

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ
СИСТЕМЫ: ЯБЛОЧНАЯ КИСЛОТА-СУЛЬФИД СУРЬМЫ -ВОДА ПРИ
ШИРОКИХ СПЕКТРАХ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Шабданова Э.А.¹, Тунгучбекова Ж.Т.², Самбаева Д.А.¹, Маймеков З.К.²

¹ИГД и ГТ, ²КТУ «Манас», Бишкек, Кыргызстан, z.maymekov@mail.ru

Аннотация: Определены равновесные концентрации компонентов системы: яблочная кислота - сульфид сурьмы - вода при широких спектрах изменения температуры и найдено распределение сурьмы содержащих частиц в газовой фазе.

Ключевые слова: триоксида сурьмы, оксисолт, выщелачивание, оксикарбоновая кислота.

DETERMINATION OF THE EQUILIBRIUM CONCENTRATION
OF SYSTEM COMPONENTS: MALIC ACID-ANTIMONY SULFIDE-WATER IN A
WIDE RANGE OF TEMPERATURE CHANGE

Shabdanova E.A.¹, Tunguchbekova T.², Sambaeva D.A.¹, Maymekov Z.K.²

¹Institute of mining and mining technologies, ²Kyrgyz-Turkish university of Manas

Abstract: In the paper determined the equilibrium concentrations of the system components: malic acid-antimony sulfide-water at wide ranges of temperature change and the distribution of antimony containing particles in the gas phase.

Key words: trioxide of antimony, oxysalt, leaching, hydroxycarboxylic acid.

Известно, что основным растворителем для триоксида сурьмы является минеральные кислоты, сульфиды щелочных металлов, растворы едкого калия (натрия), а из органических соединений применяют оксикислоты, поскольку отдельные из них, в частности виннокислые и лимоннокислые растворы сурьмы отличаются устойчивостью, не подвергаются гидролизу при нагревании, и особенно при разбавлении. Например, повышение концентрации винной кислоты увеличивает растворимость триоксида сурьмы. Отмечено, что растворимость триоксида сурьмы имеет прямую зависимость от константы диссоциации используемых кислот. Константы диссоциации кислот уменьшается в ряду: винная > лимонная > яблочная > гликолевая > молочная > янтарная. В этом же ряду кислот уменьшается и растворимость триоксида сурьмы [1, 2].

В связи с изложенным выше следует отметить, что при растворении оксидов и сульфидов сурьмы в растворах оксикислот устанавливается определенное равновесие между ними, тем самым меняется скорость растворения соединений. Соответственно, научное исследование с целью определения равновесных концентраций системы: окси кислота - оксид (сульфид) сурьмы - вода при широких спектрах изменения температуры и определение концентрационного распределения сурьмы содержащих частиц в газожидкостной фазе является первостепенной, поскольку полученные равновесные данные компонентов системы позволяют затем с учетом их рабочих концентраций рассчитать средне логарифмическую движущую силу процесса выщелачивания сурьмы, а на ее основе можно найти число и высоты единиц массопереноса в аппарате.

С учетом изложенных положений выше в настоящей работе были рассмотрены термодинамические и энергетические характеристики гетерогенной системы типа: $C_4H_6O_6-Sb_2S_3-H_2O$ (1:1:1), при $P=0,1$ МПа, $T=298-1000$ К, $\mu=33,77$ моль/кг, $MM_q=22,56$ г/моль, $R_q=369,23$ Дж/(кг·К), $z=0,29$ и найдены спектры концентрационного распределения отдельных компонентов в газовой фазе (рис.1 и табл.1-3). При этом методическую основу расчетных параметров составили модели, для которых предусматривается возможность образования газообразных веществ, электронейтральных и ионизированных компонентов.

Равновесные данные системы определены путем решения задачи о нахождении экстремума энтропии [3, 4]. В базу данных термодинамических свойств индивидуальных веществ включены информации о яблочной кислоте ($C_4H_6O_6$), сульфида сурьмы (Sb_2S_3) и воды (H_2O). Химический состав рассматриваемой системы включил элементы (%): Sb-1,96;

H- 50,33; C- 8,88; O-31,82; S-2,94 при P=0,1 МПа. Образование активных частиц в гетерогенных системах объясняется протеканием сложных сопряженных реакций, что и подтверждается значениями термодинамических параметров при $I < 0$, $U < 0$, а также изменением энергетических, тепловых и вязкостных свойств компонентов системы: V, S, I, U, C_p, μ , Lt' , Pr' (табл.1).

Изменение свойств системы: $C_4H_6O_6-Sb_2S_3-H_2O$ (1:1:1), при P=0,1 МПа, T=298-1000 K, $\mu=33,77$ моль/кг, $MMq=22,56$ г/моль, $Rq=369,23$ Дж/(кг·K), $z=0,29$

Таблица 1

T, K	$V \cdot 10^2, m^3/kg$	$S, kJ/(kg \cdot K)$	$I, kJ/kg$	$U, kJ/kg$	$C_p \cdot 10^4, kJ/(kg \cdot K)$	$\mu \cdot 10^5, Pa \cdot s$	$Lt' \cdot 10^5, Bt/(m \cdot K)$	$Pr' \cdot 10^3$
298	70,48	5,79	-7381,17	-7381,14	13747,5	1,07	2538,32	675,52
348	82,31	6,01	-7311,86	-7323,65	13923,8	1,29	3399,81	605,79
398	94,16	6,19	-7242,07	-7265,69	14016,5	1,51	5521,86	445,47
448	106,09	6,36	-7170,73	-7206,22	14621,7	1,72	10759,7	276,53
498	118,30	6,52	-7095,96	-7143,44	15214	1,92	22238,3	167,46
548	131,28	6,69	-7008,54	-7068,39	20391	2,11	44432,6	109,93
598	145,99	6,90	-6884,09	-6957,29	30308,5	2,31	75911,9	86,82
648	163,94	7,21	-6696,55	-6785,06	45397,5	2,52	104198	84,16
698	184,33	7,53	-6478,04	-6583,64	32388,6	2,73	121351	94,01
748	204,34	7,78	-6297,54	-6420,43	39657	2,92	137256	109,10
798	226,49	8,05	-6087,92	-6229,79	42857,7	3,1	117978	145,88
848	248,33	8,29	-5888,66	-6049,68	34871,5	3,28	55884,7	262,72
898	266,81	8,46	-5744,69	-5922,92	23751	3,44	12301,2	828,62
948	282,83	8,62	-5601,12	-5795	19274,4	3,59	12863,1	664,23
998	298,17	8,71	-5507,27	-5716,37	18540,1	3,75	13359	623,78

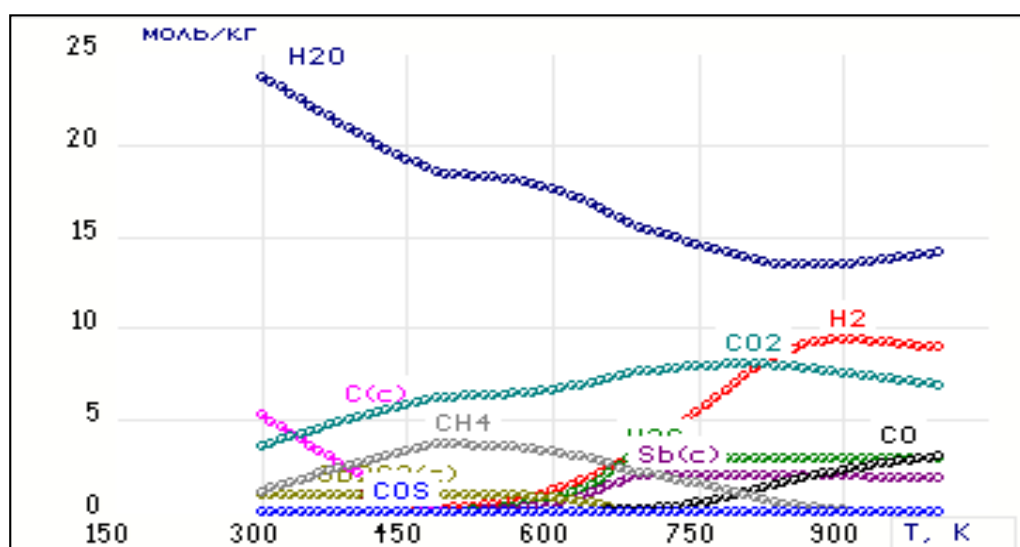


Рис.1. Равновесные составы и концентрации компонентов, образующихся в системе $C_4H_6O_6-Sb_2S_3-H_2O$ (1:1:1), при P=0,1 МПа

В табл.2 приведены равновесные составы, концентрации частиц и компонентов (H, H₂, OH, H₂O, S, S₂, S₃, S₄, SO, SO₂, S₂O, SH, H₂S, SOH, H₂SO, Sb(c), Sb, Sb₂, Sb₃, Sb₄, SbO, Sb₂O₃(c), Sb₄O₆, SbH, SbH₃, SbS, Sb₂S₃(c), C(c), CO, CO₂, CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, C₃H₈, CHO, CHO₂,

CH₂O, CH₂O₂, C₂H₄O₂, C₃H₆O, CS, CS₂, COS образующихся в системе C₄H₆O₆-Sb₂S₃-H₂O (1:1:1).

На рис.1 представлены только равновесные составы и концентрации основных компонентов, образующихся в системе C₄H₆O₆-Sb₂S₃-H₂O (1:1:1), при P=0,1 МПа.

Равновесные составы и концентрации компонентов (моль/кг), образующихся в системе:
C₄H₆O₆- Sb₂S₃-H₂O (1:1:1), при P=0,1 МПа, T=298-1000 К

Таблица 2

Состав	Температура, Т							
	298	398	498	598	698	798	898	998
H	1,93E-22	1,93E-22	1,35E-20	2,31E-16	2,4E-13	4,25E-11	2E-09	3,86E-08
H ₂	0,00021	0,015313	0,202797	1,14351	3,50662	7,43009	9,36587	8,94103
OH	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	4,38E-20	8,21E-17	2,47E-14	2,66E-12	1,32E-10
H ₂ O	23,7294	20,5967	18,3785	17,6018	15,3779	13,8398	13,5092	14,1121
S	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,76E-20	1,67E-16	5,99E-14	8,27E-12	5,25E-10
S ₂	1,93E-22	6,7E-20	3,63E-14	2,87E-10	1,01E-07	1,11E-06	1,46E-05	0,000179
S ₃	1,93E-22	1,93E-22	4,99E-20	4,75E-15	7,3E-12	8,95E-11	1,83E-09	4,06E-08
S ₄	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	3,96E-19	1,43E-15	1,24E-14	2,79E-13	8,5E-12
SO	1,93E-22	1,93E-22	3,25E-21	8,57E-17	9,95E-14	8,11E-12	5,37E-10	2,56E-08
SO ₂	1,93E-22	1,88E-18	1,24E-14	5,37E-12	3,42E-10	3,51E-09	7,08E-08	1,77E-06
S ₂ O	1,93E-22	1,93E-22	2,62E-20	6,03E-16	4,7E-13	1,05E-11	3,62E-10	1,3E-08
SH	1,93E-22	2,38E-20	6,46E-15	2,94E-11	8,59E-09	2,13E-07	3,09E-06	2,91E-05
H ₂ S	3,57E-05	0,000899	0,04642	0,674172	2,93472	2,92288	2,90961	2,89785
SOH	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,67E-19	2,54E-16	2,39E-14	1,48E-12	5,99E-11
H ₂ SO	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	5,27E-19	3,09E-16	1,35E-14	3,91E-13	7,83E-12
Sb(c)	1E-30	2,86E-30	0,030954	0,449881	1,96262	1,96171	1,93373	1,81029
Sb	1,93E-22	1,93E-22	2,92E-20	1,38E-15	3,12E-12	1,01E-09	8,79E-08	2,31E-06
Sb ₂	1,93E-22	7,45E-22	1,8E-15	2,2E-11	1,83E-08	2,75E-06	0,000128	0,001557
Sb ₃	1,93E-22	1,93E-22	2,16E-19	2,68E-14	1,14E-10	5,69E-08	6,64E-06	0,000128
Sb ₄	1,93E-22	7,47E-19	9,55E-13	5,31E-09	2,44E-06	0,000228	0,007145	0,037036
SbO	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	6,36E-20	2,8E-16	1,66E-13	3,53E-11	2,58E-09
Sb ₂ O ₃ (c)	1,06E-05	0,0003	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30
Sb ₄ O ₆	1,93E-22	1,67E-14	8,45E-15	4,37E-15	3,72E-15	6,28E-15	1,18E-13	2,66E-12
SbH	1,93E-22	1,93E-22	5,04E-17	9,62E-13	1,11E-09	2,18E-07	1,13E-05	0,000187
SbH ₃	1,93E-22	1,93E-22	2,99E-18	1,11E-14	3,08E-12	1,76E-10	2,38E-09	1,04E-08
SbS	1,93E-22	1,39E-21	2,67E-15	3,72E-11	2,59E-08	1,27E-06	3,67E-05	0,000507
Sb ₂ S ₃ (c)	0,981307	0,981016	0,965839	0,756375	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30
C(c)	5,22666	2,10235	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30	2,86E-30
CO	3,04E-10	2,34E-06	0,000486	0,014873	0,182141	1,0057	2,25388	3,01225
CO ₂	3,60153	5,16746	6,27674	6,65758	7,68161	8,03298	7,56758	6,88149
CH ₃	1,93E-22	1,93E-22	2,34E-18	7,73E-15	1,94E-12	7,85E-11	3,21E-10	3,78E-10
CH ₄	1,1155	2,67388	3,66645	3,27057	2,0707	0,883945	0,087973	0,004773
CHO	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	1,11E-18	1,75E-15	3,48E-13	1,06E-11	1,03E-10
CHO ₂	1,93E-22	1,93E-22	2,07E-21	7,12E-18	2,39E-15	1,66E-13	3,42E-12	3,31E-11
CH ₂ O	2,02E-21	1,23E-15	3,16E-12	4,78E-10	1,49E-08	1,47E-07	3,62E-07	4,26E-07
CS	1,93E-22	1,93E-22	1,93E-22	6,15E-19	4,89E-15	1,15E-12	4,46E-11	5,46E-10
CS ₂	1,93E-22	3,94E-18	1,03E-12	4,07E-09	8,57E-07	4,9E-06	1,53E-05	3,18E-05
COS	2,62E-11	2,47E-08	1,14E-05	0,00065	0,00923	0,021051	0,034237	0,04514

Распределение сурьмусодержащих частиц в газовой фазе
(моль/кг) в зависимости от температуры

Таблица 3

T	Sb(c)	Sb	Sb ₂	Sb ₃	Sb ₄	SbO	Sb ₂ O ₃ (c)	Sb ₄ O ₆	SbH	SbH ₃	SbS	Sb ₂ S ₃ (c)
298	E-30	,93E-22	1,93E-22	,93E-22	,93E-22	1,93E-22	1,06E-05	,93E-22	1,93E-22	,93E-22	1,93E-22	0,981307
348	,66E-25	,93E-22	1,93E-22	,93E-22	,93E-22	1,93E-22	7,64E-05	8,72E-18	1,93E-22	,93E-22	1,93E-22	0,981239
398	,86E-30	,93E-22	7,45E-22	,93E-22	7,47E-19	1,93E-22	0,0003	,67E-14	1,93E-22	,93E-22	1,39E-21	0,981016
448	,005027	,93E-22	3,31E-18	,93E-22	2,92E-15	1,93E-22	2,86E-30	,68E-14	7,25E-20	,19E-20	4,51E-18	0,978802
498	,030954	,92E-20	1,8E-15	,16E-19	,55E-13	1,93E-22	2,86E-30	8,45E-15	5,04E-17	,99E-18	2,67E-15	0,965839
548	,135442	,04E-17	3,06E-13	,3E-16	,06E-10	3,17E-22	2,86E-30	5,76E-15	1,09E-14	,71E-16	4,87E-13	0,913595
598	,449881	,38E-15	2,2E-11	,68E-14	,31E-09	6,36E-20	2,86E-30	4,37E-15	9,62E-13	,11E-14	3,72E-11	0,756375
648	,18286	,81E-14	8,24E-10	,42E-12	,45E-07	5,76E-18	2,86E-30	8,76E-15	4,29E-11	,38E-13	1,46E-09	0,389883
698	,96262	,12E-12	1,83E-08	,14E-10	2,44E-06	2,8E-16	2,86E-30	8,72E-15	1,11E-09	,08E-12	2,59E-08	2,86E-30
748	,96252	,8E-11	2,66E-07	,15E-09	2,76E-05	3,16E-15	2,86E-30	4,06E-15	1,87E-08	,81E-11	2E-07	2,86E-30
798	,96171	,01E-09	2,75E-06	,69E-08	0,000228	1,66E-13	2,86E-30	5,28E-15	2,18E-07	,76E-10	1,27E-06	2,86E-30
848	,95684	,09E-08	2,13E-05	,18E-07	0,001435	2,65E-12	2,86E-30	1,89E-14	1,82E-06	,63E-10	7,18E-06	2,86E-30
898	,93373	,79E-08	0,000128	,64E-06	0,007145	3,53E-11	2,86E-30	1,18E-13	1,13E-05	,38E-09	3,67E-05	2,86E-30
948	,8904	,98E-07	0,000488	,26E-05	0,01774	3,38E-10	2,86E-30	5,85E-13	5,01E-05	,3E-09	0,000147	2,86E-30
998	,81029	,31E-06	0,001557	0,000128	0,037036	2,58E-09	2,86E-30	2,66E-12	0,000187	,04E-08	0,000507	2,86E-30

Распределение сурьмусодержащих частиц Sb(c), Sb, Sb₂, Sb₃, Sb₄, SbO, Sb₂O₃(c), Sb₄O₆, SbH, SbH₃, SbS, Sb₂S₃(c) в газовой фазе (моль/кг) в зависимости от температуры приведено в табл.3, и видно, что конденсированные частицы /Sb(c), Sb₂O₃(c), Sb₂S₃(c)/ имеют место: от 1,18 до 1,81 моль/кг для Sb(c) при 648-998 К; Sb₂O₃(c) 0,0003 моль/кг при 398К; Sb₂S₃(c) от 0,98 до 0,39 моль/кг при 298-648К, т.е. здесь показаны оптимальные температурные режимы получения конденсированной фазы. Остальные частицы (Sb, Sb₂, Sb₃, Sb₄, SbO, Sb₄O₆, SbH, SbH₃, SbS) в газовой фазе встречаются в следовых количествах. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы при разработке технологии выщелачивания сурьмусодержащих компонентов из некондиционных руд и вторичного сырья, а также при подборе эффективной оксикарбоновой кислоты в качестве выщелачивающего агента.

Условные обозначения: С - рабочая концентрация, кг/м³; С* -равновесная концентрация, кг/м³; С° - начальная концентрация, кг/м³; С_р' - удельная теплоемкость (равновесная), кДж/(кг·К); I - полная энтальпия, кДж/кг; М_и - коэффициент динамической вязкости, Па·с; Pr' - число Прандтля (равновесное); S - энтропия, кДж/(кг·К); Т - температура, К; U - полная внутренняя энергия, кДж/кг; V - удельный объем, м³/кг;

Использованная литература

- 1.Усубакунов М.У. Исследование соединений сурьмы (III) соксикарбоновыми кислотами и разработка способов получения осадочистых сурьмы и ее соединений. – Фрунзе, 1981. – С. 28-31.
- 2.Шабданова Э.А., Тунгучбекова Ж.Ж. и др. Физико-химическое моделирование системы H₂C₄H₄O₆-Sb₂S₃-H₂O и определение спектра концентрационного распределения сурьмусодержащих компонентов в газовой фазе. – Бишкек, 2012. – №4. – С.121-125.
- 3.Термодинамические константы веществ / Под. Ред. В.П. Глушко, ВИНТИ АН СССР, 1966. – Вып.2. – 95с.
- 4.Синярев Г.Б., Ватолин Н.А. и др. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 123с.