

**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 546.863:669(575.2)(043.3)**

Тунгучбекова Жылдыз Тунгучбековна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ДЕСТРУКЦИИ СУРЬМЯНОГО КЕКА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ И
ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СУРЬМЫ (III)**

02.00.01- неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бишкек - 2019

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

Научный руководитель: Маймеков Зарлык Капарович, академик инженерной академии КР, доктор технических наук, профессор, зав.отделением «Экологической инженерии», Кыргызско- Турецкого Университета «Манас»

Официальные оппоненты: Маметова Алтынай Сулеймановна, доктор химических наук, доцент, зав. кафедрой «Общей клинической биохимии и патофизиологии» медицинского факультета Ошского государственного университета МОН КР

Абдыкеримова Качкын Шариповна кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая биология и технология обучения» Кыргызского государственного университета им. И.Арабаева МОН КР

Ведущая организация: АО Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Уалиханова, 106

Защита состоится «12» апреля 2019 года в «12⁰⁰» часов на заседании диссертационного совета Д02.17.561 при Институте химии и фитотехнологий НАН КР, Ошском государственном университете МОН 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; в научной библиотеке Ошского государственного университета по адресу: 723500, г. Ош, ул. Ленина, 331 и на сайте диссертационного совета Д 02.17.561: www.inftnaskr.kg.

Автореферат разослан 11 марта 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор

Камбарова Г. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. В Кыргызской Республике Кадамжайский сурьмяный комбинат (КСК) был введен в эксплуатацию в 1936 году. На начальном этапе производство основывалось на эксплуатации местных рудников, а с их истощением комбинат перешел на использование сырья из ближнего и дальнего зарубежья. В процессе гидро- и пирометаллургического производства сурьмы на комбинате образовались отходы, которые были складированы в виде отвалов: пески хвостохранилища (кварц, обломки сланцев и песчаников, хлорит, серицит, полевые шпаты, слюды, сурьма); штейн (отвал расположен на южном склоне сухого русла Анхор-Сай); шлак - расположен на шлаковом отвале; забалансовая руда - породы от подземных работ Кадамжайского рудника; кеки отвальные и печные выломки. Здесь следует отметить, что все отвалы многотоннажные и занимают значительные земельные площади, кроме этого указанные участки не рекультивированы и подвержены размыву под воздействием сточной воды. В наиболее уязвимом состоянии находятся соленакопители комбината. Они состоят из семи карт-емкостей и расположены на высотах 1000-1200 м над уровнем моря у подножья хребта Катранбаши на склоне с уклоном с юга на север в сторону Ферганской области и служат для хранения электролита, образующегося при выщелачивании сурьмы с последующим электролизом по гидрометаллургической схеме производства сурьмы. Таким образом, речь идет о техногенной нагрузке отходов производства сурьмы далеко не локального, а скорее глобального характера. С учетом указанных выше обстоятельств, проводились ряд экспериментальных и теоретических исследований по сурьме и ее отходам [Соложенкин П.М., Усубакунов М.У., Баев С.А., Баткибекова М.Б., Жунушалиева Т.Ш., Маймеков З.К., Сатыбалдиев О.С. и др.].

В настоящей работе отмечено, что в сурьмяном кеке КСК сурьма встречается в виде антимоната кальция $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ и гидроксооксида сурьмы $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$, и суммарное содержание сурьмы в кеке составляет в пределах 4,5%. В связи с этим изучение кековых отходов сурьмы КСК и осуществление физико-химического моделирования процесса их деструкции при максимуме энтропии системы и минимуме энергии Гиббса с целью прогнозирования переноса упорных соединений сурьмяного кека в газо-жидкостную среду и получения на основе кека оксидов сурьмы представляются весьма **актуальными** в связи с минимизацией техногенных нагрузок загрязняющих веществ в окружающей природной среде.

Связь темы диссертации с крупными научными программами (проектами) и основными научно - исследовательскими работами. Диссертационная работа проводилась в соответствии с планом НИР Института химии и химической технологии НАН КР: раздел проекта - 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 сурьму и редкие металлы» (2012 - 2015 гг. и 2016 - 2019 гг.), № госрегистрации: 0007080.

Цель исследования. Разработка физико-химических основ деструкции отвального сурьмяного кека КСК в газо-жидкостной среде и получение из кека оксида сурьмы (III).

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

- установление элементного и фазового состава сурьмяного кека Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК);
- осуществление термодинамического моделирования процесса деструкции сурьмяного кека КСК, выявление температурных режимов образования и превращения сурьмосодержащих компонентов и частиц в газо-жидкостной среде;
- составление принципиальной технологической схемы получения оксида сурьмы(III) из сурьмяного кека КСК.

Научная новизна работы. Составлена физико-химическая модель сурьмяного кека КСК и впервые определено концентрационное распределение компонентов и частиц в газо-жидкостной среде. Установлено, что сурьма в сурьмяном кеке встречается в виде антимоната кальция $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ и гидроксооксида сурьмы $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$. При высокотемпературном разложении сурьмяного кека в окислительной среде образуются конденсированные фазы типа: $\text{SiO}_2(\text{к})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к})$, $\text{MgSiO}_3(\text{к})$, $\text{CaSiO}_3(\text{к})$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{к})$, $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{к})$, $\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{к})$. В процессе выщелачивания сурьмяного кека с хлоридами металлов (FeCl_3 , NaCl) в среде соляной кислоты, а также диоксидом марганца (IV) в среде серной кислоты сульфидная фаза сурьмяного кека переходит в хлороксид сурьмы (SbOCl), не выделяются токсичный фосген и сероводород, а при взаимодействии SbOCl с гидроксидом аммония (или карбонатом натрия) образуется оксид сурьмы (III). Составлена принципиальная технологическая схема получения оксида сурьмы (III) на основе сурьмяного кека.

Практическая значимость полученных результатов. Физико-химические и термодинамические параметры сурьмяного кека КСК: $(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{SiO}_2 - 25.5) + (\text{FeS}_2 - 21.2) + (\text{Fe}_3\text{O}_4 - 12.4) + (\text{Na}_6\text{FeS}_4\text{O}_{16} - 12.1) + (\text{Fe}_{1.05}\text{S}_{0.95} - 11) + (\text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 8.2) + (\text{SbSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 5.4) + (\text{NaAlO}_2 - 2.65) + (\text{MgO} - 0.13) + (\text{CaO} - 1.67)$ могут быть использованы в специальных курсах по неорганической химии и технологии неорганических веществ; принципиальная технологическая схема деструкции сурьмяного кека в окислительной среде и получения оксида сурьмы (III) из кека полезна в процессах разделения и очистки веществ.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- фазовые и элементные составы сурьмяного кека КСК, распределение и размеры частиц сурьмы в твердой фазе;

- концентрационные зависимости газовой и конденсированных фаз системы: (1) сурьмяной кек - кислород, (2) сурьмяной кек (сульфид сурьмы) - хлорид железа (III) - соляная кислота, (3) сурьмяной кек (сульфид сурьмы) - диоксид марганца (IV) - серная кислота - хлорид натрия;
- физико-химические и термодинамические параметры, закономерности изменения свойств системы, а также условие образования отдельных фаз (г, ж, тв);
- принципиальная технологическая схема деструкции сурьмяного кека КСК и получения оксида сурьмы (III) из кека.

Личный вклад соискателя заключается в проведение химических и спектральных анализов и выявление фазовых и элементных составов сурьмяного кека КСК; установление равновесных составов и определение концентрационного распределения компонентов и частиц в газо-жидкостной среде при окислительной деструкции сурьмяного кека; осуществление ступенчатого плавления твердой фазы и на их основе составление принципиальной технологической схемы получения оксида сурьмы (III) из сурьмяного кека КСК.

Апробация результатов исследований. Основные результаты исследования докладывались на международных симпозиумах и республиканских научно - практических конференциях: «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 МОН КР, Бишкек, 2015); «Инновационная наука на пороге XXI века: международная научная конференция, посвященная 75 - летию основания химического института» (НАН КР, ИХиФ, Бишкек, 2018); научных семинарах кафедры «Промышленная безопасность» (ИГДиГТ, 2018 - 2019 гг.); отделении экологической инженерии КТУ «Манас» (2018 г.) и расширенном заседании лабораторий ИХиФ НАН КР (2018 г.).

Полнота отражения результатов диссертации в публикациях. По теме диссертации опубликовано 13 научных статей, в том числе в издательствах, входящих в систему РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и 2 приложений. Перечень использованной литературы включает 154 наименований. Работа изложена на 177 страницах компьютерного текста, включающего 8 таблиц, 21 рисунок.

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.

Возможности переработки отвальных кеков, как сырья техногенного образования

Кек - нерастворимый твердый остаток, получаемый в процессе извлечения ценных компонентов из руды. Соответственно, в гидро- и пирометаллургии предусмотрены различные возможности переработки: железистых, свинцовых, цинковых, кобальтовых, сурьмяных, циркониевых, фторидных, гидратных, серных, мышьяково-кальциевых, медно-сульфидных, железо-ториевых, оловосодержащих, цинкиндийсодержащих, золотосодержащих и др. кеков с целью снижения потерь извлекаемых металлов из выщелачиваемых растворов.

Литературный обзор по различным отвальным кекам, подробно приведенный в диссертации (см. раздел 1.1), показал возможности их переработки плавкой и многокислотным выщелачиванием. Отмечено, что отвальные кеки многокомпонентные и встречаются в виде техногенного образования, поэтому проблемы минимизации загрязнения окружающей среды отходами, в том числе сурьмяного производства имеет важное экологическое значение. Особенно оценка загрязнений в почвах района добычи сурьмы, предотвращение процесса заболачивания отработанных электролитов и их просачивание в грунтовую воду, а также уменьшение поглощения отходов сурьмы растениями и почвой требуют систематических научно-практических исследований. В связи с этим в научной литературе появились работы посвященные: удалению сурьмы (III) путем адсорбции на углеродных нанотрубках, гидроксидах железа, гематитах магнитных наночастиц и ферригидридах; удаление из воды сурьмы (V) гидратированными оксидами железа, поддерживаемыми кальцитовым песком и полимерным анионитом, а примесей сурьмы в воде путем электрокоагуляции; поглощение Sb (III) из водного раствора композицией $Fe_2O_3/Fe_3O_4/C$, приготовленной с использованием пористой матрицы. Кроме того, особо отмечена значимость: осуществление термодинамического анализа и проявление вероятных превращений при выщелачивании кека в кислотах; установление фазового состава и распределение элементов в компонентах исходной смеси; поиск оптимальных режимов окислительной - восстановительной плавки кека [Соложенкин П.М., Баев С.А., Баткибекова М.Б., Жунушалиева Т.Ш.]; изучение многокомпонентной системы «газ-жидкость-твердое»; определение оптимальных параметров процесса деструкции твердой фазы и разработка технологии конверсии кека КСК в окислительной среде [Маймеков З.К.]. С

учетом изложенных обстоятельств выше, в настоящей работе: анализированы кековые отходы сурьмы КСК, осуществлено физико-химическое моделирование процесса их деструкции и составлена принципиальная технологическая схема получения оксида сурьмы (III) из кека.

Атомно-абсорбционные, рентгенофазовые, рентгеноспектральные анализы и растровая электронная микроскопия сурьмяного кека

Анализ сурьмяного кека (КСК) проведен атомно-абсорбционным спектрометром (AAAnalyst 800, Perkin Elmer, табл.1): проба сурьмяного кека высушена при 373 - 383 К и измельчена на дробилках типа ДСА 400. Затем она истиралась на миксере ESSA до размера частиц 0,027 мм (ситовый анализ) и далее переведена в жидкую фазу на основе царско - водочным (1 - опыт) и многокислотным (HNO_3 : 2HCl : 2HClO_4) раствором (2 - опыт). В пробу кека (1 - опыт) добавлен 66% раствор царской водки. Смесь нагревалась при 100°C в течение 1,5 часа. После охлаждения в смесь добавлен внутренний стандарт (раствор индия 400 г на 1 литр раствора) и полученная масса переведена в мерные колбы с перемешиванием в течение 12 часов. Во втором опыте взята проба кека на фторопластовых стаканах, и она смачивалась деионизированной водой. В смесь добавлены растворы концентрированных кислот (HNO_3 : 2HCl : 2HClO_4) и HF (1:1) в соотношении (1:1). Полученная масса нагревалась при температуре 250 °С в течении трех часов. Смесь, после упаривания солей, охлаждалась. Через сутки проводились анализы проб: при $t = 17$ °С, коэффициент корреляции 0,9995, влажность воздуха по психрометру составила 4,2 %.

Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICP OES Optima 7000 имеет высокую разрешающую способность, поэтому он использован для подтверждения наличия основных элементов сурьмяного кека КСК, а также для выявления других элементов.

Фазовый состав сурьмяного кека КСК определен полуколичественным рентгенофазовым анализом. Съемка производилась на аппарате D8 Advance (Bruker). Обработка дифрактограммы и расчет межплоскостных расстояний проводились на основе программного обеспечения EVA, а расшифровка проб и поиск фаз по программе Search/match с использованием базы порошковых дифрактометрических данных PDF - 2 (табл. 3, рис. 1 и 2), а также были использованы растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ на электронно-зондовом микроанализаторе JXA - 8230 фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 4 нА. Образцы сурьмяного кека приготавливались путем их нанесения на электропроводящую углеродную двустороннюю клеящую ленту фирмы "НИССИН". Они монтировались в латунных держателях на предметном столике микроанализатора, т.е. создавались одинаковые условия наблюдения и измерения всех аншлифов. С целью определения распределения сурьмы и ее размеров в твердой фазе проводился количественный энергодисперсионный спектроскопический (ЭДС) анализ проб методом картирования по элементам. Диаметр пучка при ЭДС анализе составлял

около 1 мкм. Полученные изображения образца сурьмяного кека КСК с применением режима наблюдения и съемки обратно рассеянных электронов (СОМРО) с увеличением в 100 и 250 раз приведены на рис.1. Снимки отдельно взятых элементных окон с использованием линии характеристического излучения (K, L), где темный фон означает отсутствие элемента или ее малое количество, а яркий цвет наличие значительного количества элемента в кеке (рис.1и 2). В тех местах, где в окнах яркость от разных элементов совмещается, там уже присутствуют примесные соединения элементов.

Физико-химическое моделирование процесса деструкции сурьмяного кека и получение оксида сурьмы (III) из кека КСК

Атомно - абсорбционные и рентгенофазовые анализы твердой фазы показали сложный элементный состав сурьмяного кека КСК (табл. 1) включающие: кадмий, хром, медь, ртуть, молибден, никель, свинец, цинк, мышьяк и сурьму. Содержание сурьмы в кеке составило 44016 - 44426 ppm (1ppm = 0,0001%), т.е. 4,4 %. Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой выявил следующие элементы (табл.2): серебро, алюминий, мышьяк, барий, бериллий, висмут, кальций, кадмий, кобальт, хром, медь, железо, ртуть, калий, лантан, магний, марганец, молибден, натрий, никель, фосфор, свинец, сурьма, скандий, селен, олово, стронций, теллур, титан, уран, молибден, вольфрам, иттрий, цинк, цирконий; содержание сурьмы в кеке равно 41809 - 35325 ppm или 4,18 - 3,53 %; железа 275270 - 290092 ppm или 27,52 - 29,00 %, т.е. весовое количество Fe значительное; натрия 88602 - 87761 ppm или 8,86 - 8,77 %; сера колеблется от 18,28 до 18,93 мас.%. По данным энергодисперсионного анализа (рис. 1) элементы: O, Na, Si, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Sb в сурьмяном кеке изображены ярким цветом, а содержание основных элементов и примесей в сурьмяном кеке КСК приведены на рис. 2 и 3.

Таблица 1 - Элементный состав сурьмяного кека КСК (ppm/%) по данным атомно - абсорбционного спектрометра AAnalyst 800 (Perkin Elmer)

проба	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn	Sb
кек	10086	29	83	890	4	0,9	95	8258	3310	44016
	1	0,0029	0,0083	0,0890	$4 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	0,8258	0,3310	4,4
кек	10427	29	85	897	5	0,9	93	8327	3279	44426
	1	0,0029	0,0085	0,0897	$5 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	0,8327	0,3279	4,4

Таблица 2 - Элементный состав сурьмяного кека КСК (ppm/%) по данным ICP OES Optima 7000 (оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой)

проба	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cu
царско - водочное разложение											
кек	-1	149	313	47	-0,5	-3,5	1149	19	23	92	1185
	-1	0,0149	0,0313	0,0047	-0,5	-3,5	0,1149	0,1149	0,1149	0,0092	0,1185
многокислотное разложение											
кек	-1	0,0341	0,0234	0,0030	-0,5	-3,5	0,0956	0,0019	0,0022	0,0485	0,1127
	-1	0,0341	0,0234	0,0030	-0,5	-3,5	0,0956	0,0019	0,0022	0,0485	0,1127

проба	Fe	Hg	K	La	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb
царско - водочное разложение											
кек	275270	-1	4562	-10	262	1387	52	88602	-1	234	2373
	27,5270	-1	0,4562	-10	0,0261	0,1491	0,0052	8,8602	-1	0,0234	0,2373
многокислотное разложение											
кек	290092	-1	4578	-10	261	1491	43	87761	-1	211	2399
	29,0092	-1	0,4578	-10	0,0261	0,1491	0,0043	8,7761	-1	0,0211	0,2399

проба	Sb	Sc	Se	Sn	Sr	Te	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr
царско - водочное разложение													
кек	4180	-1	325	1833	43	881	168	-5	68	-10	-1	2045	14
	4,180	-1	0,032	0,183	0,004	0,088	0,016	-5	0,006	-10	-1	0,204	0,0014
многокислотное разложение													
кек	3532	-1	275	1858	44	684	225	-5	66	-10	-1	2097	15
	3,532	-1	0,027	0,185	0,004	0,068	0,022	-5	0,006	-10	-1	0,209	0,0015

Примечание - В таблице со знаком минус отмечены концентрации элементов в кеке с обратным значением, т.е. фоновые концентрации слишком высокие. Эти элементы определены методом холодного пара.

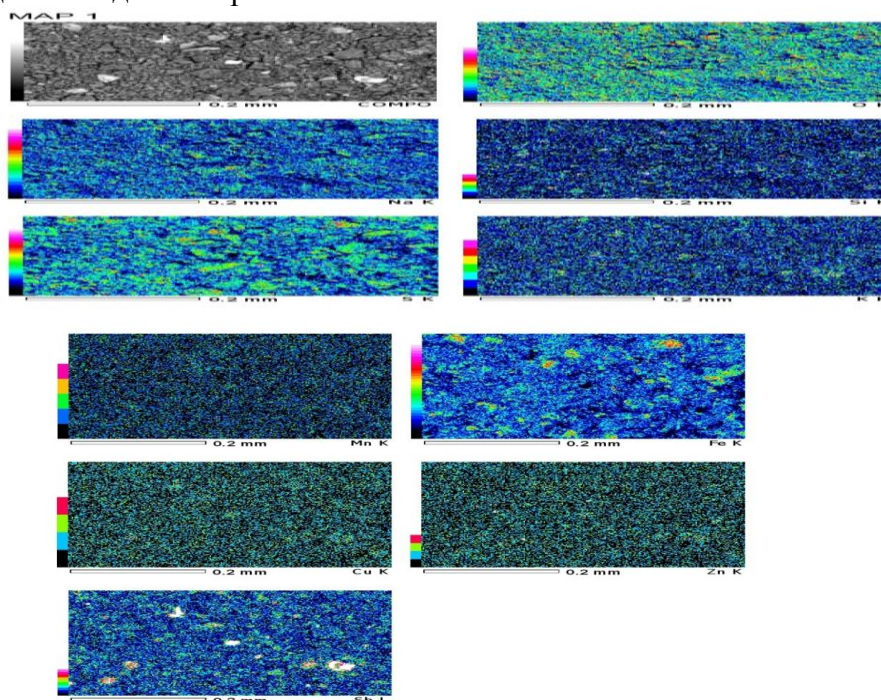
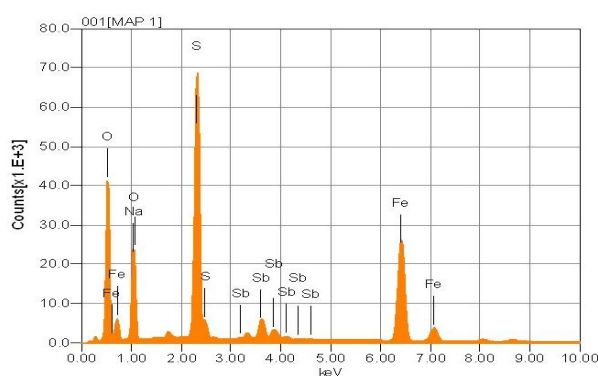


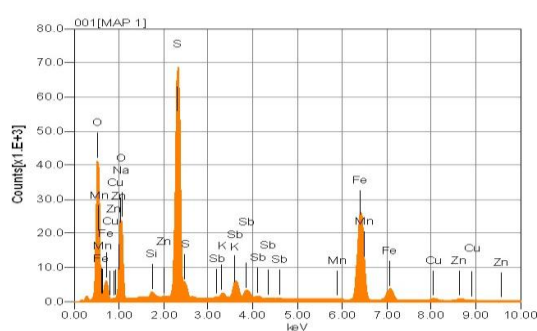
Рис. 1. Содержание O, Na, Si, S, K, Mn, Fe, Cu, Zn, Sb в сурьмяном кеке КСК изображены ярким цветом



Acquisition Condition
 Instrument : 8230
 Volt : 25.00 kV
 Current : 4.00 nA
 Process Time : T3
 Live time : 442.23 sec.
 Real Time : 521.02 sec.
 DeadTime : 15.00 %
 Count Rate : 5925.00 CPS
 Mag. : X 250

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	40.29	60.69	0.64	7667921	0.0000000	K
Na	14.26	14.95	0.62	5335567	0.0000000	K
S	18.93	14.23	0.26	217992130	0.0000000	K
Fe	20.92	9.03	0.75	124831560	0.0000000	K
Sb	5.60	1.11	1.11	3266409	0.0000000	L
Total	100.00	100.00				

Основные элементы в сурьмяном кеке КСКВ массовых и мольных долях (а)



Acquisition Condition
 Instrument : 8230
 Volt : 25.00 kV
 Current : 4.00 nA
 Process Time : T3
 Live time : 442.23 sec.
 Real Time : 521.02 sec.
 DeadTime : 15.00 %
 Count Rate : 5925.00 CPS
 Mag. : X 250

Elements	ms%	mol%	Sigma	Net	K ratio	Line
O	38.93	59.66	0.62	7638889	0.0000000	K
Na	13.86	14.78	0.60	5335774	0.0000000	K
Si*	0.33	0.29	0.32	346134	0.0000000	K
S	18.28	13.98	0.25	217992030	0.0000000	K
K*	0.36	0.23	0.35	410896	0.0000000	K
Mn*	1.55	0.69	0.71	1053738	0.0000000	K
Fe	19.98	8.77	0.71	125045550	0.0000000	K
Cu*	0.74	0.28	1.35	293494	0.0000000	K
Zn*	0.70	0.26	1.64	239359	0.0000000	K
Sb	5.26	1.06	1.07	3207220	0.0000000	L
Total	100.00	100.00				

Рис. 2. Основные элементы и примеси в сурьмяном кеке КСК в массовых и мольных долях (б)

Из полученных выше данных видно, что массовое количество серы, железа и натрия в сурьмяном кеке КСК значительное по сравнению с остальными химическими элементами (табл. 1 и 2), а содержание сурьмы в кеке составляет в пределах 4,5 %.

С целью установления фазового состава сурьмяного кека КСК проведен полуколичественный рентгенофазовый анализ (рис. 3, табл. 3). Отмечено, что в сурьмяном кеке сурьма встречается в виде антимоната кальция $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ и гидроксооксида сурьмы $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$.

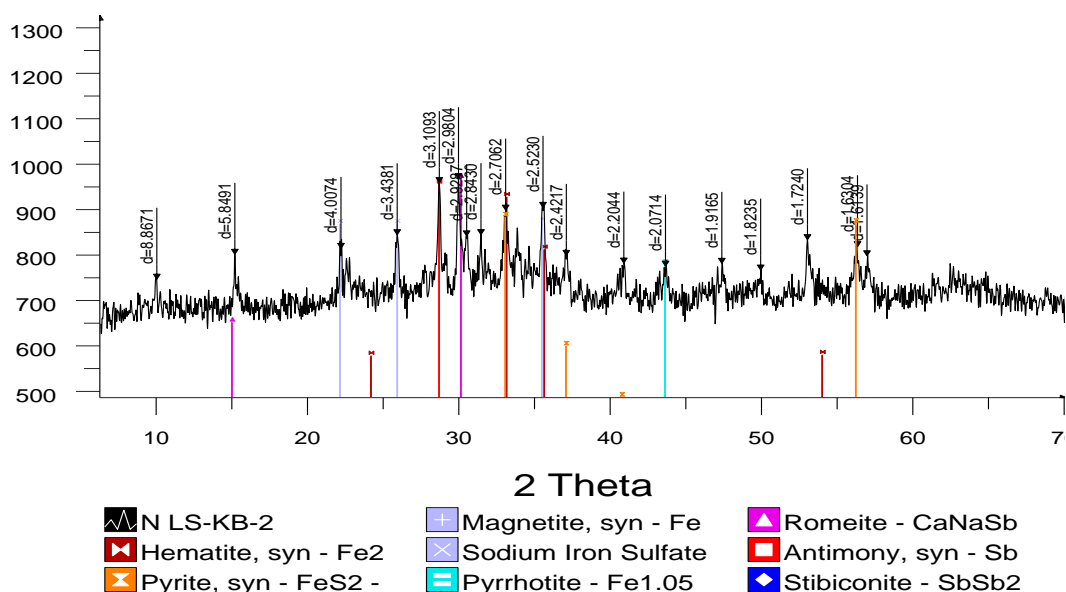


Рис.3. Дифрактограмма сурьмяного кека (КСК).

Таблица 3 - Фазовый состав сурьмяного кека КСК

Названия компонента	Формула	Содержание, %
гематит - кристоболит	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2$	25,5
пирит	FeS_2	21,2
магнетит	Fe_3O_4	12,4
гексанатрий-тетрасульфат железа (II)	$\text{Na}_6\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$	12,1
пирротин	$\text{Fe}_{1.05}\text{S}_{0.95}$	11
антимонат кальция	$\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	8,2
гидроксооксид сурьмы	$\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$	5,4
алюминат натрия	NaAlO_2	2.65
периклаз	MgO	0.13
известь	CaO	1.67
Итого:		100

Составлена физико-химическая модель сурьмяного кека КСК с учетом фазовых и элементных составов кека (%): $((\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 - 25,5) + (\text{FeS}_2 - 21,2) + (\text{Fe}_3\text{O}_4 - 12,4) + (\text{Na}_6\text{FeS}_4\text{O}_{16} - 12,1) + (\text{Fe}_{1.05}\text{S}_{0.95} - 11) + \text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 8,2) + (\text{SbSb}_2\text{O}_6\text{OH} - 5,4) + (\text{NaAlO}_2 - 2,65) + (\text{MgO} - 0,13) + (\text{CaO} - 1,67) + (\text{O}_2 - 100)$; элементный состав, моль/кг: Fe - 3,596, O - 38,417, Si - 0,579, S - 2,769, Na - 0,886, Ca - 0,246, Sb - 0,364, H - 0,154, Al - 0,161, Mg - 0,016// и изучены процессы деструкции твердой фазы в окислительной среде (1) при максимуме энтропии. Параметры расчетного эксперимента изменялись в пределах от 298 до 3098 К, давление составило 0,1 МПа (табл. 4).

Таблица 4 - Физико-химические и термодинамические параметры системы: сурьмяной кек - кислород (1) при P=0,1 МПа, z = 0,48 - 0,19

T, К	$V \cdot 10^2$, м ³ /кг	ΔS , кДж/(кг·К)	ΔI , кДж/кг	ΔU , кДж/кг	$C_p \cdot 10^4$, кДж/(кг·К)	$\mu \cdot 10^5$, Па·с	$Lt \cdot 10^5$, Вт/(м·К)	$Pr \cdot 10^3$
298	31,89	3,10	-4158,3	-4158,2	7468,7	1,82	2298,2	654,4
398	42,60	3,33	-4079,5	-4090,2	8246,7	2,30	3013,7	668,6
498	53,32	3,52	-3993,6	-4015,0	8843,7	2,72	3698,9	676,0
598	64,22	3,70	-3893,8	-3926,0	9337,2	3,11	4354,4	679,7
698	75,16	3,86	-3794,6	-3837,7	9731,4	3,46	4983,7	682,1
798	86,13	3,99	-3689,8	-3743,8	10115,2	3,80	5590,0	684,2
898	97,76	4,14	-3564,8	-3630,1	10470,8	4,13	6181,7	685,8
998	110,65	4,31	-3411,8	-3489,4	10088,0	4,47	6767,6	686,7
1098	125,03	4,47	-3244,8	-3335,8	10178,9	4,81	7343,8	687,3
1198	138,21	4,59	-3097,3	-3201,1	10185,4	5,12	7889,0	687,8
1298	151,25	4,70	-2964,2	-3080,7	10265,4	5,44	8403,7	685,8
1398	165,31	4,82	-2809,1	-2939,1	10245,9	5,89	8902,1	670,1
1498	181,99	4,96	-2608,2	-2754,0	10187,4	6,15	9320,0	670,5
1598	194,36	5,02	-2502,8	-2660,9	10241,5	6,42	9784,8	670,8
1698	210,24	5,13	-2326,8	-2500,1	10271,5	6,67	10197,7	671,1
1798	227,46	5,27	-2074,6	-2264,4	10216,3	6,93	10660,4	671,9
1898	245,99	5,49	-1678,9	-1886,3	10692,8	7,16	11030,0	672,7
1998	260,30	5,56	-1541,6	-1763,1	10733,8	7,40	11446,5	674,2
2098	276,49	5,64	-1368,3	-1605,5	10731,0	7,64	11761,7	677,8
2198	294,17	5,73	-1174,4	-1428,6	10731,2	7,86	12088,9	681,5
2298	312,54	5,82	-986,1	-1258,1	10692,6	8,04	12413,3	682,5
2398	333,11	5,91	-765,5	-1057,2	10633,1	8,20	12707,3	683,1
2498	348,73	5,97	-617,5	-924,6	10665,9	8,42	13118,5	682,6
2598	366,57	6,04	-430,8	-755,3	10687,0	8,62	13495,7	682,1
2698	393,34	6,17	-94,6	-444,5	10654,9	8,75	13734,1	681,9
2798	437,00	6,42	604,2	213,8	10543,9	8,92	14062,1	681,2
2898	464,84	6,55	948,3	531,3	10538,8	9,13	14397,6	679,4
2998	502,53	6,71	1449,3	996,8	10492,2	9,34	14645,9	676,3
3098	562,85	6,99	2302,1	1793,4	10332,6	9,52	14669,9	670,3

Из табл. 4 видно, что удельный объем (V), энтропия (S), динамическая вязкость (μ), теплопроводность (Lt) с увеличением температуры растет; значения энтальпии (ΔI) и внутренней энергии (ΔU) в пределах изменения температуры от 298 до 2698 К отрицательные, соответственно, протекание и направление процессов в изученных выше системах подтверждены значениями энтальпии ($\Delta H < 0$) и внутренней энергии ($\Delta U < 0$) системы. Начиная, с 2698 К указанные выше термодинамические параметры имеют положительное значение и показывают об уменьшении массовой доли конденсированных веществ ($z = 0,48-0,19$) в газовой фазе. Безразмерное критериальное число Прандтля (отношение кинематической вязкости к коэффициенту диффузии) изменяется от 0,65 до 0,69, что и соответствует теоретическим его значениям в газовой фазе, где $Pr < 1$, и тем самым

подтверждает о правильности составленной модели сурьмяного кека КСК и полученных на ее основе расчетных данных (см. в приложении диссертации).

Установлено, что основные компоненты сурьмяного кека КСК: гематит, кристоболит, пирит, магнетит, гексанатрий - тетрасульфат железа, пирротин, антимонат кальция, гидроксооксид сурьмы, алюминат натрия, периклаз и известь в окислительной среде при высоких температурах разлагаются на низкомолекулярные компоненты, атомарные и ионные частицы (табл. 5).

Таблица 5 - Сурьмусодержащие компоненты и частицы (моль/кг): система сурьмяной кек - кислород при P=0,1 МПа, T=298-2698 К, $\Delta H < 0$, $\Delta U < 0$

C, моль/кг	298 К	598 К	1048 К	1648 К	2048 К	2348 К	2698 К
Sb	-	-	-	0,375e-6	0,00101	0,01014	0,03102
Sb ₂	-	-	-	0,57e-10	0,517e-5	0,491e-4	0,5559e-4
Sb ₃	-	-	-	-	0,105e-8	0,196e-7	0,1579e-7
Sb ₄	0,1097e-11 (2098К) - 0,1043e-11 (2648К)						
Sb ⁻	-	-	-	-	0,278e-9	0,477e-7	0,5615e-6
SbO ₂ ⁻	-	-	-	0,645e-9	0,238e-5	0,197e-4	0,1533e-4
SbO	-	-	0,14e-11	0,629e-3	0,13528	0,35202	0,3219
SbH	-	-	-	0,554e-8	0,811e-4	0,00173	0,01109
SbS	-	-	-	-	0,138e-7	0,715e-6	0,9303e-5
SbO ₂	-	-	-	0,507e-6	0,999e-4	0,243e-3	0,2058e-3
Sb ₄ O ₆	-	-	0,323e-7	0,09093	0,05697	0,247e-4	0,6146e-9
Sb ₂ O ₄ (к)	0,18217 (1098К) - 0,0364 (1348К)						
Sb ₂ O ₅ (к)	0,18217	0,18217	0,18217	-	-	-	-

Отмечено, что при разложении сурьмяного кека КСК образуются низкомолекулярные компоненты, радикалы, ионные частицы (см. диссертации) и конденсированные фазы типа SiO₂ (к), Al₂O₃ (к), Fe₃O₄ (к), MgSiO₃ (к), CaSiO₃ (к), Na₂Si₂O₅ (к), Sb₂O₄ (к), Sb₂O₅ (к). На основании полученных данных построена графическая концентрационная зависимость основных сурьмусодержащих соединений (моль/кг), в том числе оксидов сурьмы от температуры окислительной деструкции кека (рис. 4). 298 - 1048 К, Sb₂O₅ (к) = 0,18217; 1248 К, Sb₂O₄ (к) = 0,17934; 1448 - 2148 К, Sb₄O₆ = 0,09108-0,09093-0,07944-0,01773; 2148 - 2948 К, SbO = 0,28925-0,35202-0,33822-0,33334-0,28473-0,27603-0,35202; 2348 - 2998 К, Sb = 0,01014-0,02005-0,0233-0,05613-0,06236; 2948-2998 К, SbH = 0,02317-0,02564.

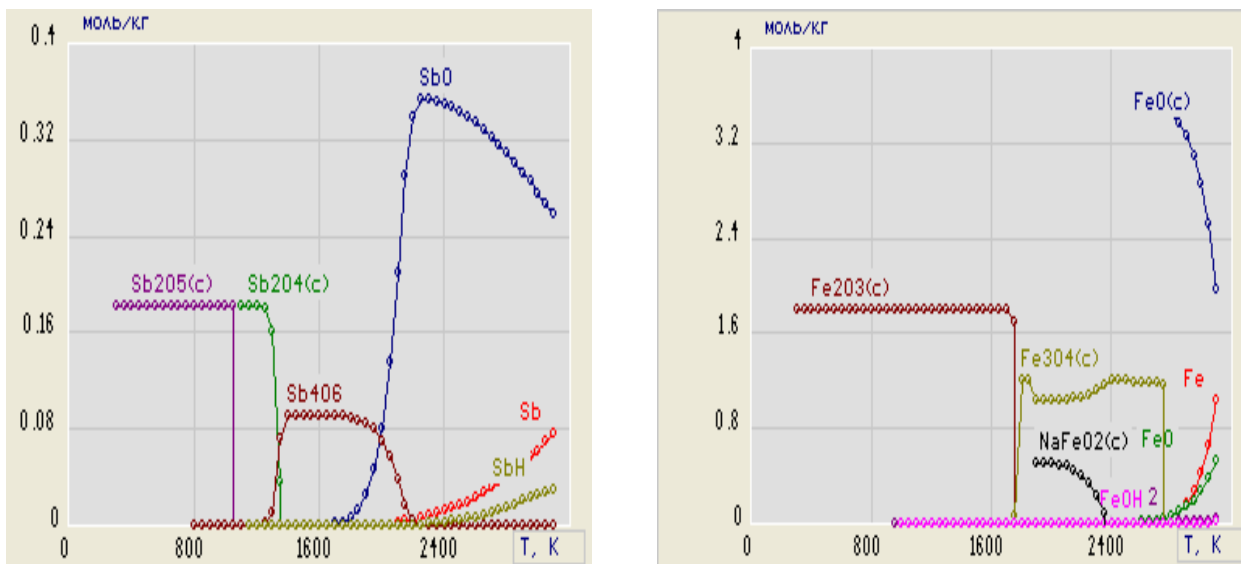


Рис.4. Зависимость концентрации сурьму и железосодержащих компонентов и частиц в газовой фазе от температуры деструкции кека

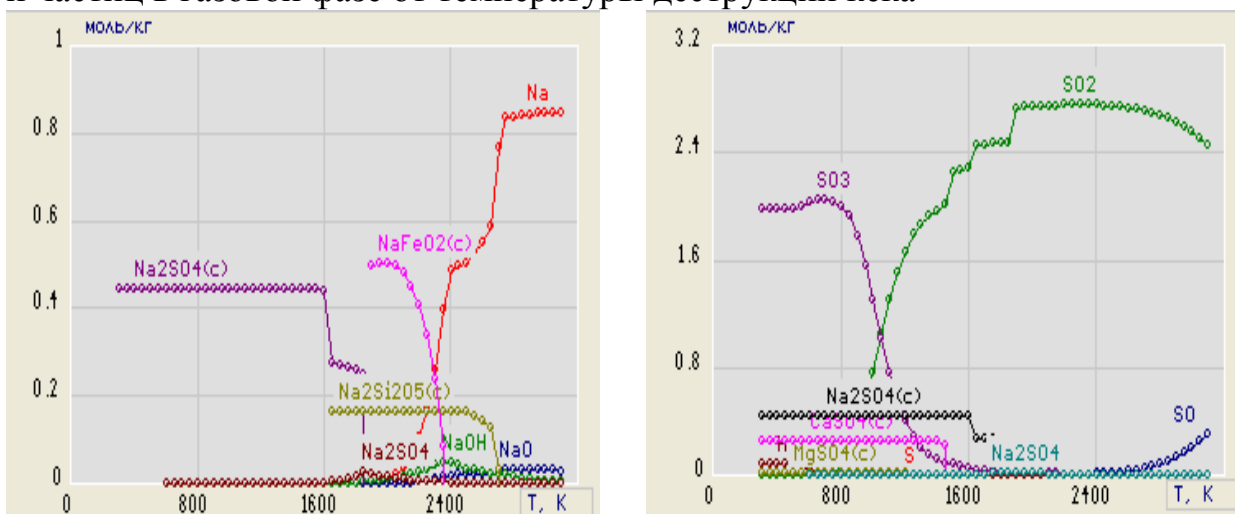


Рис. 5. Зависимость концентрации натрия и серосодержащих компонентов и частиц в газовой фазе от температуры деструкции кека.

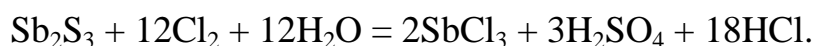
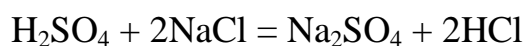
Из рис. 4 видно, что из оксидов сурьмы (Sb_2O_5 (к), Sb_2O_4 (к), Sb_4O_6 , SbO) содержание SbO значительное и в пределах изменения температуры от 2148 до 2948 К составляет 0,289 - 0,352 моль на 1 кг газовой фазы. Отмечено, что массовое количество серы, железа и натрия в сурьмяном кеке значительное, что и свидетельствуют графические концентрационные зависимости Sb , Fe , Na и S - содержащих соединений (моль/кг) от температуры, приведенные на (рис. 4 и 5).

Таким образом, ступенчатое плавление твердой фазы показало потенциальную возможность получения Sb_2O_5 (к), Sb_2O_4 (с), Sb_4O_6 , SbO , SbS а также металлической сурьмы (Sb) и гидроксида сурьмы (SbH) из сурьмяного кека.

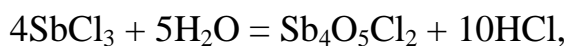
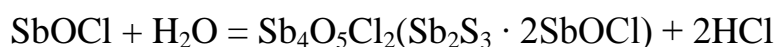
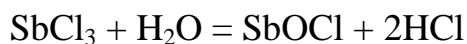
С целью перевода сульфидной фазы сурьмяного кека в раствор осуществлено физико-химическое моделирование процесса окисления кека при минимуме энергии Гиббса. Рассмотрены системы: кек - хлорид железа (III) - соляная кислота (2); кек - диоксид марганца (IV) - серная кислота - хлорид натрия (3) и рассчитаны равновесные составы водного раствора, найдены концентрации заряженных частиц (катионы и анионы) и молекул, образующихся в растворе. Отмечено, что компоненты приведенных систем распределяются в газовых и жидких средах в зависимости от их растворимости, а также от изменения равновесной и рабочей концентрации в отдельных фазах (т, г). В твердой фазе (2) обнаружены: FeCl_2 , FeCl_3 , As_2S_3 , S , SbOCl , SiO_2 . Установлено, что соединения сурьмы (сернистые типа: SbS , Sb_2S_3) из кека переходят в хлороксид сурьмы (**SbOCl**) с последующим образованием триоксида сурьмы (Sb_2O_3 , см. реакции):



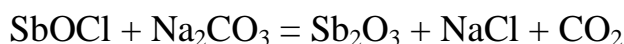
Процессы растворения Sb_2S_3 в сурьмяном кеке протекают по реакции [Соложенкин П.А.):



Выщелачивание сурьмяного кека в среде $\text{MnO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ позволило перевести сульфид сурьмы, сначала в SbCl_3 , а затем в оксиды сурьмы (III и V). Гидролиз хлорида сурьмы (III), протекающий поэтапно, представлены реакциями:



а оксид сурьмы (III) получен на основе взаимодействия хлороксида сурьмы с гидроксидом аммония или карбонатом натрия:



окисление оксида сурьмы (III) по реакции: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_5$.

Концентрационное распределение сурьмосодержащих компонентов в растворе при различных температурных режимах (288 - 358 К) позволило установить значение рН, окислительно - восстановительный потенциал (Eh) и ионную силу (I) раствора ($P=10^5$ Па): (2) сурьмяной кек - $FeCl_3 - HCl$ 288 К, рН = 6,76, Eh = 0,58 В; 298 К, рН = 6,40, Eh = 0,58 В; 318 К, рН = 4,93, Eh = 0,60 В; 333 К, рН = 3,94, Eh = 0,62 В; 358 К, рН = 2,67, Eh = 0,65 В, ионная сила равна 10. Водородный показатель раствора в системе (2) изменяется от 6,76 - 2,67, т.е. среда реакции кислая, соответственно в растворе в виде осадка обнаружен хлороксид сурьмы ($SbOCl$). Далее, $SbOCl$ в щелочной среде гидроксида аммония (или карбоната натрия) переведен в триоксид сурьмы (Sb_2O_3). Установлена оптимальная температура выщелачивания (Т = 358 К) сурьмяного кека в среде хлорид железа (III) - соляная кислота, где рН = 2,67 и Eh = 0,65 В, т.е. среда окислительная (Eh>0).

Изучение системы (3) кек - диоксид марганец (IV) - серная кислота - хлорид натрия осуществлено в пределах изменения температуры от 288 К до 358 К, давлении $P = 10^5$ Па. Результаты исследований позволили рассчитать равновесный состав, рН, Eh, ионную силу (I) раствора и установить концентрационное распределение компонентов и заряженных ионов, в том числе хлорсодержащих частиц ($CaCl^+$, $FeCl^+$, $FeCl^{+2}$, $MgCl^+$, $MnCl^+$, Cl^-) в отдельных фазах (ж, г, тв). Оптимальный водородный показатель (рН) равен 1,96, т.е. среда кислая, что и способствует выщелачиванию сурьмы из сурьмяного кека в виде хлороксида сурьмы с последующим переводом последнего в оксиды: Sb_2O_3 и Sb_2O_5 . Установлено значение рН раствора (3) ($P = 10^5$ Па): 288 К, рН = 2,05, Eh = 1,14 В; 298 К, рН = 1,96, Eh = 1,15 В; 318 К, рН = 2,02, Eh = 1,13 В; 338 К, рН = 2,14, Eh = 1,12 В; 358 К, рН = 2,3, Eh = 1,1 В, где рН раствора изменяется от 1,96 до 2,3, ионная сила равна 10.

Отмечено, что при использовании хлоридных солей ($FeCl_3$, $NaCl$) в качестве хлорирующих агентов соединений сурьмы, токсичный фосген и сероводород не образуются; в твердой фазе выделяется элементарная сера, что не маловажно при минимизации техногенных нагрузок загрязняющих веществ на окружающую природную среду.

Таким образом, адекватность предложенной физико-химической модели сурьмяного кека КСК и изучение процесса его деструкции установлена на основе анализа результатов расчетных и экспериментальных исследований, полученных в многокомпонентных гетерогенных системах (1 - 3), а также составлением массового баланса, входящих элементов в систему и баланса отдельных фаз.

Принципиальная технологическая схема двухстадийной плавки сурьмяного кека КСК и получение оксида сурьмы (III) из кека

Установлено, что при деструкции сурьмяного кека КСК конденсированные оксиды сурьмы образуются в пределах 1098 - 1248 К, с учетом этого положения в процессе получения оксида сурьмы из кека использована двухстадийная плавка (плавка/купелирование). Проба

сурьмяного кека (размер $/0,05-0,1/ 10^{-3}$ м, масса 0,5 кг) высушена в сушильном шкафу при 371-383 К и измельчена на зубчатой дробилке типа терминатор-100 (или ДСА 400). Далее, она направлена в шаровую мельницу ESSA, где размер частицы составил до $0,027 \cdot 10^{-3}$ м. Затем, измельченная проба подвергалась шихтованию (70% глет /PbO/ + 20% сода + 10% бура) в соотношениях кек:шихта = 1:3. Шихта смешивалась с мукой (1 - 3 г) и нитратом серебра (0,2 мл). Здесь, мука используется для стабилизации кислой среды (при щелочной среде используется бура, т.е. тетраборат натрия; оксид свинца (PbO) для получения свинцового сплава (веркблей), а нитрат серебра для поглощения благородных металлов из кека. Полученная шихта содержится в полиэтиленовом пакете и перемешивается до получения однородной смеси, после этого загружается в шамотовый тигель. Начинается первичная плавка шихтовой смеси в печи, где температура составила в пределах 1328 - 1473 К (45 - 50 мин.). На начальном этапе плавки (30 мин) при температуре 1203 - 1303 К происходит плавление пробы с образованием расплава свинца и выделением газообразных продуктов. В течение 20 мин капли жидкого расплава свинца полностью покрывают сурьмяной кек. По истечении 50 минут многокомпонентный расплав разливают в чугунные изложницы и последний остывает на воздухе (10 - 15 минут). В первичной плавке многие металлы и их примеси, в том числе драгоценные, поглощаются с свинцово - серебряным коллектором, и в результате образуется свинцовый сплав - веркблей, который покрывается кварцевым шлаком. С поверхности свинцового сплава (веркблей) молотком отбивается кварцевый шлак. На втором этапе плавления (купелирование) печь разогревается до температуры 1253 К. При этом веркблей предварительно нагревают (1173 К) в течение 10 - 15 мин с целью осуществления реакции $2PbO \rightarrow 2Pb + O_2$ (температура плавления свинца 600 К, т.е. 327 °С). В процессе купелирования белая мелкопористая поверхность тигля пожелтеет за счет сорбции на ней отдельных щелочных, щелочно-земельных и других металлов, в том числе свинца (при ниже 800 К). На дне тигля остается сурьмяной сплав (королек) с металлическими примесями (Ag), которые плавятся выше 800 К (t пл. сурьмы равна 904 К, т.е. 631 °С). Серебрянно - сурьмяной королек ярко бликует при удалении с его поверхности последних частиц свинца, что и означает об окончании процесса купелирования свинцового сплава. Далее королек охлаждается и подвергается спектральному анализу. На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема двухстадийной плавки сурьмяного кека и выщелачивание сульфидной сурьмы в окислительной среде с целью получения оксида сурьмы (III) (рис. 6).

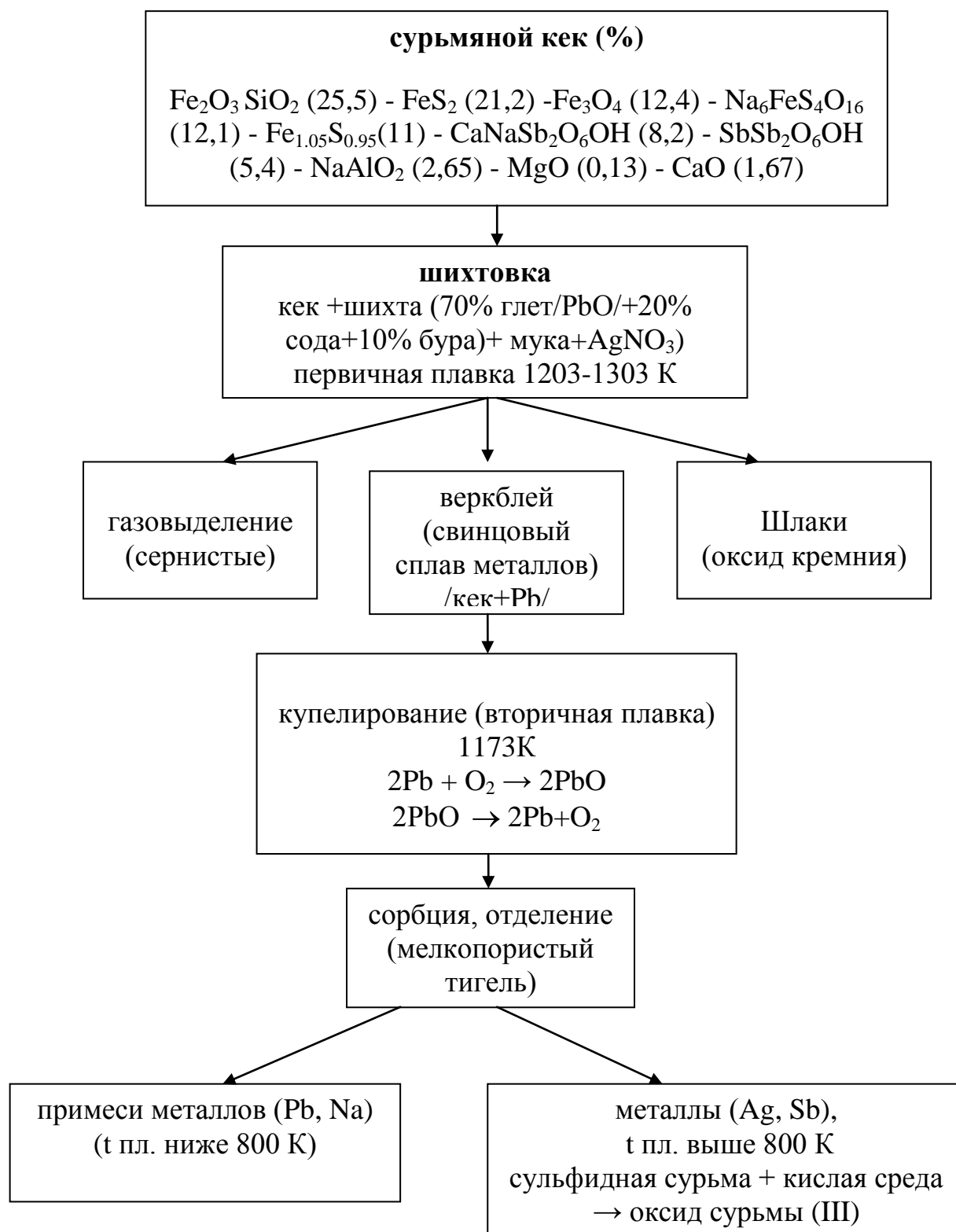


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема двухстадийной плавки сурьмяного кек и получение оксида сурьмы (III) из кек

ВЫВОДЫ

1. Установлены элементные и фазовые составы сурьмяного кека КСК. Отмечено, что в сурьмяном кеке сурьма встречается в виде антимоноата кальция $\text{CaNaSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$ и гидроксооксида сурьмы $\text{SbSb}_2\text{O}_6(\text{OH})$. Суммарное содержание сурьмы в кеке составляет в пределах 4,5%.
2. Составлена физико-химическая модель сурьмяного кека КСК и изучены процессы деструкции кека в газо-жидкостной среде. Определены равновесные составы и найдено концентрационное распределение компонентов и частиц. Протекание и направление процесса деструкции сурьмяного кека подтверждены значениями энтальпии ($\Delta H < 0$) и внутренней энергии ($\Delta U < 0$) системы.
3. Установлено, что содержание серы, железа и натрия в сурьмяном кеке КСК значительное. При деструкции кека образуются низкомолекулярные компоненты, радикалы и ионные частицы, а также конденсированные фазы типа: Fe_3O_4 (к), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (к), SiO_2 (к), Al_2O_3 (к), Fe_3O_4 (к), MgSiO_3 (к), CaSiO_3 (к), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (к), Sb_2O_4 (к), Sb_2O_5 (к).
4. Установлено, что конденсированные соединения сурьмы на основе кека образуются при 1098-1248 К, соответственно, осуществлена двухстадийная плавка сурьмяного кека, выщелачивание сульфидной сурьмы в кислой среде и на их основе составлена принципиальная технологическая схема получения из кека оксида сурьмы (III).
5. В процессе выщелачивания кека с хлоридами металлов (FeCl_3 , NaCl) в среде соляной кислоты, а также диоксидом марганца (IV) в среде серной кислоты, сульфид сурьмы переходит в хлороксид сурьмы (SbOCl), элементарная сера выпадает в осадок и не образуется токсичный фосген и сероводород. При взаимодействии SbOCl с гидроксидом аммония (или карбонатом натрия) образуется оксид сурьмы (III).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Тунгучбекова Ж.Т.** Подбор окислителей для триоксида сурьмы [Текст] / К.Д. Дубанаева, Ж.Т. Тунгучбекова, М.У. Усубакунов и др. // Вестник КНУ им. Ж. Баласагына. - Бишкек, 2011. Спец. выпуск. - С. 44 - 47.
2. **Тунгучбекова Ж.Т.** Концентрационное распределение сурьмосодержащих 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.
3. **Тунгучбекова Ж.Т.** 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. ст.- Россия. Пенза, 2013. - С. 127 - 130.
4. **Тунгучбекова Ж.Т.** Сурьмосодержащие системы и их термодинамические характеристики [Текст]/Ж.Т.Тунгучбекова//Изв.вузов.-2013.-№3.-С.103 - 109.
5. **Тунгучбекова Ж.Т.** 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.

6. Тунгучбекова Ж.Т. Деструкция сурьмяного кека в окислительной среде [Текст] / Ж.Т. Тунгучбекова, Д.А. Самбаева, З.К. Маймеков // Вестник ТарГУ им. М. Х. Дулати «Природопользование и проблемы антропосферы». - 2014. - №2. - С. 92 - 100.

7. Тунгучбекова Ж.Т. Хлорирование сурьмяного кека в окислительной среде: $MnO_2-H_2SO_4-NaCl$ и получение оксида сурьмы (V) [Текст] / Д.А. Самбаева, Ж.Т. Тунгучбекова, З.К. Маймеков // Известие КГТУ им. И. Раззакова. - 2014. - №32 (1). - С. 375 - 379.

8. Тунгучбекова Ж.Т. Физико-химические выщелачивания сурьмяного кека в среде оксида марганца (IV), серной кислоты и хлорида натрия [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т. Тунгучбекова и др. // Известие КГТУ им. И. Раззакова - 2014. - №33 - С. 284 - 286.

9. Тунгучбекова Ж.Т. Физико-химическое моделирование системы: сульфид сурьмы-яблочная кислота-вода при минимуме энергии Гиббса [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т. Тунгучбекова // Известие КГТУ им. И. Раззакова - 2016. - №1(37). - С. 187 - 190.

10. Тунгучбекова Ж.Т. Физико-химическое моделирование системы: оксид сурьмы-молочная кислота-вода при минимуме энергии Гиббса [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т. Тунгучбекова // Известие КГТУ им. И. Раззакова - 2017. - №3(43). - С. 224 - 227.

11. Тунгучбекова Ж.Т. Выщелачивание отвального сурьмяного кека в окислительной среде с целью получения оксида сурьмы [Текст] / Ж.Т. Тунгучбекова, З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева и др. // Проблемы региональной экологии. - Россия, Москва, 2018. - №4 - С. 134 - 140.

12. Тунгучбекова Ж.Т. Деструкция сурьмяного кека и прогнозирование образования оксидов сурьмы в газовой фазе [Текст] / З.К. Маймеков, Д.А. Самбаева, Ж.Т. Тунгучбекова и др. // Изв. НАН КР. - 2018. - №5. - С. 47 - 56.

13. Тунгучбекова Ж.Т. Возможности переработки отвальных кеков, как сырья техногенного образования [Текст] / Ж.Т. Тунгучбекова, Д. А. Самбаева, З.К. Маймеков и др. // Проблемы региональной экологии. - Россия, Москва, 2018. - №5. - С.59-65.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ:

C - рабочая концентрация, $кг/м^3$; C^* - равновесная концентрация, $кг/м^3$;
 C_p' - удельная теплоемкость, $кДж/(кг \cdot K)$; I - энтальпия, $кДж/кг$; Lt - коэффициент теплопроводности, $Вт/(м \cdot K)$; MM_q - молярная масса газовой фазы, $г/моль$; Mu - коэффициент динамической вязкости, $Па \cdot с$; μ - число молей, $моль/кг$; Pr' - число Прандтля; Rq - газовая постоянная, $Дж/(кг \cdot K)$; S - энтропия, $кДж/(кг \cdot K)$; U - внутренняя энергия, $кДж/кг$; V - удельный объем, $м^3/кг$; z - массовая доля конденсированных фаз.

Тунгучбекова Жылдыз Тунгучбекованын

«Кычкыл чөйрөдө сурьма кек калдыгын ажыратуу процессин физика-химиялык моделдештирүү жана сурьманын кычкылын (III) алуу» деген темада 02.00.01 - органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты илимий даражасын алууга талаптанып жазылган диссертациясынын

КОРУТУНДУСУ

Негизги сөздөр: сурьма, кек, калдык, чөйрө, кычкылтек, ажыроо, концентрация, таралыш, физика-химиялык модел

Изилдөө объектиси: сурьма кек калдыгынын элементтик, фазалык курамы; газ-суюк фазаларда сурьманын кычкылдарынын таралышы, компоненттердин тең салмактуулук жана жумушчу концентрациялары, химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык мүнөздөмөлөрү.

Иштин максаты: Сурьма кек калдыгын (КСК) газ-суюктук чөйрөдө ажыратуу процессинин физика-химиялык негизин түзүү жана кектин негизинде сурьманын кычкылын (III) алуу.

Изилдөөнүн ыкмалары жана жабдуулар: атомдук-абсорбциялык, рентген-фазалык, растрдык-электрондук микроскопия, рентген-спектралдык микроанализдер; химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык ыкмалар; гетерогендик системаны энтропиянын максималдык жана Гиббстин энергиясынын минималдык маанилеринде моделдөө ыкмалары. Аппараттар: спектрометрлер: AAnalyst 800, ICP OES Optima 7000; аппарат D8 Advance, электрондук-зондук микроанализатор JXA - 8230.

Алынган жыйынтыктар жана алардын жаңылыктары. Сурьма кек калдыгынын фазалык жана элементтик курамы, физика-химиялык модели, компоненттердин тең салмактуулук курамы жана концентрациялары биринчи жолу аныкталды. Сурьманы кармаган компоненттер жана бөлүкчөлөрдүн концентрациялык таралышы температуранын кеңири маанисинде жана алгачкы заттардын ар кыл өлчөмдөрүндө табылды; сурьманын кычкылдары газ фазасында: $Sb_2O_5(k)$, $Sb_2O_4(k)$, Sb_4O_6 , SbO тибинде болушу, мындан сырткары металлдык сурьма (Sb) жана сурьманын гидриди (SbH) орун алары белгиленди; конденсирленген заттардын физика-химиялык жана термодинамикалык параметрлери эсептелди; металлдардын хлориддери ($FeCl_3$, $NaCl$) менен туз кислотасынын, ал эми марганецтин кош кычкылынын (IV) күкүрт кислотасы жана хлорид натрийдин чөйрөсүндө, сурьманын кек калдыгындагы сурьманын сульфидинин сурьманын хлор кычкылына ($SbOCl$) айланышы жана анын негизинде сурьманын кычкылынын (III) алынышы белгиленди. Сурьманын кек калдыгын балкытып эритип куймага өткөрүү, сурьманын кычкылын баскычтык бөлүүнүн жана алуунун принципалдык технологиялык схемасы иштелип чыкты.

Колдонуу сунуштары. Сурьманын кек калдыгынын химиялык, физика-химиялык, термодинамикалык, спектралдык параметрлери органикалык эмес химия жана органикалык эмес заттардын технология курстарын окууда адистик материал катары сунушталат.

Колдонуу чөйрөсү. Принципиалдык технологиялык схема кек калдыгынан сурьманын кычкылын алууда колдонулушу ыктымал.

РЕЗЮМЕ

диссертации Тунгучбековой Жылдыз Тунгучбековны на тему: «Физико-химическое моделирование процесса деструкции сурьмяного кека в окислительной среде и получение оксида сурьмы (III)» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Ключевые слова: сурьма, кек, отход, среда, кислород, деструкция, концентрация, распределение, физико-химическая модель.

Объект исследования: фазовые и элементные составы сурьмяного кека; концентрационное распределение оксидов сурьмы в газо-жидкостной среде; равновесные и рабочие концентрации компонентов; химические, физико-химические, термодинамические характеристики систем.

Цель работы. Разработка физико-химических основ деструкции отвального сурьмяного кека КСК в газо-жидкостной среде и получение из кека оксида сурьмы (III).

Методы исследования и аппаратура: атомно-абсорбционные, рентгенофазовые, растровая - электронная микроскопия, рентгеноспектральные микроанализы; химические, физико-химические, термодинамические методы расчета гетерогенной системы и ее моделирование при максимальных значениях энтропии и минимальных значениях энергии Гиббса. Аппаратура: спектрометры AAnalyst 800, ICP OES Optima 7000; аппарат D8 Advance, электронно-зондовый микроанализатор JXA - 8230.

Полученные результаты и их новизна. Установлены элементные, фазовые составы сурьмяного кека КСК и на их основе составлена его физико-химическая модель. Впервые определены концентрационные распределения сурьмосодержащих компонентов и частиц в фазах при широких интервалах изменения температуры и соотношениях исходных веществ. Отмечено, что в газовой фазе содержатся оксиды сурьмы в виде: $Sb_2O_5(k)$, $Sb_2O_4(k)$, Sb_4O_6 , SbO , а также встречаются металлическая сурьма (Sb) и гидрид сурьмы (SbH). Рассчитаны физико-химические и термодинамические параметры конденсированных фаз. Выщелачивание сурьмяного кека с хлоридами металлов ($FeCl_3$, $NaCl$) в среде соляной кислоты, а также диоксидом марганца (IV) в среде серной кислоты и хлорида натрия позволило перевести сульфид сурьмы в хлороксид сурьмы ($SbOCl$) с последующим получением оксида сурьмы (III). Осуществлена двухстадийная плавка сурьмяного кека КСК и составлена принципиальная технологическая схема получения оксида сурьмы (III).

Рекомендации по использованию. Химические, физико-химические, термодинамические, спектральные параметры сурьмяного кека полезны в специальных курсах в неорганической химии и технологии неорганических веществ.

Область применения. Принципиальная технологическая схема деструкции сурьмяного кека в окислительной среде может быть использована при получении оксида сурьмы (III) из отвальных кеков.

RESUME

of the dissertation of Tunguchbekova Zhyldyz Tunguchbekovna on the theme "Physico-chemical modeling of the process of destruction of antimony cake in oxidizing environment and production of antimony (III) oxide" presented for candidate of chemical science degree on specialty 02.00.01 - inorganic chemistry

Keywords: antimony, cake, waste, environment, oxygen, destruction, concentration, distribution, physico-chemical model.

Object of research: phase and elemental composition of antimony cake; concentration distribution of antimony oxides in the gas phase; equilibrium and working concentrations of components with different component ratios and temperature regime parameters; chemical, physicochemical, thermodynamic characteristics and changes in the properties of the system.

The purpose of the work development of physico-chemical bases of destruction of dump KSK antimony cake in a gas-liquid medium and production of antimony (III) oxide from a cake.

Research methods and equipment: atomic absorption, X-ray phase, energy - dispersive spectral analyzes; chemical, physic - chemical, thermodynamic methods for calculating a heterogeneous system and modeling it at maximum values of entropy and minimum values of Gibbs energy. Equipment: atomic Absorption Spectrometer AAnalyst 800, optical emission spectrometers inductively coupled plasma ICP OES Optima 7000, apparatusD8 Advance, electron-probe mikroanalizatorJXA-8230.

Obtained results and their novelty: The equilibrium compositions and concentrations of the components in the antimony cake are determined for the first time and the elemental composition of the cake is established on their basis. The concentration distributions of the antimony-containing components and particles in the phases are established for wide ranges of temperature variation and the ratio of the initial substances; It was noted that in the gas phase antimony oxides are contained in the form: Sb_2O_5 (c), Sb_2O_4 (c), Sb_4O_6 , SbO , and also metal antimony (Sb) and antimony hydride (SbH). Physicochemical and thermodynamic parameters of the condensed phases are calculated. Leaching of antimony cake with metal chlorides ($FeCl_3$, $NaCl$) in a hydrochloric acid medium, as well as manganese dioxide (IV) in a medium of sulfuric acid and sodium chloride, allowed the transfer of antimony sulfide to antimony chloride ($SbOCl$), followed by the production of antimony (III) oxide. Two stages melting of antimony cake is carried out and a basic process scheme for the production of antimony oxide is made.

Recommendations of use. The physico - chemical and thermodynamic parameters of antimony cake are useful in special courses in inorganic chemistry and technology of inorganic substances.

Field of application: The principal technological scheme for the destruction of antimony cake in an oxidizing environment can be used in the preparation of antimony (III) oxide from dump cakes.