

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ТОРМОЗА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ УСЛОВИЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭЭС

О.Н. Кузнецов, А.В. Панин, В.В. Чумаченко

*федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ»», Москва, Россия,
kuznetsov@mpei.ru, alexpan05@mail.ru, lordofxaos@mail.ru*

O.N. Kuznetsov, A.V. Panin, V.V. Chumachenko,

*National Research University «Moscow Power Engineering Institute», Moscow, Russia,
kuznetsov@mpei.ru, alexpan05@mail.ru, lordofxaos@mail.ru*

В статье рассматривается применение электромагнитного тормоза (ЭМТ) для улучшения условий устойчивости электроэнергетической системы (ЭЭС), содержащей распределённую генерацию с малоинерционными генерирующими агрегатами. Составлена математическая модель ЭЭС с ЭМТ для анализа устойчивости. Предложены законы управления ЭМТ. В численном эксперименте показано улучшение условий устойчивости ЭЭС с помощью ЭМТ.

The paper discusses Eddy Current Retarder (ECR) for power system with dispersed generation transient stability improvement. Transient stability analysis mathematical model was prepared. ECR control laws were shown. In numerical experiment power system transient stability improvement was shown.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития электроэнергетических систем (ЭЭС) стало актуальным применение генерирующих агрегатов (ГА) небольшой мощности от единиц до десятков мегаватт для электроснабжения промышленных предприятий и коммунально-бытовых потребителей. В немалом количестве случаев эти агрегаты работают параллельно с Единой энергосистемой. Применяемые ГА выполняются на базе газотурбинных установок (ГТУ), газопоршневых установок (ГПУ), дизельных установок (ДУ) и реке парогазовых установок (ПГУ), характеризуются небольшими значениями механических постоянных инерции, что обуславливает ограничение применения этих ГА с точки зрения обеспечения условий динамической устойчивости ЭЭС. Обеспечить условия устойчивости системы возможно путём коррекции баланса крутящего и электромагнитного момента на валу агрегата с помощью электромагнитного тормоза (ЭМТ).

МОДЕЛЬ ЭМТ

Конструктивно ЭМТ может быть выполнен с применением массивного ротора (диск, цилиндр) вращающийся в электромагнитном поле, создаваемом обмоткой возбуждения, расположенной на статоре (раме) тормоза. Обмотка возбуждения питается от системы возбуждения, которая включает в себя управляемый источник напряжения (возбудитель), например, на базе тиристорного преобразователя, и автоматический регулятор ЭМТ (АРЭМТ). ЭМТ присоединяется к ГА между первичным двигателем и генератором (рис. 1).

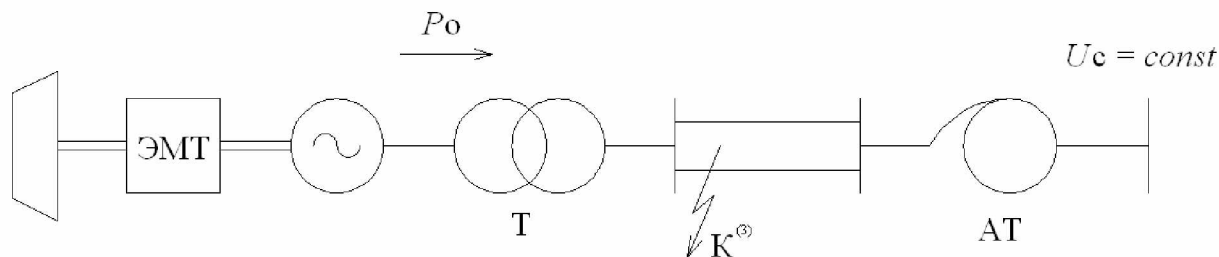


Рисунок 1 – Схема исследуемой ЭЭС

Описание ЭЭС с ЭМТ для анализа электромеханических переходных процессов и устойчивости выполняется в виде системы дифференциальных и алгебраических уравнений [1]: уравнение движения ротора ГА с ЭМТ, уравнения системы возбуждения генератора, уравнения первичного двигателя, включая регуляторы, уравнения балансов мощности. Действие ЭМТ находит отражение в уравнении движения ротора ГА, где ЭМТ представлен тормозным моментом, зависящим от тока возбуждения.

Из экспериментальной характеристики, снятой на лабораторном стенде известно, что тормозящий момент линейно зависит от тока возбуждения. В свою очередь момент ЭМТ практически не зависит от скорости вращения (в диапазоне отклонения скорости вращения ротора ГА при которой сохраняется динамическая устойчивость ЭЭС), что позволяет представить ЭМТ в уравнении движения ротора ГА мощностью:

$$P_{\text{ЭМТ}} = P_{\text{ЭМТ}}(I_{\text{ЭМТ}}), \tag{1}$$

где $P_{\text{ЭМТ}}$ - мощность ЭМТ, $I_{\text{ЭМТ}}$ - ток, протекающий в обмотке возбуждения ЭМТ.

При составлении математического описания учтено, что собственный момент механической инерции ЭМТ отражается на значении момента инерции ротора всего ГА:

$$T_{J_{\text{экр.}}} = T_J + T_{J_{\text{ЭМТ}}}, \tag{2}$$

где $T_{J_{\text{экр.}}}$ - механическая постоянная инерции ГА с учётом ЭМТ, T_J - постоянная инерции ГА без ЭМТ, $T_{J_{\text{ЭМТ}}}$ - постоянная инерции ЭМТ, приведённая к полной мощности генератора ГА.

Кроме того, в математической модели учитывается электромагнитная инерционность обмотки возбуждения ЭМТ и АРЭМТ, что можно отобразить с помощью схемы на рис. 2 ($T_{\text{АРЭМТ}}$ - эквивалентная постоянная времени АРЭМТ, $T_{\text{ЭМТ}}$ - постоянная времени обмотки возбуждения ЭМТ, Π - параметр управления, $k_{I-P_{\text{ЭМТ}}}$ - коэффициент пропорциональности между мощностью ЭМТ и током его обмотки возбуждения).

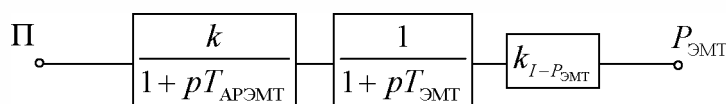


Рисунок 2 – Структурная схема ЭМТ

Особенность ЭМТ, равно как и электрического торможения состоит в том, что он может создавать только тормозящий момент, т.е. действие ЭМТ однонаправленное:

$$P_{\text{ЭМТ}} \geq 0, \tag{3}$$

что учтено в математической модели устройства.

ЗАКОН УПРАВЛЕНИЯ ЭМТ

Закон управления ЭМТ выбирается исходя из обеспечения условий устойчивости ЭЭС. Например, $P_{\text{ЭМТ}} \in (0, P_{\text{ЭМТmax}})$, если $\Delta\omega > 0$ и $P_{\text{ЭМТ}} = 0$, если $\Delta\omega \leq 0$, где $P_{\text{ЭМТmax}}$ - максимально возможное значение мощности ЭМТ, $\Delta\omega$ - отклонение скорости вращения ротора ГА от скорости вращения вектора напряжения шин бесконечной мощности в схеме «Станция – шины бесконечной мощности» [1].

Так же ЭМТ может управляться по сигналу, пропорциональному разности текущего значения электромагнитной мощности генератора и мощности в режиме, предшествующем возмущению режима ЭЭС или мощности первичного двигателя.

Для формирования закона управления ЭМТ применяются так же методы теории оптимального управления [2].

ВЛИЯНИЕ ЭМТ НА УЛОВИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЭЭС

Расчёты устойчивости ЭЭС с ЭМТ проведены с учётом требований документа «Методические указания по устойчивости энергосистем», утверждены Приказом Минэнерго России от 30.06.2003 №277.

Применение ЭМТ позволяет улучшить условия динамической устойчивости, а именно обеспечить выдачу номинальной мощности ГА в приёмную энергосистему при наличии ограничений по выдаче мощности без ЭМТ.

Применение методов теории оптимального управления позволяет обеспечить устойчивость ЭЭС и при этом минимизировать количество энергии, выделившейся в роторе ЭМТ при торможении.

При увеличении максимальной мощности ЭМТ характер переходного процесса изменяется от колебательного до апериодического, но следует иметь в виду, что с увеличением мощности удорожается стоимость всего генерирующего агрегата с ЭМТ.

Увеличение электромагнитной постоянной инерции, обусловленной индуктивностью обмотки возбуждения ЭМТ снижает эффективности применения тормоза, но это явление можно компенсировать путём применения более мощной системы возбуждения тормоза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ЭМТ позволяет улучшить условия динамической устойчивости и обеспечить выдачу номинальной мощности малоинерционного ГА, особенно ПГУ, где регулирование мощности первичного двигателя медленное.

Дальнейшее направление исследования влияния ЭМТ на условия устойчивости ЭЭС требует проведения экспериментов на электродинамической модели (ЭДМ) с физической моделью тормоза и АРЭМТ.

Для промышленного применения ЭМТ необходимо решить вопрос оптимизации его конструкции, включая систему возбуждения, с учётом импульсного режима работы устройства.

Литература

1. Веников В.А. Переходные электромеханические процессы в электрических системах. М.: Высшая школа, 1985.
2. Математическая теория оптимальных процессов / Л. С. Понтрягин, и др. . – 4-е изд., стер. – М. : Наука, 1983 . – 392 с.

ХИМИЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК.: 66.01:378.4(575.2)

ГОДЫ ПОИСКОВ, ИССЛЕДОВАНИЙ, ДОСТИЖЕНИЙ

Джунушалиева Т.Ш.
КГТУ им. И.Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика
E-mail: kgtuchemie@yandex.ru

THE YEARS OF THE SEARCHES, INVESTIGATIONS, ACHIEVEMENTS

Djunushalieva T.Sch.
KSTU named after I.Razzakov, Bishkek, Kyrgyz Republic

Представлены основные достижения отдела химической технологии Научно-исследовательского химико-технологического института КГТУ им. И.Раззакова в разрезе 20 лет исследований

There are shown the main achievements of the Department of the Chemie Technology of the Scientific-Research Chemical-Technology Institute of the KSTU

Отдел химической технологии НИХТИ КГТУ им. И.Раззакова образован на базе кафедры химии и химических технологий одновременно с организацией института в 1997г. Рабочая группа данного отдела, возглавляемая профессором М.Б.Баткибековой, функционировала ранее и выполняла исследования по грантам Департамента науки Министерства образования Кыргызстана. С 1998г отдел возглавляет профессор Т.Ш.Джунушалиева. Основная деятельность отдела направлена на решение проблемы комплексной переработки минерального сырья, охраны окружающей среды и здоровья населения. В составе отдела проводили исследования ведущие ученые и производственники Кыргызстана: академик НАН КР Сулайманкулов, старшие научные сотрудники Института химии и химической технологии НАН КР [Губайдулин З.Х.], [Клесов Н.М.], [Усупбаева Ч.А.], главный геолог ОАО «Кыргызалтын» Гадеев А.Х.; старший научный сотрудник [Михеева Е.Д.], доценты Д.Б.Борбиева, [Б.Б.Стамбекова], М.Р. Расулбаев., ст.преподаватель Сыдыкова Ш.С., преподаватели Муркамилова А.М., Усубалиева А.М., а также аспиранты и соискатели Сырымбекова Э.И., Каримова И.С., студенты: Матяш И., Ласанху К., Сыдыкова А., Кичигин А. и др. В целях решения актуальных проблем и «узких» мест действующих предприятий Кыргызстана группой исследователей отдела изучался производственный процесс конкретных предприятий и совместно с производственниками определялся объект исследования, устанавливалась проблема, определялись направление и программа исследований. Основными предприятиями, для которых осуществлялись исследования являются: ОАО «Кыргызский камвольный комбинат», ОАО «Бишкекский консервный завод», ОАО «Кадамжайский сурьмяный комбинат», ОАО «Кумтор Оперейтинг Компани» и др. Изучалось состояние исследуемой проблемы в литературе (патентный поиск, книжная и журнальная информация, ИНТЕРНЕТ и др.), проводились поисковые исследования. Запрашивалась и приобреталась химическая посуда, реагенты, приобреталось оборудование. Кафедрой химии для отдела химической технологии выделена отдельная лаборатория (ауд. 1/416). Экспериментальные исследования проводились как на базе лаборатории отдела, так и на базе лабораторий кафедры, а также на базе действующих предприятий: ОАО «Завод электровакуумного машиностроения», г. Бишкек, ОАО «Кадамжайский сурьмяный комбинат», ОАО «Бишкекский консервный завод» и др. Результаты исследований отражены во многочисленных статьях в рецензируемых научных журналах ближнего и дальнего зарубежья, докладах на конференциях, семинарах, симпозиумах, патентах, материалах проекта по гранту Международного научно-технического центра (МНТЦ) защищены патентами.

К основным результатам работы отдела следует отнести разработку целого ряда новых технологий и открытий, как в области фундаментальной химической науки, так и для промышленного производства и, прежде всего:

- разработку технологии утилизации отходов сурьмяного производства Кадамжайского сурьмяного комбината – рафинированных шлаков - с выделением сплава полиметаллов, содержащего металлическую сурьму, свинец, цинк, мышьяк и другие металлы в совокупности. Проведены испытания данной технологии на укрупненной партии шлаков (200 кг) в производственных условиях на ОАО «Завод электровакуумного машиностроения», г. Бишкек, выделен сплав полиметаллов (сурьма, свинец, олово, мышьяк и др.). Данная технология применима для переработки массивов рафшлаков и позволяет наряду с получением ценных металлов (Sb, Pb, Zn, и др.) уменьшить занимаемые шлаками площади, снизить влияние экотоксикантов, содержащихся в шлаках, на экологию соответствующих регионов. Сущность способа заключается в проведении восстановительной плавки смеси отмытых рафинированных шлаков с соответствующими компонента-

ми при определенной температуре. В составе выплавленного металла - сурьма, свинец, медь, железо, серебро, золото. Способ отличается простотой технологической схемы. Выход полиметаллов (сурьмы и сопутствующих ей металлов) составляет 12% от массы шлака. [1-2];

- разработку технологии утилизации сбросного электролита сурьмяного производства ОАО «Камжайский сурьмяный комбинат». Обработка отработанного сбросного электролита сурьмяного производства позволяет выделить из него сульфат натрия, пригодный для использования в различных отраслях промышленности и, прежде всего, в стекольном производстве, для которого сульфат натрия экспортировался из Казахстана. Сульфат натрия, выделенный из сбросного электролита по авторской методике, проанализирован в химической лаборатории Бишкекского стекольного завода и рекомендован для применения в стекольном производстве в промышленных масштабах. Применение данной технологии позволит утилизировать отработанный электролит и использовать полученный продукт в новом производстве;

- разработку способа извлечения золота из сурьмяно-свинцовых сплавов (предпатент КР, 1998 г.). Процесс основан на выщелачивании объектов в солянокислом растворе, гравиметрическом выделении из раствора благородных металлов. Исследованиями установлен технологический режим, обеспечивающий извлечение золота и серебра на уровне 95-99%. Чистота золота составляет 98,6-99,8%. Серебро и свинец извлекаются из растворимых остатков. Хлоридный раствор после выделения из него золота направляется на извлечение высококачественной сурьмы или ее соединений известными методами. Метод апробирован на сурьмяно-свинцовом сплаве состава: Au – 700г/т, Ag – 322г/т, Sn – 97,99% и золотосодержащим сульфидном концентрате (Au – 40г/т) Терексайского месторождения (КР) Кыргызской Республики.

Изучен процесс флотации золотосодержащих руд месторождений Терексай, Ничке-Суу на предмет замены дорогостоящего и экологически небезопасного флотореагента – ксантогената бутилового – гуматами аммония, выделенными из бурых углей месторождения Кара-Кече (Кыргызстан). Установлена возможность частичной замены ксантогената бутилового гуматами аммония, выделенными из бурых углей Кара-Кече, определены оптимальные условия осуществления процесса, соотношения твердой и жидкой фаз, концентрации реагентов. Получен патент на «Способ флотации золотосодержащих руд», сущность которого в том, что при введении сульфидридного собирателя (ксантогената калия) с целью сокращения его объема в пульпу при предварительном кондиционировании вводят гуматы аммония в определенном соотношении: «основное масло-гуматы аммония-ксантогенат калия» [4].

Проведены фундаментальные исследования по синтезу и термодинамическому исследованию кристаллических аддуктов хлоридов металлов (Sb, Ti, Fe, Sn, Pb, Mn, Co, Ni и др.) с органическими донорами, в качестве которых использованы амины, амиды, органические кислоты, простые и сложные эфиры, нитросоединения и др. Состав полученных аддуктов $MCl_n \cdot mL$, где M-металл, n и m – коэффициенты, L-органические доноры. Для синтезированных аддуктов установлены: температуры плавления, плотность, растворимость, изобарная теплоемкость, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса образования; выявлены закономерности изменения указанных характеристик в зависимости от строения соединений [5-7].

Выполнены исследования по проблеме «Безопасность продуктов питания». Составлен банк данных по содержанию токсичных металлов в продуктах растительного происхождения Чуйской долины, осуществлено обобщение соответствующих материалов о соотношении реакционной способности металлов, их токсичности и содержания в продуктах [8].

Изучен химический состав питьевой воды и почв Иссык-Кульской, Чуйской областей. Установлен уровень жесткости природных вод указанных регионов. Цианид-ионы в водах реки Барскоон и озерной воде в устье реки Барскоон отсутствуют. Качественные реакции на обнаружение ионов тяжелых металлов в исследуемых почвах Иссык-Кульской области показали отсутствие их, за исключением ионов железа. Сравнение природных вод и почв Иссык-Кульской и Чуйской области показало, что природные воды Чуйской области обладают большей мягкостью, чем природные воды Иссык-Кульской области. В почвах Чуйской области обнаружены (в отличие от Иссык-Кульской) ионы тяжелых металлов Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, а также ионы Mg, Ca. Начаты исследования природных вод и почв Таласской области.

Осуществлены многоплановые исследования по разработке экологически безопасной технологии тиокарбамидного извлечения золота из концентратов упорных золотосодержащих руд месторождений Терексай, Долпран, Иштамберды (КР). Известно, что перспективы научно-технического прогресса золотодобывающей промышленности в XXI веке, во-многом, будут определяться потребностями извлечения золота из упорных, труднообогатимых комплексных руд, к каковым относятся и золотосодержащие руды Кыргызстана. Традиционное цианирование имеет существенный недостаток – очень высокую токсичность цианистых солей, требует решения проблема обезвреживания цианосодержащих стоков, отходов. Сотрудниками отдела химической технологии разработана перспективная тиокарбамидная технология переработки углеродсодержащих, глинистых, медьсодержащих руд, к которым относятся золотосодержащие руды Долпрана (КР), а также мышьяксодержащие руды месторождения Терексай, Иштамберды, КР. Эта технология может оказаться рентабельной даже для руд с низким извлечением золота (60%), при выщелачивании углеродсодержащих руд, которые невозможно перерабатывать иными способами; она может быть использована для переработки низкосортных золотосодержащих отвалов. Эксплуатационные затраты при тиокарбамидном

выщелачивании, в целом, примерно на 25% меньше, чем для цианирования за счет существенно (более чем в 3 раза) меньших затрат на обезвреживание промышленных отходов и стоков.

На основании проведенных исследований разработан Проект, выигравший грант Международного научно-технического Центра в 30 тыс. € (2004-05гг.). Результаты работ по Проекту одобрены иностранными коллабораторами Проекта (США, (Dr. Jan Krason, "Geoexplorers Int. Inc.", President) Великобритания (Dr. Reimar Seltmann, "British Natural Museum") и финансирующей стороной (Великобритания). В период деятельности по Проекту состоялись встречи с зарубежными специалистами, коллабораторами Проекта (США, Англия). Результаты работы и взаимного сотрудничества доложены на семинарах, обсуждены на международных конференциях (США, Россия, Казахстан, Кыргызстан). Обоснована экологическая безопасность разработанной технологии, выполнено технико-экономическое обоснование разработанной технологии, показавшее ее рентабельность [9-19].

По заказу Кыргызско-израильского предприятия «Голден-сильвер» проведены исследования по разработке авторской тиокарбамидной технологии извлечения золота из упорных золотосодержащих руд месторождения Долпран (КР), 2008г. [15]. Проведен отбор средних проб и методами спектрального и химического анализа установлен состав золотосодержащих руд месторождения Долпран. Содержание золота в пробах составило 2,1 - 2,3г/т, сопутствующими элементами являются медь, свинец, олово, вольфрам и др. Установлен тип руды – медно-золотая, мышьяк отсутствует. Проведено флотирование (концентрирование) образцов данной золотосодержащей руды, контрольного образца и испытуемого, флотация которого осуществлялась с помощью гуматов аммония в качестве дополнительного к бутиловому ксантогенату калия реагента при соотношениях «твердое: жидкое» в пульпе 1:5 и 1:7. Расход основного собирателя – бутилового ксантогената калия в испытуемом опыте был в 2 раза меньше по сравнению с контролем. Установлены режимы флотации, соотношения Т:Ж при проведении стадий флотации. Результаты флотации технологических проб золотосодержащей руды месторождения Долпран показывают перспективность предлагаемой смеси реагентов: *гуматы аммония (72%) + бутиловый ксантогенат калия (28%)* для получения концентратов. Получен флотоконцентрат с содержанием золота 7г/т. Проведено тиокарбамидное выщелачивание золота из указанных руд по разработанной авторской технологии. Достигнута степень извлечения золота из флотоконцентрата до 84,7-85,2%. Составлена технологическая схема тиокарбамидного выщелачивания золота из упорных медно-золотых руд Долпрана (КР), проведено прогнозное исследование экономической эффективности разработанной технологии, описана экологическая безопасность данной технологии.

Изучен минеральный состав руд месторождения Иштамберды, установлено, что они относятся к упорному типу золотосодержащих руд. Упорность руд связана с тонкой ассоциацией золота с сульфидами, присутствием мышьяка, глинисто-слюдистых минералов. Последние в процессе измельчения шламуются, затрудняют флотацию сульфидов, золота и являются поглотителями реагентов. Вредной примесью в рудах является мышьяк, содержание которого достигает 1,5% при рядовых значениях порядка 0,3 – 0,8%. Единственным минералом мышьяка в рудах является арсенопирит, незначительные количества элемента отмечают в пирите (1%) и блеклой руде. Кроме этого, так называемого «упорного» золота, в рудах в подчиненных количествах (порядка 20%) отмечается свободное самородное золото, ассоциирующееся, преимущественно, с кварцем. Процессы цианирования и гравитационные к данной руде неприемлемы.

Исследован методами спектрального и химического анализа состав концентрата упорных золото-мышьяксодержащих руд месторождения Иштамберды (КР), установлено содержание золота – 50,4 – 51,8 (г/т), сопутствующие металлы – серебро, сурьма, цинк и др. Разработана авторская технология тиокарбамидного выщелачивания золота из указанного концентрата; осуществлено удаление мышьяка.

Извлечение золота из концентратов упорных золотосодержащих руд месторождения Иштамберды по авторской технологии составило 83-84%. Составлена технологическая схема тиокарбамидного извлечения золота из концентрата упорных золотосодержащих руд месторождения Иштамберды по авторской технологии [16-19].

Изучение химического состава природных вод месторождения Иштамберды, позволило сделать вывод о том, что природная вода региона Терекан, месторождения Иштамберды относится к мягким водам (3мг-экв/л). В исследуемой воде преобладает карбонатная жесткость (2,5 мг-экв./л), обусловленная содержанием солей кальция, содержание ионов NO_3^- , Fe^{3+} оказалось отрицательным. Содержание сульфат-ионов в воде составляет 500 мг/л, хлор-ионов 0,35 мг-экв./л или 12,22 мг/л. Содержание в воде сульфат-ионов, хлор-ионов (от 12,22 г/л) не превышают предельно допустимых концентраций. Таким образом с тем, с учетом всех показателей можно сделать вывод о пригодности природных вод Иштамберды области для промышленных нужд. Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в почвах региона Терекан имеют значения: $\text{Mn} - 0,1 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Ni} - 0,1 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Co} - 0,5 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Cr} - 0,5 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Cu} - 0,1 \cdot 10^{-4}\%$, $\text{Pb} - 0,5 \cdot 10^{-5}\%$, $\text{Zn} - 1 \cdot 10^{-4}\%$. Сравнение данных количественного анализа по содержанию тяжелых металлов в образцах отобранных почв со значением предельно допустимых концентраций металлов в почвах показывает значительное превышение их ПДК, что свидетельствует о неблагоприятной экологической обстановке, связанной с расположением в этих районах хвостохранилищ перерабатывающих предприятий и близостью рудных месторождений.

Проведены исследования по выводу мышьяка из технологической схемы тиокарбамидного выщелачивания золота из концентратов золотомышьяксодержащих руд Иштамберды методами: а) окислительного обжига, б) воздействия азотной кислотой, в) щелочным разложением, под действием гидроксида натрия [18].

Совершенствование тиокарбамидной технологии за счет вывода As из технологического процесса является весьма важным в индустрии золота, так как мышьяксодержащие руды преобладают во многих месторождения не только КР, но и других странах индустрии золота. Изучение поведения мышьяка по всем переделам технологической схемы позволит повысить эффективность всего процесса в целом, что позволит повысить экономичность переработки сложных золото-мышьяковых руд.

Удаление мышьяка из золотомышьяксодержащих руд месторождения Иштамберды осуществлено методами:

- окислительного обжига;
- кислотного разложения в растворе HNO_3 ;
- щелочного разложения в растворе NaOH .

Установлено, что при прокаливании концентрата золотомышьяксодержащей руды при температуре 450-500 $^{\circ}\text{C}$ в течение 5-ти часов удаляется до 82% мышьяка. При кислотном разложении концентрата золотомышьяксодержащей руды раствором 58%ной азотной кислоты удаляется до 90,72% мышьяка, т.е. достигается почти полное его удаление. При щелочном разложении концентрата 40%-ным раствором щелочи мышьяк практически не удаляется (0,28%).

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что наиболее эффективным для удаления мышьяка из концентратов золотомышьяксодержащих руд Иштамберды оказалось применение кислотного разложения их азотной кислотой в присутствии кислорода воздуха.

Проведено извлечение золота из концентратов золотомышьяксодержащих руд Иштамберды после удаления из них мышьяка вышеуказанными способами по авторской тиокарбамидной технологии. Аналитическое изучение соответствующих проб показало, что содержание золота в пробах концентрата после его извлечения составило: в концентрате после окислительного обжига 35,17 г/т или 69,5 % от среднего содержания (50,6 г/т), в концентрате после щелочного разложения – 11,15 г/т или 22,03% от среднего содержания (50,6 г/т), в концентрате после кислотного разложения – 41,68 г/т или ~82,4% от среднего содержания (50,6 г/т). Лучшие результаты по удалению мышьяка из концентратов золотомышьяксодержащих руд достигнуты при кислотном разложении концентратов в растворе азотной кислоты (удаляется ~90,72% мышьяка), при щелочном разложении из концентрата удаляется всего 0,28 % мышьяка. Наибольшее количество количества золота (41,68 г/т или 82,4% от среднего содержания) извлекается из концентрата золотомышьяксодержащих руд месторождения Иштамберды после удаления из него мышьяка методом кислотного разложения. Составлена технологическая схема тиокарбамидного извлечения золота из концентратов золотомышьяксодержащих руд месторождения Иштамберды.

Проведен совместно с сотрудниками ПИЦ «Кен-Тоо» расчет экономической эффективности переработки концентрата золотомышьяксодержащих руд месторождения Иштамберды (КР) тиокарбамидным методом осуществлен. Для экономического сравнения приведены расчеты по варианту переработки флотоконцентрата методом цианирования. Расчеты выполнены на годовую производственную мощность по переработке 25 тыс. т концентрата. Рассчитана стоимость приобретения и монтаж технологического оборудования. По варианту переработки концентрата методом цианирования предусмотрены затраты на строительство хвостохранилища. Стоимость строительства принята по выполненной ПИЦ «Кен-Тоо» в 2003г. работе для ОАО «Кыргызалтын» «Проект отработки запасов золоторудного месторождения «Терекан» комбинированным способом» с корректировкой на объем хвостов. Стоимость оборудования по этому варианту рассчитана укрупненно согласно научно-исследовательской работе «Технико-экономическая оценка процессов и операций обогащения золотосодержащих руд и переработки концентратов» ИРГИРЕДМЕТ, Иркутск, 1975г. с пересчетом на цены 2010 г. по действующим в системе Госстроя КР индексам капитальных вложений. По варианту переработки концентрата тиокарбамидным методом стоимость оборудования рассчитана ориентировочно в ценах 2010г. заводов - изготовителей с учетом транспортных расходов. Общая сумма капитальных затрат по вариантам составила: вариант переработки концентрата тиокарбамидным методом – 134 489 долл. США, вариант переработки концентрата методом цианирования – 821 315 долл. США. Цена на золото для расчета годовой прибыли принята из среднесложившейся на мировых рынках металлов за 2009 – 2010 г.г. – 1000 долл/унцию. При этой цене переработка концентрата методом цианирования делает предприятие рентабельным, тиокарбамидный метод дает еще более эффективные показатели рентабельности [19].

Исследования, направленные на совершенствование авторской унифицированной комплексной тиокарбамидной технологии извлечения золота и сопутствующих элементов из упорного золотосодержащего сырья: руд, концентратов, хвостов обогащения в целях достижения эффективных режимов и эффективных результатов извлечения золота, не только из руд месторождений Доллран, Иштамберды, но и руд других перспективных месторождений упорного золота продолжаются. Они позволят создать коммерчески

продаваемую технологию, которая может быть использована во благо страны и Мирового сообщества в целом как в плане экономики, так и экологии.

Проведены исследования в области разработки и изучения наноконпозиционных электролитических покрытий, которые позволили разработать состав электролита для получения композиционных электролитических покрытий на основе универсального саморегулирующегося электролита. Разработаны и изготовлены детали к электролитической ванне (крышка, держатель, аноды, уголки электролитической ванны). Проведены экспериментальные исследования и получены электролитические покрытия «хром-шунгит», исследованы их характеристики [20-21];

• Осуществлено исследование содержания токсичных металлов и микробиологических загрязнений в природных водах севера КР, разработан экспресс-метод очистки питьевой воды. Подобные методы экспресс - очистки воды могут быть использованы при нарушении коммунального водоснабжения, во время стихийных бедствий (землетрясений, схода лавин, обвалов, оползней и др.) использования речной воды для питья в районах, где отсутствует коммунальное водоснабжение, использования технической воды для питья, а также в сфере туризма, сервиса, военных действий и др. Существующие и наиболее используемые экспресс-методы очистки воды обладают, по крайней мере, двумя существенными недостатками:

- 1) трудность получения исходного сырья очистки и последующая сложность изготовления продукта;
- 2) высокая стоимость полученного продукта.

Значительна роль основного компонента очистки воды, поскольку его использование может нанести значительный вред здоровью.

Авторами проекта разработан экспресс-метод очистки питьевой воды [22-25], позволяющий в сжатый промежуток времени (10-15 мин.) очистить природную воду от токсичных металлов (свинца, кадмия, цинка, меди), снизить микробиологическую загрязненность указанных вод до уровня, соответствующего санитарным нормам применения воды в качестве питьевой. В составе разработанного авторами реагента «R», используемого для экспресс-очистки воды активированный уголь (сорбент), йод (окислитель), а также другие компоненты. Разработанный для экспресс-очистки реагент «R» апробирован на водах рек Аламедин, Ала-Арча, БЧК. Проведен химический, микробиологический анализ содержания токсичных металлов в водах рек Аламедин, Ала-Арча, БЧК. Установлено, что содержание свинца, кадмия превышает ПДК для вод указанных рек и БЧК. Содержание цинка и меди в речной воде Аламедин, Ала-Арча, а также БЧК не превышает ПДК. Микробиологические показатели воды указанных рек и БЧК превышают санитарные нормы. Проведена очистка вод рек Аламедин, Ала-Арча, БЧК реагентом «R», анализ содержания токсичных металлов (свинца, кадмия, меди, цинка) в очищенной экспресс-методом воде указанных рек и БЧК. Установлено, что содержание указанных токсичных металлов снизилось до уровня ниже предельно допустимых концентраций, микробиологические показатели речных вод: ОМЧ, Общие колиформные бактерии, КОЕ/мл, Термотолерантные колиформные бактерии, КОЕ/мл, Глюкозоположительные колиформные бактерии, КОЕ/мл, Споры сульфитредуцирующих клостридий, КОЕ/мл, *P. aeruginosa* в 1000 см., снизились до уровня, отвечающего санитарным нормам. В воде БЧК микробиологические показатели снизились незначительно.

Предполагаемая стоимость реагента «R», пригодного для очистки 1 л воды оценивается в 0,67 руб (0,02\$), что значительно ниже стоимости существующих очистителей воды. При этом следует учесть, что йод менее токсичен, чем хлорсодержащие и препараты и способен помимо очистки воды может восполнять недостаток йода.

Аналитические исследования pH, жесткости воды, общей и карбонатной, проведены в лабораториях кафедры химии КГТУ, содержание токсичных металлов и микробиологических показателей определялось в лицензионной лаборатории Бишкекского центра испытаний, сертификации и метрологии, а также лабораториях санэпидстанции г. Бишкек в период (март 2013г. – ноябрь 2013г.).

Апробация авторского экспресс-метода очистки воды осуществлена также на образцах природных вод 5 различных источников природных вод севера КР (водопроводная вода с.Кичи-Кемин, вода р.Чу, р. Чон-Кемин, р.Атбаши, Комсомольского озера г.Бишкек). Установлено, что вода исследованных природных источников нейтральная, слабощелочная. По содержанию солей жесткости: общей и карбонатной, мг-экв/л, данные, соответственно, следующие: р.Чу (с. Жаны-Алыш) – 3 и 2; р.Чон-Кемин (с.Шабдан) 4,4 и 3,4; озеро Комсомольское 2,9 и 2,1 – природная вода указанных источников является мягкой. По содержанию свинца из изученных источников природной воды (водопроводная вода с.Кичи-Кемин, р.Чон-Кемин, р.Атбаши, р.Чу, Комсомольское озеро, г.Бишкек)наиболее безопасной является водопроводная вода с.Кичи-Кемин, озерная вода Комсомольского озера г.Бишкек. Содержание токсичного кадмия завьшено в 4,5 раза в воде пробе р. Атбаши, аналогично в 5 раз завьшено содержание кадмия по отношению к предельно допустимой концентрации и в пробе воды р.Чу. В воде Комсомольского озера содержание кадмия намного ниже ПДК.

Данные микробиологического исследования проб природной воды свидетельствуют об относительной в микробиологическом плане чистоте водопроводной воды с.Кичи-Кемин и р.Атбаши; в то время как вода р.Чу, Чон-Кемин в соответствующих районах загрязнена мезофильно-анаэробными, факультативно-анаэробными микроорганизмами колиформами, БГКП (фекальными), *P. aeruginosa*.

Очистка исследованных образцов природных вод экспресс-методом с помощью реагента «R» свидетельствует о его эффективности по удалению кадмия, цинка, меди, ртути, мышьяка, однако по отношению к природным водам, в составе которых значительно превышено содержание свинца, (р.Чон-Кемин) реагент «R» снижает содержание этого элемента, однако не до значений, отвечающих ПДК. Применение реагента «R» для экспресс-очистки природных вод от микробиологических загрязнений является вполне эффективным.

По результатам комплексных исследований и необходимых экспертиз реагента «R», применяемого для экстренной очистки воды предполагается разработка технического предложения с рекомендациями для внедрения в производство.

По результатам исследований осуществлена успешная защита диссертаций: на соискание ученой степени кандидата химических наук – Б.М.Жолдошевым (1997г.), Б.Б.Стамбековой (1998г.), Усубалиевой А.М. (2007г.), Муркамиловой А.М. (2007г.); на соискание ученой степени доктора химических наук – Джунушалиевой Т.Ш. (2000г.).

Опытные образцы результатов исследований: образцы рафинированных шлаков сурьмяного производства и выплавленный из них по авторской технологии сплав полиметаллов; золото, выделенное из сурьмяно-свинцовых сплавов новым методом; золото, полученное из концентратов упорных золотосодержащих руд по авторской тиокарбамидной технологии, сульфат натрия, выделенный из сбросного электролита сурьмяного производства по разработанной авторами технологии, представлялись на выставки и экспозиции Университета, Министерства образования Республики. По результатам работ получено 3 патента, подано 3 заявки на патент, опубликовано 3 монографии, свыше 100 статей, материалы работ докладывались на многочисленных республиканских и международных конференциях, симпозиумах. Результаты исследований, аспекты взаимного сотрудничества обсуждены на встречах, семинарах, конференциях с учеными ближнего и дальнего зарубежья (США, Англия, Канада, Россия, Казахстан, Кыргызстан).

Литература

1. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Сулайманкулов К.С., Клесов Н.М., Усубалиев Д.У. Способ получения сурьмы из отходов сурьмяного производства предпатент №168 (КР), от 31.03.97г.
2. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш. К вопросу выделения сурьмы из отходов и промпродуктов сурьмяного производства // Наука и новые технологии. - 1997. -№2. – С.42-48.
3. Сулайманкулов К.С., Баткибекова М.Б., Клесов Н.М., Джунушалиева Т.Ш., Усубалиев Д.У. Способ выделения золота из сурьмяно-свинцовых сплавов предпатент №258 (КР) от 09 октября 1997г.
4. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Усубаева Ч.А. Способ флотации золотосодержащих руд. Патент №1635 (КР) от 29 октября 2004г.
5. Баткибекова М.Б., Дракин С.И. Термохимия аддуктов пятихлористой сурьмы с органическими молекулами // Журнал неорганической химии. – Наука, 1980. – Том 25. - №12. – С. 3293-3998.
6. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Термохимия аддуктов пятихлористой сурьмы с органическими донорами // Наука и новые технологии. –1997-№3.с.52-55.
7. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Абдылдаева Ф.А., Стамбекова Б. Б. Физико-химические свойства комплексных соединений пентахлорида сурьмы. - Бишкек: Илим, 1997.-197с.
8. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Усубалиева А.М. Безопасность и контроль продуктов растительного происхождения. IV Межд. Научно-практ. конференция «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI в», Санкт-Петербург. – 2009. – с. 238-241.
9. Сулайманкулов К.С., Джунушалиева Т.Ш., Клесов Н.М., Баткибекова М.Б. О технологии вскрытия золота из природных сульфидных концентратов с применением окислительно-хлорирующего обжига. - Межд. науч. конф. «Технол. и персп. совр.инж.образов., науки и произ-ва». (Сб.трудов)-Бишкек, 1999.-с.40-47.
10. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш. Бесцианидное извлечение золота из упорного сырья как способ решения экологических проблем горноперерабатывающих регионов. Межд. научно-практ. конф., посв. Году здоровья и 30-летию КарГУ им. Е.А. Букетова (сб. трудов) – Караганда, 2002
11. Сулайманкулов К.С., Джунушалиева Т.Ш., Усубаева Ч.У., Усубалиев Д.У. Вещественный состав некоторых золотосодержащих руд Кыргызстана // Вестник КГНУ, сер.3, «Естеств.-технич. науки. – 2003. с.127-131
12. Джунушалиева Т.Ш., Баткибекова М.Б. Экологически безопасная технология бесцианидного извлечения золота из концентратов упорных руд и хвостов обогащения // I Межд. конф. по химии и коммерциализации химических технологий. Москва, Россия. 27-29 сентября 2004г.

13. Джунушалиева Т.Ш., Баткибекова М.Б. Экология регионов золотодобывающих предприятий // Межд. научно-практ. конф. посв. 80-летию Е.А. Букетова Караганда, РК - 23-24 март 2005г. – С. 91-93.
14. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш. Золото Кыргызстана. Экологически безопасная технология тиокарбамидного выщелачивания золота из упорных золотосодержащих руд // IV Межд. научно-практ. конф. «Низкотемпературные и пищевые технологии в ХХIв. Санкт-Петербург, Россия. 25-27 ноября 2009г. – С. 16-19.
15. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б., Сыдыкова Ш.С. Тиокарбамидное извлечение золота из упорных золотосодержащих руд Долпрана (КР) // I Международная Росс.-Казахст. Конф. по химии и химической технологии. Томск, Россия. 26-29 апр. 2011г. - С. 419-421.
16. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б., Сыдыкова Ш.С., Жамангулова Г.А. Тиокарбамидное выщелачивание золота из упорных золотомышьяковых руд месторождения Иштамберды (КР) // III Всеросс. научно-практ. конф. им. проф. Л.П.Кулева «Химия и хим. технология». Томск, Россия. 14-17 мая 2012г. - С. 46-49.
17. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б., Сыдыкова Ш.С., Жамангулова Г.А. Удаление мышьяка из концентратов упорных золотосодержащих руд месторождения Иштамберды (КР) // III Всеросс. научно-практ. конф. им. проф. Л.П.Кулева «Химия и хим. технология», Томск, Россия. 14-17 мая 2012г. - С. 49-51.
18. Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б., Сыдыкова Ш.С. К вопросу удаления мышьяка из концентратов упорных золотосодержащих руд месторождения Иштамберды (КР) // Известия КГТУ им.И.Раззакова. – Бишкек, ИЦ «Текник», 2009. - №17. – С. 79-83.
19. Т.Ш. Джунушалиева, Д.Б. Борбиева, Ш.С. Сыдыкова Извлечение золота из упорных золотомышьяковых руд месторождения Иштамберды (КР) тиокарбамидным методом // Известия КГТУ им.И.Раззакова. – Бишкек, ИЦ «Текник», 2012. - №26. – С. 206-210.
20. Джунушалиева Т.Ш., Эрбаева Р.С., Яр-Мухамедов Ш.Х., Каримова И.С. Новый способ поверхностного упрочнения металлов с целью увеличения ресурса их работы. // Межд. науч.– практ. конф. «Перспективы развития научно-инновац. деятельности». НАН КР. 4-5 ноября 2008 г. С. 16-17.
21. Каримова И.С., Яр-Мухамедов Ш.Х., Джунушалиева Т.Ш., Яр-Мухамедова Г.Ш.. ИК-спектрографические исследования шунгита Коксуского месторождения Республики Казахстан // Межд. науч. – практ. конф. «Перспективы развития научно-инновац. деятельности. НАН КР. - 4-5 ноября 2008. – С. 14-15.
22. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б., Сыдыкова Ш.С., Кичигин А. В. Экспресс-метод очистки воды в полевых условиях // Межд. Научно-практ. конф-я. «Иннов. развитие пищевой, легкой промышленности и индустрии гостеприимства», посвященная 55-летию АТУ (РК). - 12-13 октября 2012г.
23. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б. Экспресс-метод очистки питьевой воды в полевых условиях // Вестник КРСУ, посв. 20- летию КРСУ. – 2013г. – Т13. – №7. – С. 53-55.
24. Кичигин А., Джунушалиева Т.Ш. Экспресс-метод очистки воды Большого Чуйского канала (БЧК) // Материалы 55^й научно-технической конференции молодых ученых и студентов «Научные исследования – основа научно-технического прогресса». Бишкек, ИЦ «ТЕКНИК», 2013. – С. 16-20.
25. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б., Сыдыкова Ш.С., Кичигин А.В. Экспресс-очистка природных вод севера КР от токсичных металлов, микробиологических загрязнений // Известия КГТУ им.И.Раззакова. – Бишкек, ИЦ «ТЕКНИК». – 2013. - №30. –С.158-164.
26. Баткибекова М.Б., Джунушалиева Т.Ш., Борбиева Д.Б., Сыдыкова Ш.С., Жамангулова Г.А. К вопросу экспресс-очистки природных вод от токсичных металлов, микробиологических загрязнений // VI Межд. науч-практ. конф. «Современное состояние и перспективы развития пищевой промышленности и общественного питания», Южно-Уральск. ТУ, г.Челябинск. – 2014г.

УДК 546:669.04:66.75

ХЛОРИРОВАНИЕ СУРЬМЯНОГО КЕКА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ: $MnO_2-H_2SO_4-NaCl$ И ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА СУРЬМЫ (V)

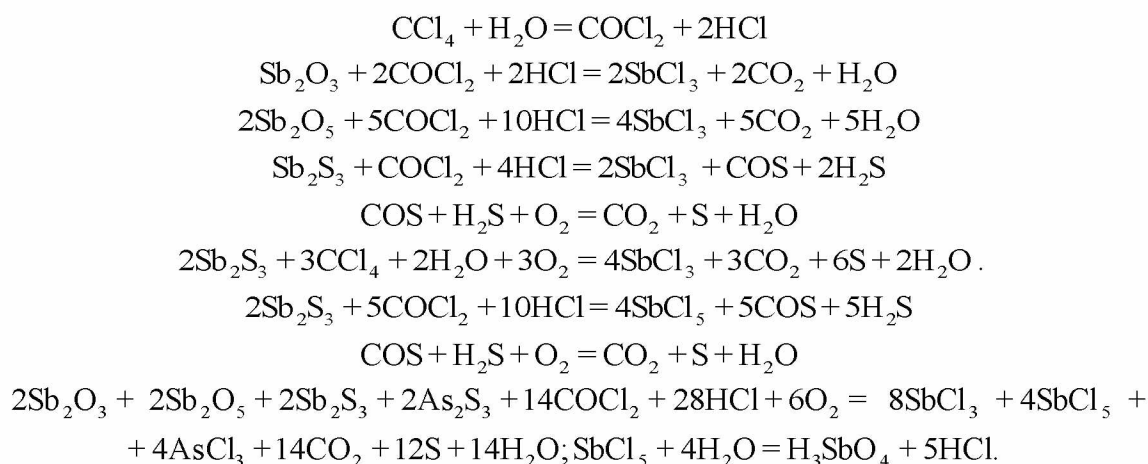
Самбаева Д.А., Туңгучбекова Ж.Т., Маймеков З.К.
ИГДиГТ им.акад. У.Асаналиева МОиН КР, г.Бишкек, Кыргызстан
Кыргызско-Турецкий Университет «Манас», Бишкек, Кыргызстан
d.sambaeva@gmail.com ; z.maymekov@mail.ru;

Sambaeva D.A., Tunguchbekova J.T., Maymekov Z.K.
Institute of Mining and Mountain technologies by named U.Asanalieva MES KR, Bishkek, Kyrgyzstan
Kyrgyz-Turkish "Manas" University, Bishkek, Kyrgyzstan

В статье изложены физико-химические основы использования хлорида натрия при хлорировании сурьмяного кека в среде оксида марганца (IV) и серной кислоты

The article describes the physical and chemical bases of use of sodium chloride in the chlorination of antimony oxide cake in a medium manganese (IV) and sulfuric acid

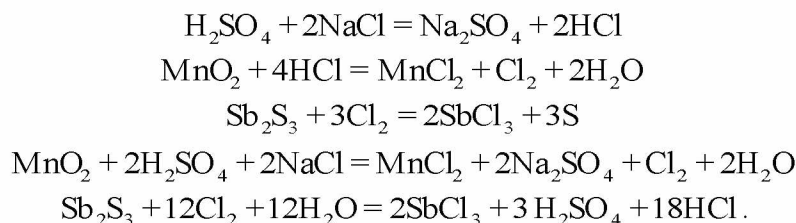
Известно, что среди хлорирующих агентов (HCl , Cl_2 , CCl_4) сурьмы и мышьяка четыреххлористый углерод является более реакционноспособным, поскольку он легко гидролизует с образованием фосгена и хлористого водорода по следующей схеме [1,2]:



С целью исключения применение дорогой соляной кислоты и токсичных хлористых углеводородов в процессах хлорирования сурьмы и ее соединений в настоящей работе предусмотрено выщелачивание сурьмяного кека (сурьма содержится в виде сульфида) раствором, содержащим хлорида натрия, серную кислоту в присутствии соединений марганца (диоксида марганца, перманганата калия):

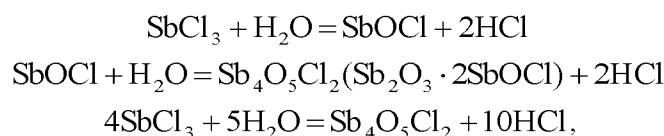


Процессы растворения Sb_2S_3 в сурьмяном кеке представлены следующими реакциями:

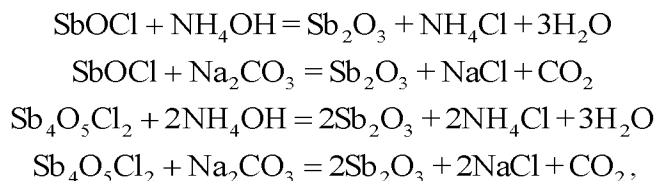


Выщелачивание сурьмяного кека в среде $MnO_2 - H_2SO_4 - NaCl$ позволило перевести сульфид сурьмы, сначала в $SbCl_3$, а затем в оксиды сурьмы (III и V).

Гидролиз хлорида сурьмы (III), протекающий поэтапно, выражены следующими реакциями:



а выделение оксида сурьмы (III) осуществлено на основе взаимодействия хлороксида сурьмы с гидроксидом аммония или карбонатом натрия:



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

Оксиды сурьмы являются конечными продуктами выщелачивания сурьмяного кека. Соответственно, формирование физико-химической модели осуществлено путем определения потенциально возможных в равновесии фаз, зависимых компонентов и состав системы по независимым компонентам при минимуме изобарно-изотермического потенциала [3-8] и показано образование в твердой фазе оксида сурьмы (V) (табл.1-6). В термодинамических расчетах предусмотрены возможные молекулярные и ионные уравнения выше изложенных химических реакций, найдено молярное соотношение компонентов в растворе и определена структурная матрица изучаемой системы, состоящей из сурьмяного кека-оксида марганца (IV)-серной кислоты-хлорида натрия. При этом проведена большая аналитическая работа по подготовке исходных данных и расчета термодинамических функций [3-8] (табл.1).

Определен химический состав изучаемой многокомпонентной гетерогенной системы: сурьмяной кек-оксид марганца (IV)-серная кислота-хлорид натрия в виде - Si (0.67), Fe (0.40), Al (0.05), Ca (0.03), Mg (0.003), S (0.2), As (0.004), Sb (0.02), Cl (1.1), H (0.07), O (1.52) (табл.2-4); рассчитаны равновесные составы водного раствора и найдены концентрации заряженных частиц (табл.6) и молекул, образующихся в растворе за счет окислительно-восстановительных реакций.

Результаты исследований позволили определить термодинамические параметры системы (G , H , S , U , C_p), рассчитать равновесный состав, pH , Eh , ионную силу (I) раствора и установить концентрационное распределение отдельных компонентов и заряженных ионов, в том числе хлорсодержащих частиц (CaCl^+ , CaCl_2^* , FeCl^+ , FeCl^{+2} , HClO^* , MgCl^+ , MnCl^* , NaCl^* , HCl^* , Cl^-) в фазах (ж, г, тв) при температуре 288-358 K (15-85 °C), давлении $P = 10^5 \text{ Па}$ (1 бар). Ниже приведены подробные данные только при температуре 318 K и давлении 1 бар (табл.1-6).

Из табл.1 видно, что значения энергии Гиббса, энтальпии, внутренней энергии отрицательные, т.е. меньше нуля, которые означают о протекании процесса хлорирования в системе: сурьмяной кек-оксид марганца (IV)-серная кислота-хлорид натрия. Водородный показатель pH равна 2,02, т.е. среда весьма кислая, что и способствует выщелачиванию сурьмы из сурьмяного кека в виде хлороксида сурьмы с последующим переводом последнего в оксиды в виде Sb_2O_3 и Sb_2O_5 . Ред-окс потенциал Eh системы равен 1,13, логарифм концентрации электронов в растворе $pe = 17,97$, а ионная сила $I = 10$.

Таблица 1

Физико-химические и термодинамические параметры системы

температура, К	318	$G \cdot 10^{-6}$, Дж	-2.67	Eh , В	1,13
давление 10^{-5} , Па	1	$H \cdot 10^{-6}$, Дж	-2.99	pe	17,97
объем, м^3	0.004394	$S \cdot 10^{-2}$, Дж/К	1.43	pH	2,02
масса, кг	0.324	$U \cdot 10^{-6}$, Дж	-2.97	ионная сила	10
плотность 10^{-3} , $\text{кг}/\text{м}^3$	73.75	$C_p \cdot 10^{-2}$, Дж	1.16	-	-

Таблица 2

Параметры фазы

название фазы	объем 10^6 , м^3	количество молей	масса 10^3 , кг	плотность 10^{-3} , $\text{кг}/\text{м}^3$	вес, %
Водный раствор	25.4868	2.23e+00	192.3255	7.55e+00	59.35
Газ	4339.8886	1.66e-01	5.323	1.23e-03	1.64

NaCl	0	9.49e-01	55.4883	0.00e+00	17.12
SiO ₂	27.74281	1.01e+00	60.92	2.20e+00	18.80
Al ₂ O ₃	0	4.57e-03	0.4664	0.00e+00	0.14
Fe ₂ O ₃	1.0559	3.49e-02	5.57	5.28e+00	1.72
Sb ₂ O ₅	0	1.23e-02	3.9856	0.00e+00	1.23

Таблица 3

Независимые компоненты

комп.	химический состав	дисперсия балан-са массы	моляльность	мг/кг рас-твора	химический потенциал	log вел. моляльности
Si	1.01	-4.18e-13	1.06e-06	2.97e-02	-202941	-5.98
Fe	0.07	1.36e-09	1.41e-06	7.89e-02	-88227	-5.85
Al	0.05	1.27e-10	2.84e-01	7.65e+03	-188147	-0.55
Ca	0.03	1.98e-09	1.97e-01	7.91e+03	-183751	-0.71
Mg	0.00	2.82e-09	2.14e-02	5.19e+02	-159195	-1.67
S	1.20	2.29e-09	7.94e+00	2.55e+05	-117009	0.90
As	0.004	5.24e-10	2.83e-02	2.12e+03	-95259	-1.55
Sb	0.02	5.39e-09	0.00e+00	0.00e+00	-97633	-
Mn	1.00	2.88e-09	6.62e+00	3.64e+05	-111245	0.82
Cl	1.00	2.61e-09	3.35e-01	1.19e+04	-4346	-0.48
Na	1.00	1.42e-11	3.35e-01	7.70e+03	-87822	-0.48
H	2.00	4.07e-11	1.42e+00	1.44e+03	-28728	0.15
O	8.24	1.65e-08	3.19e+01	5.10e+05	-712	1.50

Таблица 4

Зависимые компоненты

комп.	гТ 10 ⁻⁶ Дж/моль	кол. молей	мг/кг раст. или вес.%	log вел. молял.	коэф. актив.	log коэф. актив	ln вел. актив.
Газ							
HCl	-0.14	5.78e-08	0	-7.238	0.9956	-0.002	-14.877
O ₂	-0.01	8.32e-02	49.99	-1.08	0.9995	0	-0.694
Твердая фаза							
NaCl	-0.39	9.49e-01	43.89	-0.023	1	0	0
SiO ₂	-0.86	1.01e+00	48.18	0.006	1	0	0
Al ₂ O ₃	-1.58	4.57e-03	0.37	-2.34	1	0	0
Fe ₂ O ₃	-0.75	3.49e-02	4.41	-1.457	1	0	0
Sb ₂ O ₅	-0.83	1.23e-02	3.15	-1.909	1	0	0

Таблица 5

Параметры газа

компонент	фугитивность	log вел.фуг.	парц. давл.	log пар. давл.	log коэф. фугит.	коэф. фугит.
HCl	3.46e-07	-6.46e+00	3.47e-07	-6.46e+00	-1.90e-03	1.00
O ₂	5.00e-01	-3.01e-01	5.00e-01	-3.01e-01	-1.99e-04	1.00
SO ₂	5.63e-32	-3.12e+01	5.63e-32	-3.12e+01	0.00e+00	1.00

Таблица 6

Зависимые компоненты

комп.	гТ 10 ⁻⁶ Дж/моль	моляльность	количество молей	мг/кг раст. или вес.%	log вел. молял.	коэф. актив.	log коэф. актив	ln вел. актив.
Водный раствор								
Al ⁺³	-0.46	2.84e-01	4.28e-02	7.65e+00	-0.547	2.11e+02	2.324	1.401
AlOH ⁺²	-0.69	1.17e-04	1.76e-05	5.14e-03	-3.933	1.77e+02	2.247	-6.571
Ca ⁺²	-0.55	2.74e-02	4.14e-03	1.10e+00	-1.562	4.1645	0.62	-4.86
CaCl ⁺	-0.68	9.04e-02	1.36e-02	6.82e+00	-1.044	4.8174	0.683	-3.522
CaCl ₂ [*]	-0.81	6.43e-02	9.72e-03	7.14e+00	-1.192	13.3146	1.124	-2.845

CaHSiO ₃ ⁺	-1.64	2.29e-13	3.46e-14	2.69e-11	-12.64	10.6403	1.027	-29.43
CaOH ⁺	-0.78	3.10e-13	4.68e-14	1.77e-11	-12.509	3.6826	0.566	-30.189
Cl ⁻	-0.13	3.65e-05	5.51e-06	1.29e-03	-4.438	9.45e+03	3.975	-3.756
Fe ⁺²	-0.15	3.42e-13	5.17e-14	1.91e-11	-12.466	17.5904	1.245	-28.526
Fe ⁺³	-0.04	1.87e-08	2.82e-09	1.04e-06	-7.728	52.467	1.72	-16.525
FeCl ⁺	-0.28	9.83e-13	1.48e-13	8.98e-11	-12.007	28.5021	1.455	-26.988
FeCl ⁺²	-0.17	1.38e-06	2.08e-07	1.26e-04	-5.861	1.48e+02	2.17	-11.19
FeO ⁺	-0.26	2.75e-10	4.15e-11	1.97e-08	-9.561	32.3612	1.51	-21.229
H ₂ AsO ₄ ⁻	-0.76	5.80e-06	8.76e-07	8.17e-04	-5.237	1.62e+03	3.21	-7.358
H ₃ AsO ₄ [*]	-0.77	2.83e-02	4.27e-03	4.01e+00	-1.549	1.3023	0.115	-5.992
HAsO ₄ ⁻²	-0.75	3.30e-15	4.99e-16	4.62e-13	-14.481	2.96e+07	7.471	-18.832
HClO [*]	-0.14	3.16e-12	4.77e-13	1.66e-10	-11.501	4.4686	0.65	-27.675
HSO ₄ ⁻	-0.73	1.31e+00	1.98e-01	1.28e+02	0.119	1.27e+03	3.104	4.729
Mg ⁺²	-0.45	6.08e-03	9.18e-04	1.48e-01	-2.216	45.0382	1.654	-3.985
MgCl ⁺	-0.57	1.53e-02	2.31e-03	9.13e-01	-1.816	84.9052	1.929	-2.43
Mn ⁺²	-0.25	1.44e-05	2.18e-06	7.92e-04	-4.841	5.7908	0.763	-12.082
Mn ⁺³	-0.14	1.14e-13	1.72e-14	6.28e-12	-12.942	1.34e+02	2.128	-27.591
MnCl ⁺	-0.37	3.19e-04	4.81e-05	2.88e-02	-3.497	1.928	0.285	-10.086
MnSO ₄ [*]	-0.97	6.62e+00	1.00e+00	1.00e+00	0.821	13.3146	1.124	1.789
Na ⁺	-0.26	2.65e-01	4.00e-02	6.10e+00	-0.576	1.5177	0.181	-3.601
NaCl [*]	-0.39	3.48e-02	5.25e-03	2.03e+00	-1.459	13.3146	1.124	-3.46
SO ₄ ⁻²	-0.72	3.45e-05	5.21e-06	3.31e-03	-4.463	1.63e+07	7.211	3.638
SiO ₂ [*]	-0.86	5.29e-07	7.98e-08	3.18e-05	-6.277	51.2273	1.71	-13.207
HCl ⁺	-0.14	1.54e-02	2.33e-03	5.62e-01	-1.812	0.064	-1.194	-9.611
H ⁺	-0.01	9.77e-03	1.47e-03	9.85e-03	-2.01	0.1039	-0.983	-9.584
H ₂ O	-0.24	5.91e+00	8.92e-01	1.61e+01	0.772	1	0	-0.914

В заключении следует отметить, что в результате проведенных исследований впервые составлена химическая матрица многокомпонентной гетерогенной системы: сурьмяной кек-оксид марганца (IV) - серная кислота- хлорид натрия //Si (0.67), Fe (0.40), Al (0.05), Ca (0.03), Mg (0.003), S (0.2), As (0.004), Sb (0.02), Cl (1.1), H (0.07), O (1.52)// и осуществлено моделирование при минимуме энергии Гиббса. На основании анализа реакций взаимодействия сурьмяного кека с выщелачивающим агентом (MnO₂ - H₂SO₄ - NaCl) в растворе показано, что сурьма сначала переходит в хлороксид (SbOCl), а затем в оксид (Sb₂O₃ и Sb₂O₅). Установлено значение *pH* раствора и при других температурах раствора ($P = 10^5 \text{ Па}$): 288 K, *pH* = 2,05, *Eh* = 1,14 B; 298 K, *pH* = 1,96, *Eh* = 1,15 B; 318 K, *pH* = 2,02, *Eh* = 1,13 B; 338 K, *pH* = 2,14, *Eh* = 1,12 B; 358 K, *pH* = 2,3, *Eh* = 1,1 B, т.е. *pH* раствора изменилась от 1,96 до 2,3, ионная сила равна 10. Отсюда следует, что в кислой среде (*pH* = 1,96-2,3) сурьма из сурьмяного кека выщелачивается в виде хлороксида, а затем превращается в пентаоксид. Хлорирующим агентом сурьмяного кека служил-хлорид натрия.

Найдено концентрационное распределение заряженных частиц в водном растворе (Al⁺³, AlOH⁺², Ca⁺², CaCl⁺, CaCl₂, CaHSiO₃⁺, CaOH⁺, Cl⁻, Fe⁺², Fe⁺³, FeCl⁺, FeCl⁺², FeO⁺, H₂AsO₄⁻, H₃AsO₄^{*}, HAsO₄⁻, HClO, HSO₄⁻, Mg⁺², MgCl⁺, Mn⁺², Mn⁺³, MnCl⁺, MnSO₄, Na⁺, NaCl, SO₄⁻², HCl, H⁺, H₂O), молекул и конденсированных веществ в газовой и твердой фазах при минимуме энергии Гиббса (табл.4-6). Рассчитаны физико-химические и термодинамические характеристики рассматриваемой модельной системы: температура; давление; объем; масса; плотность; энергия Гиббса; энтальпия; энтропия; внутренняя энергия, теплоемкость, ред-окс потенциал *Eh*; логарифм концентрации электронов в растворе (*pe*), водородный показатель, ионная сила (I), химический потенциал, моляльность, мольное количество, коэффициент активности, парциальное давление газов (табл.1-6).

Адекватность предложенной физико-химической модели установлена на основе анализа результатов расчетных и экспериментальных исследований, полученных в многокомпонентной гетерогенной системе: сурьмяной кек - оксид марганца (IV) - серная кислота – хлорид натрия, а также составлением массового баланса, входящих элементов в систему и весового процентного баланса отдельных фаз (табл.1 и 2).

Литература

1. Усубакунов М.У. Изучение хлорируемости соединений сурьмы хлористым водородом / М.У. Усубакунов, О. Сатывалдиев, К.А. Токбаева и др. // Химия и технология редких и цветных металлов. – Ф.: Илим, 1985. – С.112 – 115.
2. Сатывалдиев О. Извлечение сурьмы из руд в виде летучих хлоридов / О. Сатывалдиев, З.Д. Туратбекова, Е.А. Петровская. // Химия и технология редких цветных металлов и солей. – Ф.: Илим, 1986. - №10. – С. 52 – 55.
3. Karpov I.K. The convex programming minimization of five thermodynamic potential other than Gibbs energy in geo-chemical modeling/ Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A.// Amer. J. Sci. 2002. 302, 281-311.
4. Karpov I.K Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms/ Karpov I.K Chudnenko K.V., Kulik D.A.// Amer. J. Sci., 1997. 297, P.767-806.
5. Helgeson H.C. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals/ Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.// Amer. J. Sci. 1978. 278A, 1-229.
6. Holland T.J.B. An enlarged and updated internally consistent thermo-dynamic data set with uncertainties and correlations: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2O_2$ / Holland T.J.B. Powell R.// J. Metamorphic Geology 1990. 8, 89-124.
7. Reid R.C. The properties of gases and liquids/ Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.// 3d edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977. 592 p.
8. Chase M.W. Thermodynamical Tables Third Edition/ Chase M.W., Jr., Davies C.A., Downey J.R., Jr., Frurip D.J., McDonald R.A., Syveerud A.N.// J. Phys. & Chem. Reference Data 1985. 14 Supplement 1, part 1 - 926 p., part 2 - 1856 p.

УДК: 546.87;(575.2)(04)

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ ВИСМУТА

Сырымбекова Э.И.

КГТУ им. И. Раззакова, Бишкек, Кыргызская Республика

E-mail:erkina_s@list.ru

Берилген макалада бөлмөлүк температурада ар кандай суюктуктардагы бирдик импульс энергиясы 0,05 Дж болгон импульстук плазманы колдонуп 3 нм-ден 70 нм-ге чейинки өлчөмдөгү висмуттун наноструктуралык бөлүкчөлөрүнүн пайда болушунун чөйрөгө көз карандысы каралды.

В данной работе рассматривается влияние среды на формирование наноструктурных частиц висмута размерами от 3 нм до 70 нм с использованием импульсной плазмы при энергии единичного импульса 0,05 Дж в различных жидкостях при комнатной температуре.

In this paper the influence of the environment on the formation of nanostructured bismuth particles with sizes ranging from 3 nm to 70 nm using a pulsed plasma energy in a single pulse 0, 05J in various liquids at room temperature.

Для формирования наноструктур необходимы способы, позволяющие насыщать энергией вещество. Самыми приемлемыми для формирования наноструктурных материалов представляются условия, возникающие при действии разнообразных видов концентрированной энергии (плазменные струи, ускоренные электронные потоки, ударные волны, лазерные лучи и другие виды излучений). Но все эти уже известные методы получения наноматериалов требуют больших затрат из-за потерь энергии в окружающую среду, громоздкого аппаратного оформления и низкого выхода конечных продуктов.

Одним из самых локализованных и эффективных высокоэнергетических воздействий для наноструктурирования твердого тела является импульсная плазма, создаваемая в жидкостях [1].

В этой статье рассматривается влияние органической среды на формирование наноструктурных частиц висмута в импульсной плазме при комнатной температуре.

Диспергирование висмута чистотой 99,97 % проводили в импульсной плазме, создаваемой в бензоле марки «х.ч.»; в абсолютном бензоле (высушенном металлическим натрием) и толуоле.

Высушенные порошки были подвергнуты рентгенофазовому (Rigaku RINT-2500 с $CuK\alpha$ - излучением ($\lambda=1,54187 \text{ \AA}$)) и электронно-микроскопическому анализам (сканирующий электронный микроскоп

Литература

1. Усубакунов М.У. Изучение хлорируемости соединений сурьмы хлористым водородом / М.У. Усубакунов, О. Сатывалдиев, К.А. Токбаева и др. // Химия и технология редких и цветных металлов. – Ф.: Илим, 1985. – С.112 – 115.
2. Сатывалдиев О. Извлечение сурьмы из руд в виде летучих хлоридов / О. Сатывалдиев, З.Д. Туратбекова, Е.А. Петровская. // Химия и технология редких цветных металлов и солей. – Ф.: Илим, 1986. - №10. – С. 52 – 55.
3. Karpov I.K. The convex programming minimization of five thermodynamic potential other than Gibbs energy in geo-chemical modeling/ Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A.// Amer. J. Sci. 2002. 302, 281-311.
4. Karpov I.K Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms/ Karpov I.K Chudnenko K.V., Kulik D.A.// Amer. J. Sci., 1997. 297, P.767-806.
5. Helgeson H.C. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals/ Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.// Amer. J. Sci. 1978. 278A, 1-229.
6. Holland T.J.B. An enlarged and updated internally consistent thermo-dynamic data set with uncertainties and correlations: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$ / Holland T.J.B. Powell R.// J. Metamorphic Geology 1990. 8, 89-124.
7. Reid R.C. The properties of gases and liquids/ Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.// 3d edition, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977. 592 p.
8. Chase M.W. Thermodynamical Tables Third Edition/ Chase M.W., Jr., Davies C.A., Downey J.R., Jr., Frurip D.J., McDonald R.A., Syveerud A.N.// J. Phys. & Chem. Reference Data 1985. 14 Supplement 1, part 1 - 926 p., part 2 - 1856 p.