу заттарды гидро- и пирометаллургиялык шарттарда ажыратуу систематикалык изилдөөнүн негизинде орун алды жана сурьманы кармаган компоненттердин ($HSbO_2$, SbO , Sb_2S_3 (к), Sb_2O_3 (к), Sb_4O_6 , SbH , SbH_3 , SbS), бөлүкчөлөрдүн (SbO_2^- , Sb (к), Sb , Sb_2 , Sb_3 , Sb_4) таралышы оксикарбон

кислоталарынын суулуу эритмелеринде табылды. Алынган натыйжалар заттардын ташылуу химиялык абалын жана масса алмашуу процессинин жүрүү багытын аныктоого негиз берет. Бул жагдай Прандтлдын бирдиксиз критериалдык саны менен далилденди, б.а. диффузия коэффициенттери менен кинематикалык илээшкектиктин катнашы бирден кичине сан болуп чыкты. Иште гетерогендик татаал системанын: Sb_2O_3 - Sb_2S_3 - оксикарбоновые кислоты - H_2O физика-химиялык (көлөм, масса, тыгыздык, кычкылдануу-калыбына келүү потенциалы, суутектик көрсөткүч, иондук күч, эритмедеги эриген заттын саны, жылуулук сыйымдуулугу, жылуулук өткөрүмдүүлүк, динамикалык илээшкектик, конденсирленген заттардын массалык үлүшү) жана термодинамикалык параметрлери (Гиббс энергиясы, энтальпия, энтропия, ички энергия) табылды. Гетерогендик системанын фазаларындагы компоненттердин салмактык баланстык эсептери чыгарылды. Энтальпия, Гиббстин энергиясы, ички энергиянын белгилери боюнча процесстин жүрүшү, багыты температуранын кеңири маанисинде тастыкталды. Оксикарбон кислоталары системадагы катуу фазага карата төмөнкүдөй кычкылдандыруу активдүүлүгүн көрсөттү: лимон, алма, шарап, янтар, сүт, гликол кислоталары. Катуу фазанын эригичтиги лимон кислотасында жогору; бул жерде кычкылдануу-калыбына келүү потенциалынын (E_h , В) мааниси оң жана башкаларга салыштырмалуу максималдуу (0,1 В), ошондуктан эритме кычкылдуулук касиетке ээ. Каралган системада конденсирленген сурьманын кошулмаларынын орун алышы химиялык анализ менен тастыкталды (перманганатометрия). Системанын физика-химиялык параметрлеринин өз ара айкештиги фазалардагы компоненттердин салмактык баланстары жана эксперименталдык, эсептик суутектик көрсөткүчтөрдүн дал келиши менен далилденди.

Азыктарды калдыктан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүп алуу жана сурьманын кычкылын алуунун принципиалдык технологиялык схемасы

Эксперименталдык жана эсептик изилдөөлөрдүн жыйынтыктары азыктарды калдыктан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүп алуу жана сурьманын кычкылын анын сульфиддеринен алуунун принципиалдык технологиялык схемасын түзүүгө мүмкүнчүлүк берди (сүрөт 4).

Концентрирленген күкүрт кислотасында марганецтин кош кычкылынын (IV) катышуусу менен системадагы катуу фазаны ажыратуу төмөнкү реакция аркылуу ишке ашырылды; $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{MnO}_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{CaCl}_2 = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{MnCl}_2 + 6\text{CaSO}_4 + 3\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Реакция үч баскычта жөрөт: (I) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HCl}$, (II) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, (III) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cl}_2 = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{S}$.

Эритменин суутектик көрсөткүчү, $\text{pH} = 0,44$; процесстин жүрүшү 1,5 саат. Реакцияда алынган азык 30% лимон кислотасында эрийт; андан кийин

сурьманын лимон кычкыл эритмеси алдын ала даярдалган катионит КУ-2-Н куюлат. Андан ары бирикме АВУ-1 3,5 саатка аралаштырууга багытталат. Убактысы бүткөндө эритме чыпкаланат. Фильтраттагы сурьма перманганатометрдик жол менен аныкталат. Кычкыл чөйрөдө MnO^{4+} тан Mn^{2+} ге чейин калыбына келет: $\text{MnO}^{4+} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. Лимондуу кычкыл эритменин аралашмасынан сурьманы ажыратуу АВ-17 анионитте ишке ашырылат. Эритме чыпкаланат. Чөкмө 100°C кургатуучу шкафта кургатылат, андан кийин муфелдик меште 650°C кызытылат. Анионитте сурьма сорулат.

4 - сүрөт. Азыкты калдыктан бөлүү жана сурьманын кычкылын алуунун принципиялдык технологиялык схемасы

Схемада системанын катуу затындагы сурьманы алгачкы хлорлоочу агент катары кальций хлориди колдонулду жана анын негизинде HCl , Cl_2

алынды. Андан ары сульфиддик фаза алардын таасири менен SbCl_3 өттү, бул болсо сурьма лимон кислотасынын кошулмасын жана сурьманын кычкылын алууга шарт түздү. Катуу фазаны (Sb_2S_3) кычкыл чөйрөдө ($\text{MnO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-CaCl}_2$) ажыратууда экологиялык жактан зыянсыз кальцийдин хлориди колдонулду жана анын негизинде, б.а. ички реакциялык шартта хлордуу суутек, молекулярдык хлор пайда болду. Алар сурьманы эритмедеги MnO_2 менен H_2SO_4 концентрациясына байланыштуу SbCl_3 жана SbCl_5 түрүндө газ фазасына алып чыгаруусу белгиленди, б.а. хлорлоочу агенттер синергизм эффектисин көрсөттү. Алынган натыйжалардын негизинде катуу фазаны ажыратуу, азыктарды калдыктардан лимон кислотасы жана ион алмашуу чайырынын негизинде бөлүүнүн жана сурьманын кычкылын алуунун принципиалдык технологиялык схемасы иштелип чыкты.

ЖЫЙЫНТЫКТАР

1. Гетерогендик татаал системалардагы; $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ катуу фазаны гидро жана пирометаллургиялык шартта ажыратуу процесси изилденди жана системалардын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери аныкталды.
2. Оксикарбон кислоталары – суу эритмесиндеги сурьманы камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялык таралышы температуранын кеңири чектеринде жана фазалардагы баштапкы компоненттердин ар түрдүү катнаштарында аныкталды.
3. Оксикарбон кислоталары-суу чөйрөсүндөгү сурьманын кошулмаларынын тең салмактуулук курамы жана концентрациялык таралышы көрсөткөндөй суюк фазада HSbO_2 , SbO_2^- болсо, 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) орун алат. Жогорку температурада системада сурьманын сульфиди менен кычкылынын өз ара аракеттенишинде конденсирленген сурьманын жана күкүрттүн кош кычкылынын пайда болушу: $2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = 6\text{Sb}$ (к) + 3SO_2 , ошондой эле H , O , S , C - камтыган заттардын концентрациялык таралышы көрсөтүлдү.
4. Газ - суюк чөйрөсүндө сурьма камтыган компоненттердин жана бөлүкчөлөрдүн таралышы кээ бир конденсирленген заттардын : Sb (к), Sb_2O_3 (к), Sb_2S_3 (к) белгилүү бир концентрациялык жана температуралык деңгээлдик чектерде пайда болоорун аныктоого мүмкүнчүлүк берди.
5. Оксикарбон кислоталары $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ системасына карата төмөнкү активдүүлүктө жайгашты: лимон кислотасы (298 К, $\text{pH}=2,06$, $\text{Eh}=0,1$ В); алма кислотасы (298 К, $\text{pH}=2,16$, $\text{Eh}=0,08$ В); шарап кислотасы (313 К, $\text{pH}=2,26$, $\text{Eh}=0,06$ В); янтар кислотасы (333 К, $\text{pH}=2,66$, $\text{Eh}=0,06$ В); сут кислотасы (393 К, $\text{pH}=4,15$, $\text{Eh}=-0,14$ В); гликол кислотасы (298 К, $\text{pH}=4,30$, $\text{Eh}=-0,07$ В) . Системадагы катуу фазанын эригичтиги лимон кислотасында жогору, бул жерде кычкылдануу – калыбына келүү потенциалынын белгиси оң жана башка оксикарбон кислоталарга каранда мааниси чоң (0,1 В), ошондуктан эритменин касиети кычкыл экендиги белгиленди.

6. Азыкты калдыктан лимон кислотасы, ион алмашуу чайырынын негизинде ажыратып бөлүү жана сурьманын кычкылын алуунун принципиалдык технологиялык схемасы иштетилип чыкты. Схемада хлорлоочу агент катары кальцийдин хлориди колдонулду жана ал күкүрт кислотасынын эритмесине марганецтин кош кычкылын кошуу мегнен шартталды.

ДИССЕРТАЦИЯ БОЮНЧА ЖАРЫККА ЧЫККАН МАКАЛАЛАРДЫН ТИЗМЕСИ

- 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), импакт фактор 2,25).
- 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.

ШАРТТУУ БЕЛГИЛӨӨЛӨР:

- C - жумушчу концентрация, кг/м^3 ;
- C^* - тең салмактуу концентрация, кг/м^3 ;
- C_p' - салыштырма жылуулук сыйымдуулугу, кДж/(кг-K) ;
- $C_p'q$ - газ фазасындагы салыштырма жылуулук сыйымдуулук, кДж/(кг-K) ;
- I - энтальпия, кДж/кг ;
- L_t - жылуулук өткөрүмдүүлүк коэффициенти, Вт/(м-K) ;
- MM_q - газ фазасынын молярдык массасы, г/моль ;
- μ - динамикалык илээшкектик коэффициенти, Па·с ;
- μ - молдук сан, моль/кг ;
- Pr' - Прандтлдын саны ;
- R_q - газ туруктуулугу, Дж/(кг-K) ;
- S - энтропия, кДж/(кг-K) ;
- U - ички энергия, кДж/кг ;
- V - бирдик көлөм, $\text{м}^3/\text{кг}$;
- z - конденсирленген фазанын массалык үлүшү.

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 принципалдык технологиялык схемасын иштеп чыгуу.

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