МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ТАДЖИКИСТАНА
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

УДК: 536.8:620.1:621 На правах рукописи

РАХИМЗОДА ХАЁТ ШИФОКУЛ

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СУРЬМЫ ИЗ СУРЬМЯНО-СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

05.17.00 – Химическая технология (05.17.01 – Технология неорганических веществ)

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,

член-корреспондент НАН Таджикистана

Бадалов Абдулхайр

Душанбе – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА СУРЬМЫ В ТАДЖИКИСТАНЕ И ЗА РУБЕЖОМ (литературный обзор) 13

1.1. Месторождения и промышленные типы руд сурьмы 14

1.1.1. Антимонит – первичный минерал сурьмы 15

1.2. Современное состояние технологии извлечения сурьмы 17

из антимонита 17

1.3. Текущий сценарий применения сурьмы в новых технологиях 23

1.4. Перспективы производства сурьмы в Таджикистане 26

1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи работы 30

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ СУРЬМЯНОГО РУДНОГО СЫРЬЯ - СУЛЬФИДНЫХ СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ 32

2.1. Классификация сурьмяного сырья и схемы его переработки 32

2.2. Сульфидные и оксидные руды Джижикрутского месторождения 35

2.3. Технология обогащения руды в ТА ООО «СП «Анзоб» 38

2.4. Анализ технологических методов переработки сульфидных 40

сурьмяных концентратов 40

2.4.1. Пирометаллургические способы 40

2.4.1.1. Дистилляционный обжиг сурьмяного рудного сырья и концентрата 43

2.4.2. Гидрометаллургические способы 46

2.5. Заключение и выводы 49

ГЛАВА 3. ОСНОВЫ МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФИДНО-СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ХЛОРИРУЮЩИМ ОБЖИГОМ 51

3.1. Методы и теоретические основы механической активации минеральных руд 51

3.2. Характеристика материалов и методика проведения экспериментов 57

3.3. Процесс хлорирующего обжига механически активированного 66

сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом натрия 66

3.3.1. Термодинамический анализ процесса обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция 67

3.3.2. Определение продуктов взаимодействия механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия 79

3.4. Процесс хлорирующего обжига механически активированного 88

сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом кальция 88

3.5. Заключение по третьей главе 95

ГЛАВА 4. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОГАРКОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУРЬМУ. ЭЛЕКТРОЛИЗ СУЛЬФАТА СУРЬМЫ 99

4.1. Определение сурьмы в растворе 99

4.1.1. Гидрометаллургический способ переработки сурьмасодержащих огарков 101

4.1.2 Фильтрация пульп и растворов 111

4.2. Оптимизация параметров процесса электролиза сурьмы из сульфата сурьмы 112

4.3. Заключение и выводы по главе 123

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 127

ВЫВОДЫ 130

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 132

ПРИЛОЖЕНИЕ А 155

ПРИЛОЖЕНИЕ Б 158

ПРИЛОЖЕНИЕ В 164

ПРИЛОЖЕНИЕ Г 165

ПРИЛОЖЕНИЕ Д 166

ПРИЛОЖЕНИЕ Е 167

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Sb – химический символ сурьмы (единственный химический элемент, имеющий персидское название);

Антимонит (Sb_2S_3) - основная сурьмяная руда;

ЖМБ – жидкометаллическая батарея;

ЛИА – литий -ионный аккумулятор;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

ЦПМ - центробежная планетарная мельница;

НТП - наноструктурированный тонкий поглотитель;

АТО - оксид олова, легированный сурьмой;

PCRAM - оперативная память с фазовым переходом;

IRPDs - инфракрасный фотодетектор;

ТБО - твердые бытовые отходы;

ГОК – горно-обогатительный комбинат;

Ж – жидкое состояние;

ΔH – изменение энтальпии реакции;

ΔC_p – изменение изобарной молярной теплоемкости;

K_p – константа равновесия;

ΔG – изменение энергии Гиббса реакции;

ΔS – изменение энтропии реакции;

F – постоянная Фарадея.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Наличие богатых природных ресурсов и комплексных месторождений полезных ископаемых, относительно недорогой и доступный источник электроэнергии являются надежной основой для развития металлургической промышленности Республики Таджикистан и успешного осуществления стратегической задачи страны — перехода от аграрного к индустриально-аграрному.

Среди полезных ископаемых в Таджикистане сурьма является одним из стратегических и прибыльных продуктов горнодобывающей промышленности и относится к группе тяжелых цветных металлов. Разработка эффективных способов переработки сульфидно-сурьмяных (сурьмянистых) минеральных руд и концентратов, достижение более высокой степени извлечения сурьмы и других сопутствующих ценных металлов имеет особое значение для развития промышленности и реальной экономики страны.

Степень изученности проблемы. Переработка различных минеральных руд и концентратов с применением методов механической активации и хлорирования являются эффективной, и широко применяются в различных областях химии и химической технологии. Однако каждое месторождение полезных ископаемых имеет свою специфику и требует особого подхода. Сведений о применении этих методов для сурьмосодержащих руд недостаточно, особенно для сурьмянистых концентратов месторождения Джижикрута.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель диссертационной работы**:** разработка эффективных технологических схема (моделей), направленных на переработку сульфидно-сурьмяных концентратов с возможно максимальными извлечениями сурьмы.

Указанная цель осуществлялась решением следующих **задач**:

- проведением анализа состояния и перспектив сурьмяных производств в Таджикистане и в зарубежных странах;

- исследованием фазовых, гранулометрических, химических составов концентратов сурьмы, имеющихся в месторождении Джижикрут, разработка

технологической модели по извлечению сурьмы, являющейся более эффективной;

- определением оптимальных критериев для осуществления предварительной механической активации сульфидно-сурьмяных концентратов;

- для взаимодействия основных компонентов концентратов сурьмы с NaCl и $CaCl_2$ провести термодинамическую оценку с определением оптимальных критериев проведения хлорирующего обжига;

- разработкой принципиальной технологической схему процесса хлорирования переработки сурьмянистых концентратов кислотным выщелачиванием, обеспечивающим высокое извлечение сурьмы;

- оптимизировать условия проведения процесса получения сурьмы методом электролиза растворов.

Объектами исследования являются сурьмянистые концентраты Джижикрутского месторождения (ТА ООО СП «Анзоб» (Таджикистан)).

Предмет исследования. Разработка технологической схемы извлечения сурьмы, включающая предварительное кондиционирование концентрата методом механической активации с последующим хлорирующим обжигом, кислотным выщелачиванием кека и электролизом фильтрата процесса выщелачивания.

Методы исследования. Работа выполнена с применением ряда современных методов исследования: минералогический состав местных руд анализирован методами оптической (Поляризационный микроскоп LEICA DM4500 P, видеокамера Leica DFC 490 и программное обеспечение для анализа изображения минерал и концентратов) и электронной микроскопии (микроскоп Tescan VEGA 3 LMH); дифрактометрии (дифрактометр Ирrker D2 Phaser, с программным обеспечением Diffrac.Topas и Diffrac.Eva); химический анализ концентрата проведён методом искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) с помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой JMS-BM-2 (Япония); рентгенофазовым методами (Дрон-3.0 Cu-анод; Ni-фильтр) и рентгенофлюоресцентный анализатор RFA-DX- 2800M; адсорб-

ции реагентов на поверхности минералов изучены методом ИК-спектроскопии (Irrker ALPHA с модулем НПВО, IrrkerVertex 70); элементы в водных растворах анализировали методом ICP-спектрометрии на приборе ИСП-АЭС OPTIMA 7000PV фирмы Perkin Elmer при использовании стандартных растворов, полученных из ГСО Эко Аналитика, pH растворов измеряли с помощью pH-метр/иономера ИТАН. Обработка полученных результатов и установление зависимостей проведены с помощью стандартной программы Microsoft Excel. Термодинамический анализ возможных процессов, протекающих в исследуемых системах, проведён известными полуэмпирическими методами.

Отрасль исследования – технология чёрных, цветных и редких металлов.

Этапы исследования. Исследование по теме диссертации охватывает период 2020-2023 годов и состоит из следующих этапов:

- сбор и изучение литературных сведений по сурьмасодержащим минеральным рудам, способов переработки концентратов и производству сурьмы, в частности на Джижикрутском месторождении (ТА ООО СП «Анзоб»);

- изучение процесса механической активации сурьмянистого концентрата Джижикрутского месторождения, определение оптимальных условий активации концентрата;

- проведение процесса хлорирующего обжига механоактивированного сурьмянистого концентрата хлоридом натрия, установление условий достижения высокой степени извлечения сурьмы;

- проведение процесса хлорирующего обжига механоактивированного сурьмянистого концентрата хлоридом кальция, установление условий достижения высокой степени извлечения сурьмы;

- разработка метода сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига сурьмянистых концентратов;

- разработка и установление оптимальных условий получения сурьмы методом электролиза из раствора сульфата сурьмы.

Основная информационная и экспериментальная база.

Информационная база охватывает поиск работ по диссертационной

теме через научные журналы с использованием международных информационных систем.

Работа проведена на **экспериментальной базе** кафедры металлургии Горно-металлургического института Таджикистана, в лабораториях Таджикско-Американского общества с ограниченной ответственностью «СП Анзоб» (Испытательная лаборатория ТА ООО СП «Анзоб»), Физико-технического института имени С.У. Умарова НАН Таджикистана и в Центральной научной исследовательской лаборатории ГУП «Таджредмет».

Научная новизна работы заключается в том, что:

- определены оптимальные условия метода механической активации сульфидно-сурьмяных концентратов ТА ООО СП «Анзоб» Джиджикрудского месторождения, способствующие повышению вскрываемости концентратов и извлечению сурьмы почти в два раза;

- проведен термодинамический анализ основных химических процессов, протекающих при хлорирующем обжиге сульфидно-сурьмяных концентратов. Для процессов хлорирующего обжига с помощью NaCl и $CaCl_2$ выявлены высокие термодинамические вероятности их протекания. Сравнение реагентов показало, что в качестве хлорирующего реагента эффективней использовать хлорид кальция;

- разработан и осуществлён процесс хлорирующего обжига механоактивированных сурьмянистых концентратов хлоридами натрия и кальция. Определены оптимальные условия проведения процесса при пониженных температурах 450-500°C по сравнению с практическим прототипом (1100-1200°C);

- определены оптимальные физико-химические критерии для реакций сернокислотной переработки продуктов в хлорирующем обжиге концентратов сурьмы, способствующих максимальным извлечениям сурьмы в продуктивные растворы;

- проведена разработка обобщённых усреднённых технологических схем для хлорирующего обжига концентратов сурьмы и дальнейшего выщелачивания полученных продуктов серной кислотой;

- определён оптимальный режим получения кондиционного металла сурьмы из раствора сульфата сурьмы (III).

Теоретическая значимость исследования. Рассмотрены теоретические аспекты процессов механической активации сурьмянистых концентратов и электролиза сульфата сурьмы, термодинамический анализ основных процессов, протекающих при хлорирующем обжиге концентратов.

Практическая значимость. Предложен и осуществлён комбинированный способ получения кондиционной марки сурьмы **(Су2)** из механически активированного сурьмянистого концентрата путём хлорирующего обжига, сернокислотного выщелачивания продуктов обжига и электролиза раствора сульфата сурьмы (III). Процесс хлорирующего обжига на основе местного сырья может проводиться при температурах 450-500°С, что значительно ниже по сравнению с производственным циклом. Улучшается вскрываемость концентрата и перевод соединений сурьмы в технологически перерабатываемые сурьмянистые концентраты. Предусматривается возможность утилизации отходов и повторное их применение в цикл, отсутствие газовых выбросов.

По результатам исследований получены три малых патента Республики Таджикистан, которые внедрены на ТА ООО СП «Анзоб» и ГУП «Таджредмет».

Основные положения, выносимые на защиту:

- технологические особенности процесса переработки и механической активации сурьмянистого месторождения Джиджикруд;
- результаты исследования процесса хлорирующего обжига механически активированного сурьмянистого концентрата с использованием хлоридов натрия и кальция, улучшения вскрываемости концентрата и оптимальных условий процесса;
- результаты исследования процесса сернокислотного выщелачивания продуктов обжига концентрата. Оптимальные условия проведения процесса, при которых достигается максимальное извлечение и растворение соединений сурьмы;

- разработанные принципиальные технологические схемы переработки сурьмяного концентрата и кислотного выщелачивание огарка и извлечения и растворения соединений сурьмы в технологических растворах;

- результаты разработки технологической схемы процесса электролиза и выявление оптимальных условий протекания процесса.

Личный вклад заключается в непосредственном участии во всех этапах выполнения работы: формулировке темы, в сборе, обработке и анализе литературных сведений по теме диссертации. В проведении экспериментов на всех этапах разработанного цикла получения кондиционной марки сурьмы из механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата путём хлорирующего обжига, сернокислотного выщелачивания продуктов обжига и электролиза раствора сульфата сурьмы (III). В применении расчётных методов, обработке и анализе экспериментальных и расчётных данных, составлении выводов и опубликовании материалов диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научно-практических конференциях:

международных: ГНУ «Центр исследований инновационных технологий» при НАНТ (г. Душанбе, 2020, 2022); «Состояние и основные проблемы горно-металлургической промышленности Таджикистана» (г. Бустон, 2020); «Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан» (Ч. II. – Душанбе: РТСУ, 2021); Промышленный форум «Стабильные шаги по развитию национальной промышленности», посвященный 15-летию со дня создания Горно-металлургического института Таджикистана (г. Бустон, 2021); «Современные проблемы металлургической промышленности», (г. Душанбе, ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2021); «Состояние и основные проблемы горно-металлургической промышленности Таджикистана (г. Бустон, 2022); V Международное книжное издание “Лучший молодой учёный-2022”

Республики Казахстан (г. Нур-Султан, 2022); «Использование природных ресурсов, экология и устойчивое развитие» в рамках Международного десятилетия действий “Вода для устойчивого развития на 2018-2028 годы” (г. Бустон, 2022); «Современные проблемы точных наук в подготовке высококвалифицированных кадров для горно-металлургической отрасли страны» (г. Бустон, 2023); Международный институт перспективных исследований им. М.В. Ломоносова (г. Омск, 2023); «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых» (г. Бустон, 2023); on-line конференция «Электрические сети: Надежность, Безопасность, Энергосбережение и Экономические аспекты» (г. Казань, КГЭУ, 2023); «Исследование и применение низкоуглеродной металлургии и поиск новых методов производства с использованием зеленой энергетики» (Китай, г. Чанша, Центральный Южный университет, 2023); XVIII Нумановские чтения “Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты” (г. Душанбе, 2023); «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», посвящ. академику Х. Сафиеву, (г. Душанбе, ТНУ, 2023); Международная конференция «Энергия-Земля-Окружающая среда-Инженерия», Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, UJICY (Узбекско-Японский инновационный центр молодежи) (г.Ташкент, Узбекистан, 2023);

республиканских: «Интеграция геометро-графических, точных и технических дисциплин в процессе подготовки инженеров», посвящ. 30-летию государственной независимости Республики Таджикистан, (г. Бустон, 2021); «Организация технологических перевозок грузов в открытых горных месторождениях Республики Таджикистан» (г. Бустон, 2022); «Эффективная металлургическая переработка, экология и устойчивое развитие» (г. Бустон, 2023).

Результаты диссертации применены в ТА ООО СП «Анзоб», ГУП «Таджредмет» (имеются акты внедрения) и могут быть полезными Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, его подразделениям, проектным учреждениям и научным учреждениям НАН Таджикистана.

Полученные результаты работы могут быть использованы в технических вузах, на технологических факультетах при подготовке специалистов по металлургическим, химическим, химико-технологическим и энергетическим профилям.

Получены три малых патента Республики Таджикистан

Публикация. Основное содержание работы изложено в 37 научных публикациях, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан - 5, ВАК Российской Федерации - 2, ВАК Республики Узбекистан - 3, США – 1, в материалах научных конференций различного уровня – 23, получено 3 (три) малых патента РТ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 167 страницах, содержит 25 таблиц, 40 рисунков, 6 приложений и список использованной литературы, включающий 161 наименование.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА СУРЬМЫ В ТАДЖИКИСТАНЕ И ЗА РУБЕЖОМ (литературный обзор)

Сурьма является важным и стратегическим материалом. Мировое годовое потребление первичной сурьмяной продукции в пересчете на металл оценивается более чем 120 тыс. т /год.

В развитых государствах, как США и страны Евросоюза (ЕС), сурьма входит в классификацию важнейшего критического сырья. В мировом производстве сурьмы лидирующее положение принадлежит Китаю, где в период 2015-2019 гг. было произведен в среднем 67% сурьмы от мирового производства, далее на втором и третьем местах соответственно находятся Российская Федерация и Таджикистан. Применение сурьмы в настоящее время разнообразно – это промышленность, современные новые технологические отрасли (производство пластмасс, сотовых панелей и др.), в которых в основном используется триоксид сурьмы, являющийся основным продуктом переработки сурьмяных руд. Спрос на этот металл значительно высок в связи с развитием современных технологий, но имеются прогнозы, что при сохранении темпов производства сурьма в 2050 году может стать одном из наиболее дефицитных металлов.

Сурьма (Sb) – один из важнейших химических элементов, который широко применяется во многих промышленных отраслях – это полупроводники, сплавы, антипирены и др. Основной минерал сурьмы – это сульфидный минерал стибнит с химической формулой (Sb_2S_3). Сурьма имеет множество промышленных применений, в частности, разработка аккумуляторов с большими ёмкостями попадает в категорию зелёной энергетики и инновационных технологий.

В настоящее время известны более 100 природных минералов, в составе которых присутствует сурьма. Н для промышленной добычи наибольшее значение имеют антимонитовые руды, при переработке которых получают оксид сурьмы (Sb_2O_3) и металлическую сурьму. В настоящее время почти 20% миро-

вого производства сурьмы приходится на вторичное сырьё, в первую очередь, это отработанные отходы (свинцово-кислотные автомобильные аккумуляторы) и, в меньшей мере, отходы производств свинца, меди, золота, содержащие в своих составах сурьму.

Сурьма, как известно, элемент малораспространенный, однако известно около 340 минералов, в составе которых присутствует сурьма, 230 минералов – сурьмяно-ртутных, 38 – ртуть-сурмяносодержащих минералов. Основным сурьмяным минералом является антимонит с химической формулой (Sb_2S_3). В прогрессивных металлургических и гидрометаллургических методах в основном используется в качестве исходного сырья руда антимонита. В последние десятилетия начало широко развиваться отрасль биогидрометаллургии. В литературе широко обсуждаются вопросы, касающиеся обзоров международных сценариев производства сурьмы, современные тенденции мирового рынка сурьмы, рассматриваются общие и текущие достижения исследований, направленных на развитие новых технологий по переработке сурьмяных руд. Широко представлены современные достижения по переработке антимонитовых руд при помощи вышеуказанных способов экстракционных металлургических методов, большое внимание уделяется технологическим усовершенствованиям и методам выщелачивания, являющимся эффективными методами извлечения сурьмы из руд. Также обсуждаются и обобщаются перспективы развития этой отрасли с практической и фундаментальной точек зрения.

1.1. Месторождения и промышленные типы руд сурьмы

Сурьмяные месторождения, имеющие промышленное значение, являются в основном гидротермальными. Они образовались в условиях небольших глубин (0,2-3,0 км) и невысоких температур (от 60 до 150-200°C). Промышленное значение имеют среднетемпературные гидротермальные месторождения комплексных, в том числе медно-сурьмяных (тетраэдритах) и свинцово-сурьмяных руд [1].

Промышленная ценность месторождений определяется обычно не столько принадлежностью их к тому или иному геологическому типу, сколько благоприятным сочетанием таких параметров, как масштабы месторождения (запасы металла в нем), его форма и условия залегания, качество руд, и их вещественный состав, технологические свойства, присутствие и количественное содержание сопутствующих примесей, как полезных, так и вредных и др. параметры.

Известны несколько различных классификаций сурьмяных руд, в основном, это классификация по степени окисленности руды, которая имеет важное значение в технологических процессах, где руда подразделяется на три больших класса - окисленные руды, в которых оксидов сурьмы свыше 60%, сульфидные руды, в которых окисленность ниже или равна 20%, и смешанные оксидно-сульфидные руды, где содержится не менее 60% оксидов сурьмы.

1.1.1. Антимонит – первичный минерал сурьмы

Для производства сурьмы самой известной рудой можно назвать антимонитовые руды, где основной минерал – анитимонит, имеющий химическую формулу Sb_2S_3, этот минерал обладает ярким металлическим блеском, широко встречается в природе, имеет окраску от серебристо-серой до свинцово-серой. Как непрозрачный минерал Sb_2S_3 содержит 71,4% Sb и 28,6% серы; он имеет орторомбическую кристаллическую систему, иногда тускнеющую и переливающуюся [3]. Антимонит может встречаться в качестве основного месторождения или может быть обнаружен в связи с другими типами рудных месторождений. Однако большинство его основных месторождений встречается в меньшем количестве или рассеяно небольшими частями на данной территории вместе с более низкими содержаниями Sb. Такие месторождения в большинстве случаев экономически неизвлекаемы [4]. Как правило, антимонит встречается в месторождения карбонатозамещения (1,5-25% Sb_2S_3), эпитермальных золотосурьмяных жильных месторождениях (0,1–3,5% Sb_2S_3), восстановленно-магматических месторождениях (0,1–1,5% Sb_2S_3), полиметаллических жильных месторождениях (0,1–3,5% Sb_2S_3) и месторождениях горячих источников

(0,1–0,2% Sb_2S_3), формирующихся при низких температурах [5-6]. Sb_2S_3 также можно найти в качестве сопутствующего минерала рядом с другими минералами - кварцем (SiO_2), пиритом (FeS_2), аурипигментом (As_2S_3), реалгаром (AsS), киноварью (HgS), галенитом (PbS), или как массивные минералогические агрегаты гнейсовых или гранитных пород [5]. Самым крупным месторождением сурьмы является Южно-китайское месторождение Сикуаншань. В его составе присутствуют различные типы руд – это барит-кварц-антимонитовый, кальцит-антимонитовый, кварц-антимонитовый, флюорит-кварц-антимонитовый, в которых основным рудообразующим минералом является Sb_2S_3, связанный с жильными минералами баритом, кварцем, флюоритом и кальцитом [7]. В Боливии, Австралии и Нью-Брансуике зоны Au-Sb демонстрируют гидротермальную карбонатную структурно контролируемую минерализацию и ассоциацию с черными сланцами и обломочными породами [8]. В Австралии золотосурьмяная руда рудника Хиллгроув встречается в виде мезотермальной антимонитово-золотой минерализации в жилах. Руда содержит 5% минерала Sb_2S_3 и 3,6% Sb. Двумя основными минералами, связанными с изменением вмещающих пород, являются арсенопирит и мышьяковистый пирит, присутствующие параллельно с кварцем в гранитных и мета осадочных вмещающих породах, как преобладающая пустая порода. В составе антимонита достаточно часто можно встретить карбонатные минералы – кальциты, железистые доломиты и анкериты [9].

Ученые [10] провели некоторые исследования эпитермального месторождения Sb в Турции. Авторы обнаружили две основные минерализации руд, содержащих Sb_2S_3, т.е. жильные месторождения кварц-пирит-антимонита и кварц-антимонита, в составе которых также присутствуют отдельные жильные минералы – серициты, кальциты, крупно- и мелкозернистые кварцы. В частности, аналогичные исследования проводились на месторождении Emirli Sb_2S_3 с содержанием руды 450 000 тонн, в которой содержание сурьмы достигало 5–7% Sb, месторождения структурно контролируются и встречаются в виде жил и прожилков [11].

В Канаде, на руднике Eskay Creek, который является крупным производителем золота и серебра в провинции Британская Колумбия, Sb_2S_3 встречается в руде в качестве основного сульфидного минерала. В этих месторождениях Sb_2S_3 тесно связан с другими сульфидами, в месторождении также встречаются сульфосоли и арсениды (ллингиты, кобальтиты, тетраэдриты, пириты, сфалериты и галениты) [12]. Обнаруженные в Иране в эпитермальном месторождении золота Сари-Гунай сурьмяные руды являются жильными рудами в эпитермальных аурипигмент-реальгар-стибнит-пирит-кварцевых жилах, которые связаны с реальгаром, аурипигментом, киноварью и чрезвычайно редким проволочным золотом [13]. Аналогичным образом Кадамжайское и Чаувайское сурьмяно-ртутные месторождения (Кыргызстан) представляют собой низкотемпературные гидротермальные месторождения.

Минеральные системы Sb-Hg, которые связаны с металлическими минералами, такими как пирит, марказит, арсенопирит, реальгар, аурипигмент, типичные для месторождений золота карлинского типа [14].

Было показано, что минерализация Au-Sb-W в районе Sb_2S_3 Айдахо (США) уникальна в мире из-за своего местоположения, где множественные магматические импульсы пересекали благоприятные осадочные вмещающие породы, а обильному потоку гидротермальных флюидов способствовали длительные жилые структурные зоны. Это делает его ассоциированным с широким спектром других минералов [15].

1.2. Современное состояние технологии извлечения сурьмы из антимонита

Обеспечение значительных объёмов поставок необходимого сырья является сложной задачей и привлекает широкое внимание как развитых, так и развивающихся государств [16]. Уделяется внимание не только их необходимости для экономического производства, но и использованию в новых технологиях [17]. Сурьма (Sb) – один из таких интересных металлов, который находит множество применений в современных отраслях промышленно развитых

государств [18]. Правительство США В 2018 г. отнесло сурьму к критическому сырью (CRM) [19]. С 2016 по 2019 гг. основные поставки сурьмы в США осуществлялись из Китая, поставляя 46% металлического сырья и порошка сурьмы и 63% общего объёма металлов и оксидов [20]. Соотвесттвенно, Европейская комиссия (ЕК) классифицировала сурьму как важнейшее сырье на основании экономической важности и риска поставок последовательно в 2011, 2014, 2017 и 2020 гг. Для стран Европейского Союза импорт сурьмы составляет 100%. Эта огромная зависимость обусловлена отсутствием первичных сурьмянистых руд в Европе. В страны Европейского Союза сурьмяные руды и их концентраты экспортирует Турция (около 62% общего импорта) [21]. Кроме этого, при нынешних темпах добычи прогнозируется, что мировые извлекаемые ресурсы сурьмы будут исчерпаны к 2050 году [22]. Во всем мире этот металл производят более чем в 15 странах [23]. Основные страны-производители сурьмы за период 2015-2019 гг. перечислены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. – Основные страны-производители сурьмы (10^3 тонн) (2015- 2019 гг.), согласно данным [20-31]

Страна	Добыча полезных ископаемых (годы, тонн)						
	2015	2016	2017	2018	2019	Среднее (2015-2019)	
						тонн	%
Китай	110,0	108,0	98,00	89,00	89,00	98,92	67,20
Таджикистан	8,00	14,00	14,00	15,20	28,00	15,84	10,76
Россия	9,00	8,00	14,40	30,00	30,00	18,28	12,42
Австралия	3,70	5,00	3,12	2,17	2,03	3,20	2,18
Боливия	4,20	2,67	2,70	3,11	3,00	3,14	2,13
Турция	2,50	4,00	2,00	2,40	2,40	2,66	1,81
Бирма	3,00	3,00	1,00	2,64	6,00	3,13	2,13
Другой	1,60	3,33	1,78	1,88	1,57	2,03	1,38
Общий	142,00	148,00	137,00	147,00	162,00	147,20	100,00

Так, в период с 1900-2013 гг., то есть за 113 лет среднемировое производство сурьмы увеличилось и достигло 5,6% в год. Уже более столетия Китай является основным мировым поставщиком сурьмы, на его долю приходится более 87% международного производства сурьмы и её концентратов [24]. Но в последние десятилетия в Китае отмечается снижение сурьмяных производств, в 2010 году - более чем на 80% международного производства и в 2020 году – примерно на 50% [25]. Основная сурьмяная продукция на мировом рынке – сурьмяная руда, сурьмяные концентраты и металлическая сурьма различной степени чистоты (а также химические соединения сурьмы, включая триоксид). Китай, Таджикистан и Россия являются также и основными экспортерами сурьмяных руд и концентратов.

В последние годы производство сурьмы в концентрате имеет тренд на снижение (рисунок 1.1). Глобальное предложение горнодобывающей промышленности снижается в основном из-за падения спроса и снижения цен на сырье [25].

Существует значительная неопределенность в отношении будущего добычи сурьмы в Китае из-за сокращения запасов, падения содержания и закрытия рудников в связи с ужесточением требований к экологической безопасности производственной деятельности [25].

На протяжении 1990-х годов отмечалось стабильное снижение цен на сурьмяную продукцию, что привело к закрытию многих рудников в странах-производителях сурьмяной продукции, и Китай фактически стал являться на международном рынке сурьмы монополистом. Но в последние десятилетия доля Китая в международном производстве сурьмы в виде концентрата имеет тенденцию к снижению: с 75,8% в 2014 г. до 60% в 2022 г. [26] (рисунок 1.1).

В Китае долгое время работало значительное количество (около 300) небольших рудников и заводов по переработке сурьмы с общими объёмами производства 30-40 тыс. тонн ежегодно. Их количество значительно сократилось из-за государственной политики закрытия малых предприятий с 1997 года с

целью усиления контроля над производством. Кроме того, было решено закрыть около сотни сурьмяплавильных заводов [25].

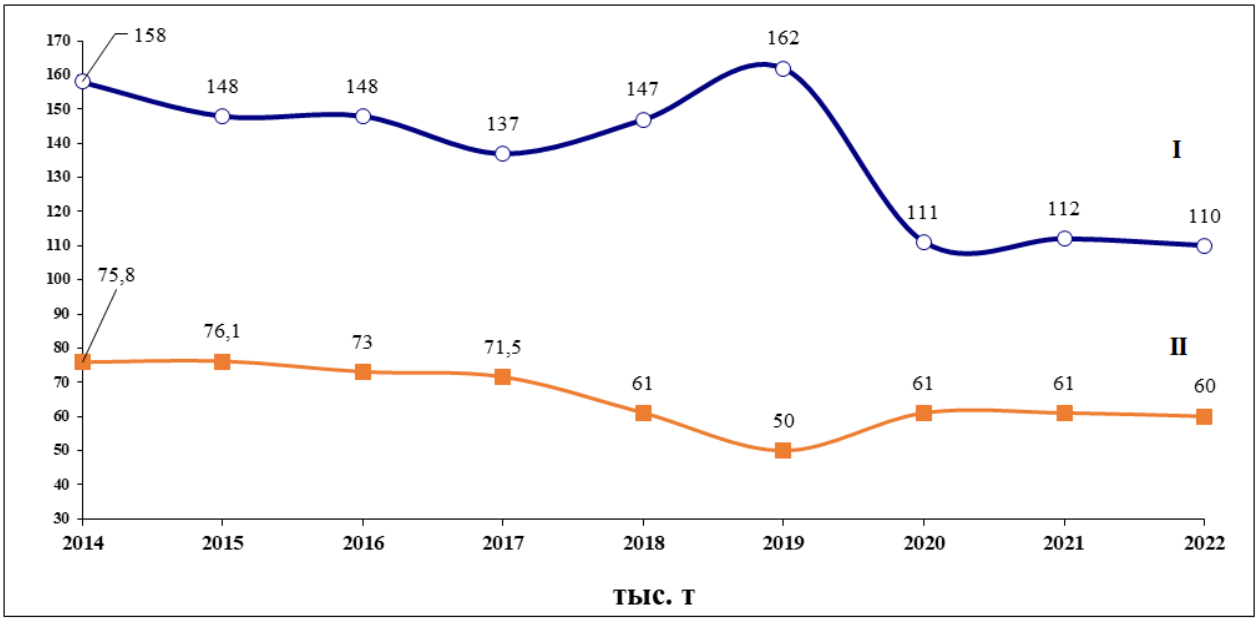


Рисунок 1.1. – Международное производство сурьмяных концентратов в течение 2014-2022 гг. - (I) и доля Китая – (II), в %

Чтобы улучшить ценовую ситуацию и стабилизировать рынок, китайское правительство в начале 2000-х годов приняло меры для ограничения экспорта (введено квотирование экспорта), в дальнейшем квотирование распространилось на производство концентратов сурьмы, а с 2010 года введено ограничение на добычу сурьмы (путем выдачи лицензий). К значительному снижению потенциала металлургических предприятий привели экологические факторы.

Мировое потребление сурьмы достигло максимума в 2010 г. и составило 201 тыс. т. Ожидается, что долгосрочный спрос на сурьму в свинцово-кислотных аккумуляторах будет продолжать снижаться, поскольку вместо сурьмы все чаще используется олово, а сами свинцово-кислотные аккумуляторы станут в долгосрочной перспективе жертвами бума электромобилей. В то время как перспективы производства строительных материалов и пластмасс в целом положительные, что предполагает рост спроса на антипирены, будущий спрос на сурьму в антипиренах будет по-прежнему сильно зависеть от цен на

металл. В свете этих факторов ожидается, что общий спрос на сурьму буде расти менее чем на 1 % в год в период до 2027 г.

Проблемы с добычей сурьмы в Китае предоставляют возможность поднять свой рейтинг на мировом рынке другим его участникам, в том числе Республике Таджикистан, хотя Китай останется доминирующей державой на мировом рынке сурьмы в обозримом будущем [25]. В стоимостном выражении Таджикистан, Китай и Вьетнам в 2021 г. стали странами с самым высоким уровнем экспорта сурьмы (63% мирового экспорта).

В России постановлением Правительства РФ от 15 января 1996 года № 50-р сурьма включена в «Перечень основных видов стратегического минерального сырья», начиная с 2011 года в странах Евросоюза сурьма включена в группу критических материалов, в США сурьма включена в реестр «экономически важных» металлов и материалов для экономики страны.

Мы видим, что производство сурьмы в Китае значительно сократилось в течение последнего пятилетнего периода. Но тем не менее Китай продолжает доминировать в международном сурьмяном производстве с 67% Sb в период 2015-2019 гг. (таблица 1.1) [27]. Сокращение производства сурьмы в Китае, наряду с падением спроса, начиная с 2010 года, повлияло на международное производство сурьмы, которое достигло самого низкого уровня в 2017 г. Отставание, оставленное Китаем, было восполнено Россией и Таджикистаном за счет увеличения сурьмяных производств, и обе страны восстановили мировые поставки в течение 2018-2019 годов [25].

Исторически на цены и рынки сурьмы влияли многочисленные события. По данным Европейской комиссии (2015), за последнее столетие на мировой спрос и предложение сурьмы в значительной степени повлияли резкие скачки/увеличения цен, несколько раз за последнее столетие. Первый случился из-за Первой мировой войны, а второй - из-за увеличения спроса на пластмассовые изделия в 1960-х годах. Спустя несколько лет следующий скачок был вызван возросшим спросом на этот металл и ограничениями на поставки сурьмы из Китая. Последний значительный скачок цен произошел, когда поставки

сурьмы из Китая сократились из-за закрытия нескольких небольших нелегальных шахт [28]. В дальнейшем спрос на сурьму снизился из-за ее замещения в основных областях применения (вместо антипиреновых стали использовать свинцово-кислотные аккумуляторы), что сильно сказалось на снижении цен [25]. Чистая сурьма в виде металлической сурьмы с чистотой 99,5-99,6%, производимая на плавильных производствах, продается в основном в долларах США за фунт [14-29]. Исходя из стоимости тонны, страхования и фрахта (CIF-США), цены на металлическую сурьму снизились с 5,87 $ США за фунт в 2012 году до 3,05 $ в 2019 году [30]. Однако в 2020 году цены увеличились примерно до 4,00 $ за фунт в связи с глобальной пандемией COVID-19 (общая черта большинства промышленных металлов) и, как следствие, очень ограниченных поставок сурьмяного сырья [31].

Учитывая статистические сведения по производству сурьмы, принимая во внимание фон глобальных сценариев, важно знать характеристики и возможные источники Sb. Сурьма – металл, имеет серебристый цвет (в виде твёрдого кристаллического вещества), который является плохим проводником тепла и электричества [32]. Плотность сурьмы, получаемой экстракционными способами, составляет 6,68 г/см^3. Плотность при 26°C равна 6,697 кг/м^3. Атомный номер 51, атомный вес 122, Температуры плавления и кипения Sb составляют, соответственно, 630 и 1380°C [33]. В Древнем Египте сурьмой покрывали поверхности медных изделий [32]. Количество Sb в земной коре оценивается примерно в 0,2 г/т [34]. Обычно сурьма присутствует в минералах антимонитах, антимонатах, оксидах, сульфосолях, сульфидах [33]. Самой распространенной сурьмяной рудой является антимонит (Sb_2S_3), за которым следует джемсонит ($Pb_2Sb_2S_5$). Кроме указанных двух сурьмяных сульфидных минералов, сурьма встречается также в некоторых сульфидных рудах - тетраэдритах ($Cu_8Sb_2S_7$), и отдельных оксидных минералах - кермезите (Sb_2S_2O), биндгемите ($Pb_2Sb_2O_7{\cdot}nH_2O$), стибиконите ($H_2Sb_2O_5$), валентините (Sb_2O_3) [20-35]. Сурьма присутствует в составе более 100 минералов [36]. Но этот металл в естественно форме встречается очень редко, что связано с его сильным срод-

ством к сере и другим металлам (серебру, свинцу, меди) [37]. Одним из основных и часто производимых соединений сурьмы является триоксид сурьмы (Sb_2O_3) [23].

1.3. Текущий сценарий применения сурьмы в новых технологиях

Во всем мире сурьма используется как в неметаллургической, так и в металлургической промышленности. Неметаллургические области применения включают антипирены для пластмасс, катализаторы из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), термостабилизаторы для поливинилхлорида (ПВХ), стекло, подобное электронно-лучевым трубкам (ЭЛТ), и солнечное стекло, керамику для строительства и т.д. Металлургические применения касаются свинцово-кислотных аккумуляторы для автомобилей и свинцовые сплавы для строительства [38]. Кроме того, сурьму используют как добавку к огнезащитным составам, на эти применения в целом расходуется более 60% общего потребления сурьмы [39].

В последние годы потребление сурьмяной продукции значительно возросло. В связи с развитием новых технологий возрос и спрос на использование сурьмы, структура использования сурьмы представлена на рисунке 1.2.

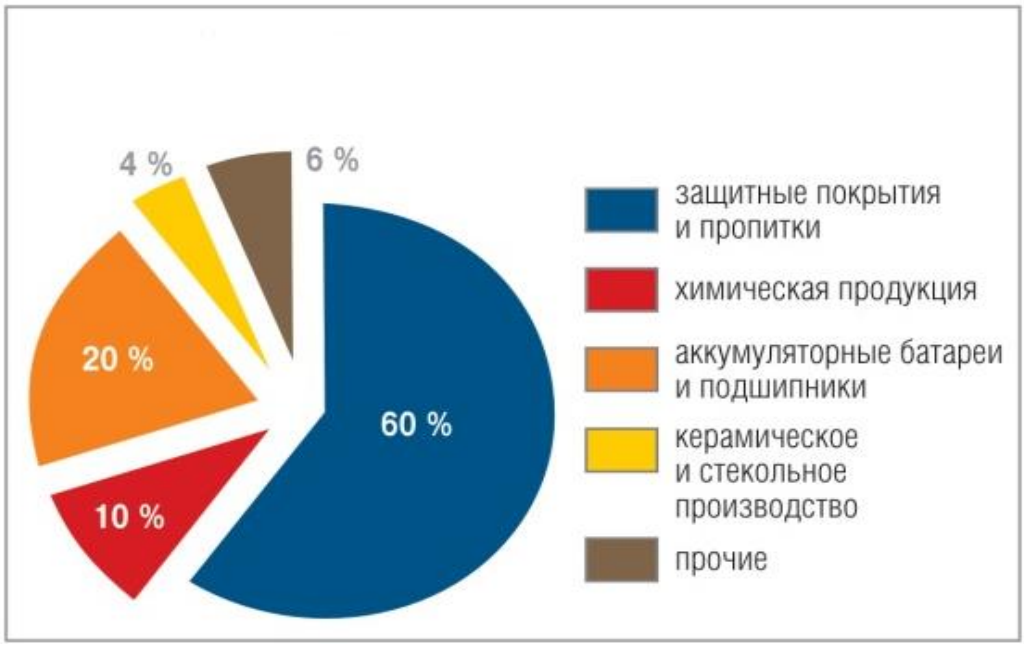


Рисунок 1.2. – Структура мирового промышленного потребления сурьмы

Основным потребителем сурьмы в 1980-е годы являлось производство свинцово-кислотных аккумуляторов для автомобильной промышленности, а в настоящее время 60-65% первичной сурьмы используется в производстве жаропонижающих лекарственных препаратов (в основном это триоксид сурьмы). Растет спрос на антимонидную продукцию, такую как керамика, асбест, стекло, подшипники, пластик, резина и антипирены, огнезащитная продукция.

Некоторые новые технологические применения сурьмы показаны на рисунке 1.3. Sb используется в полупроводниках (AsSb, GaSb, InSb), для обнаружения газов (угарный газ, газообразный водород, газообразный бутан, сжиженный нефтяной газ и т.д.), диоды, инфракрасные детекторы, некоторые специфические каталитические свойства, медицина и др. [37].

Рисунок 1.3. – Новые технологические приложения сурьмы

Возобновляемые источники энергии являются одной из важных проблем в мире в отношении инновационной технологии. Многие исследователи сосредоточили свое внимание на развитии солнечной энергетики, чтобы произ-

водить недорогие и высокопроизводительные фотоэлектрические устройства [40]. Одним из привлекательных материалов, используемых в качестве поглотителей в фотогальванических устройствах, являются сульфиды сурьма благодаря их стабильности и замечательным оптическим свойствам [41].

Исследователи [42] провели изучение поведения Sb_2S_3 в солнечных элементах с чрезвычайно тонким поглотителем в качестве ультратонкого поглотителя. Авторы установили, что на сегодняшний день Sb_2S_3 является одним из лучших поглотителей для клеток, это наноструктурированный и чрезвычайно тонкий поглотитель. Кроме того, Sb_2S_3 использовался в качестве поглотителя в элементах $TiO_2/Sb_2S_3/CuSCN$ с чрезвычайно тонким поглотителем (Наноструктурированный тонкий поглотитель (НТП)) [43], в солнечных элементах TiO_2/In_2S_3-$Sb_2S_3/CuSCN$ с чрезвычайно тонким поглотителем (Наноструктурированный чрезвычайно тонкий поглотитель) [44] и солнечных элементов НТП, интегрирующих $ZnO/TiO_2/Sb_2S_3$ [45]. Аналогичные исследования были проведены на печатных солнечных элементах путем легирования Ti в поглотителе Sb_2S_3 [46] и высокоэффективных гибридных солнечных элементах путем нанесения слоя Sb_2S_3 на поверхность нановолокна TiO_2 [47]. В последнее время Sb_2S_3 используется в качестве поглощающего материала для солнечных элементов третьего поколения [48].

С другой стороны, из-за высокой теоретической емкости Sb_2S_3 в 946 мА·ч $^{-1}$, он вызвал большой интерес в других приложениях для хранения энергии, таких как хранение ионов натрия. Установлено, что сплав графит/стибнит (G/Sb_2S_3) является весьма эффективным анодным материалом [49]. Sb_2S_3 как превосходный тонкопленочный электродный материал также можно использовать в качестве электрохимического суперконденсатора для хранения энергии с максимальной удельной емкостью 248 градусов Фаренгейта (248 F = 120°C) [50]. Точно так же считается, что наностержни антимонида цинка (ZnSb) - хорошие аноды для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой обратимой емкостью хранения лития (478,5 мАч г$^{-1}$ после 200 циклов) и превосходной электронной проводимостью [51]. Было продемонстрировано, что

Sb играет важную роль в жидкометаллических батареях (ЖМБ), которые технически эффективнее, чем ЛИА [52].

Оксид олова, легированный сурьмой (АТО), был разработан в качестве проводящего пленочного покрытия для минералов и кислоточувствительных материалов [53]. Нанокомпозиты поли (винилбутираля) и оксида олова, легированного сурьмой (ПВБ/АТО), используются для нанесения покрытий на стекло [54]. Наночастицы АТО также использовались для изготовления некаталитических электродов АТО для применения в качестве катодов в апротонном Li-O_2 ячейки с адекватной электропроводностью, большой площадью поверхности и возможностью предотвращения образования карбонатов на поверхности катода [55].

Еще одним применением компонентов Sb является энергонезависимая память, такая как зрелая перезаписываемая технология хранения данных с оптическим фазовым переходом (перезаписываемые компакт-диски, компакт-диски, цифровые универсальные диски, диски DVD и Blu-ray) и появляющаяся оперативная память с фазовым переходом (PCRAM) технологии. Таким образом, из-за их аморфно-кристаллического фазового перехода и двух разных кристаллических фаз материалы из сплавов Sb, такие как $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_1Sb_2Te_4$ и Sb_2Te_3, используются в технологии оптических накопителей с фазовым переходом [56].

Одним из новых технологических применений Sb являются инфракрасные системы. Инфракрасные фотодетекторы (IRPDs) нашли применение в зондировании окружающей среды, медицинской визуализации, визуализации промышленных дефектов, исследовании экзопланет, ночном видении и отслеживании военных ракет. В этих приложениях сплав InSb используется в качестве полупроводниковых фотодетекторов [57].

1.4. Перспективы производства сурьмы в Таджикистане

Широкое производство сурьмы из первичных ресурсов по-прежнему остается за антимонитом (Sb_2S_3). Кроме того, при реальной добыче мировые

запасы сокращаются с вероятностью их истощения к 2050 году, что может привести к дефициту металла. Сурьма уже классифицируется как критический металл (обсуждается во введении); следовательно, следует искать альтернативные источники для удовлетворения спроса на этот металл. Сурьма производится из многих вторичных источников в виде аккумуляторных батарей, побочных продуктов металлургического производства, таких как колошниковая пыль, шлаки и остатки, образующиеся на свинцово-медных заводах [23], в результате сжигания твердых бытовых отходов (ТБО) свалки [58]. В этих источниках Sb встречается в основном в оксидной форме, отличной от антимонита. Между тем, вторичным источником сурьмяного минерала в основном являются хвосты технологического процесса, которые образуются при обогащении бедной руды на обогатительной фабрике (гравиметрия, оптика и флотация). Такие ресурсы предлагают потенциальную возможность использования для извлечения сурьмы, создания потока поставок, преодоления нехватки металла и реализации концепции экономики замкнутого цикла.

Основная сурьмяная продукция на мировом рынке – сурьмяная руда, сурьмяные концентраты и металлическая сурьма различной степени чистоты (а также химические соединения сурьмы, включая триоксида). Китай, Таджикистан и Россия являются также и основными экспортерами сурьмяных руд и концентратов [59].

Республика Таджикистан занимает одно из ведущих мест среди мировых производителей сурьмы. В Республике Таджикистан производство сурьмяного концентрата в период 2014-2021 гг. увеличилось с 24,6 до 63,5 тыс. т (более чем в 2 раза), металлической сурьмы - с 0,65 до 8,3 тыс. т (почти в 13 раз) (рисунок 1.4) [59].

В соответствии с Программой ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы [60] производство сурьмяного концентрата за пять лет планируется увеличить с 66,6 до 116,6 тыс. т (почти в 2 раза), а производство металлической сурьмы - с 4,4 до 23,0 тыс. т (почти в 4 раза).

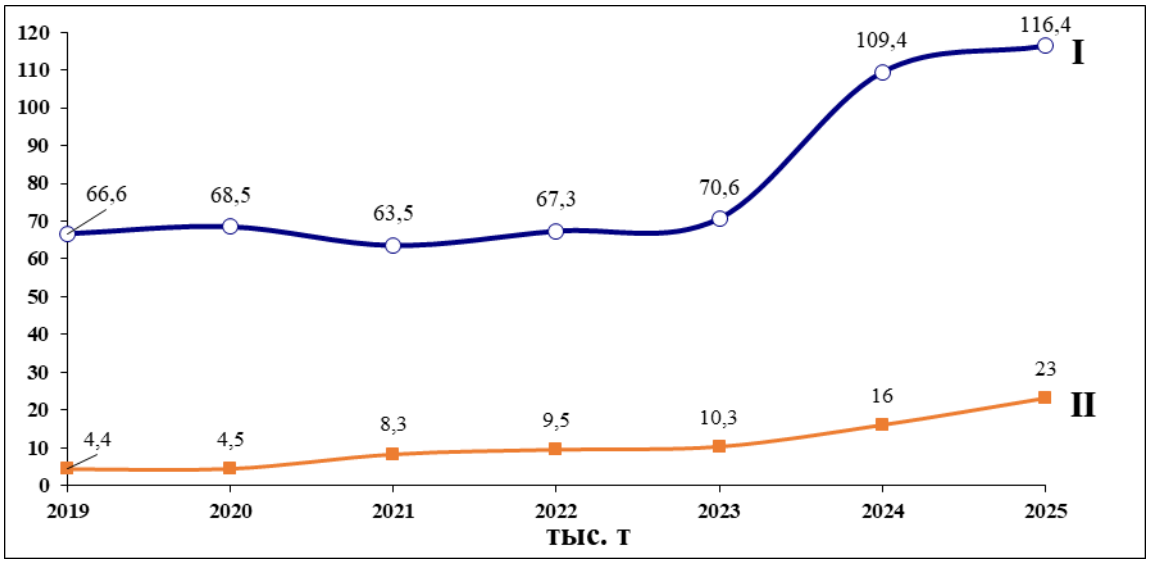


Рисунок 1.4. – Производство сурьмяного концентрата (I) и металлической сурьмы (II) в 2019-2025 гг. показаны согласно программе индустриализации Республики Таджикистан [59]

Основные запасы сосредоточены в пределах Зеравшано-Гиссарского ртутно-сурьмяного пояса, где локализованы наиболее значимые промышленные объекты Таджикистана: Джижикрутское месторождение и группа месторождений Кончоч [59].

Джижикрутское месторождение локализовано в начале реки Зеравшан на севере Гиссарского хребта на северном склоне Гиссарского хребта, в верховьях реки Зеравшан. Кроме ртутно-сурьмяных руд месторождение содержит в промышленных концентрациях редкие металлы (особенно галлий), золото и серебро [61].

Месторождение открыто в 1940 г., промышленная отработка ведется с 1954 года. Сегодня общие запасы сурьмы Джижикрутского месторождения составляют более 180 тыс. т.

Месторождение является ресурсной базой перерабатывающего предприятия Анзобский ГОК (совместная Таджикско-американская компания ТА ООО СП «Анзоб»), который осуществляет добычу и переработку руд. Обогащение руды производится флотационным методом с получением ртутно-сурьмяного концентрата (Sb – 40-60%, Hg – до 1%) и металлической сурьмы.

Вторым промышленно значимым объектом Республики Таджикистан является Кончочская группа месторождений. Объект находится (так же, как и Джижикрутское месторождение) в Айнинском районе Согдийской области в 40 км к западу от Анзобского ГОКа и достаточно долгое время рассматривался как его резервная сырьевая база [59].

Кончочская группа месторождений включает месторождения Кончоч (золото, серебро, ртуть, флюорит), Чолбой (золото и серебро) и Шахкон (золото, сурьма, флюорит) [62].

По предварительным оценкам, запасы месторождений составляют 55 т золота, 44 т серебра, 184 т ртути, 205 тыс. т флюорита и 268 тыс. т сурьмы. Попутными компонентами являются редкие металлы, в том числе селен (рисунок 1.5).

Рисунок 1.5. – Общие запасы Кончочской группы месторождений

На основании постановления Правительства Республики Таджикистан № 170 от 01.04.2017 г. владельцем лицензии на участок недр, включающий группу месторождений Кончоч, стало совместное Таджикско-китайское предприятие ЗАО "Талко Голд" – дочернее предприятие Таджикской алюминиевой компании [59].

В 2022 г. ЗАО "Талко Голд" начало отработку месторождений. Добыча ведется открытым и подземным способом. Золотосурьмяной концентрат получают методом флотации. Плановая производительность обогатительной фабрики – 5 тыс. т концентрата в сутки или 1,5 млн. т в год [59].

14 апреля 2022 г. в местечке Кончоч Айнинского района началось строительство завода по производству металлической сурьмы и аффинажного завода. Проектная годовая производительность предприятия составит 2,2 т золота (99,99%) и 21 тыс. т металлической сурьмы [59].

1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи работы

Во многих развитых странах сурьма классифицируется как критическое сырье. По прогнозам, при продолжающихся темпах производства сурьма станет одним из самых дефицитных металлов к 2050 году. Основным производителем и экспортёром сурьмяных руд, концентратов и металла в мире являются Китай и Россия. Таджикистан является важнейшим экспортёром сурьмяных концентратов и металла в Центральной Азии. Основные запасы сосредоточены в пределах Зеравшано-Гиссарского ртутно-сурьмяного пояса, где локализованы наиболее значимые промышленные объекты Таджикистана: Джижикрутское месторождение и группа месторождений Кончоч [59]. Джижикрутское месторождение локализовано в начале реки Зеравшан на севере Гиссарского хребта. Кроме ртутно-сурьмяных руд месторождение содержит в промышленных концентрациях редкие металлы (особенно галлий), золото и серебро [61].

В Республике Таджикистан производство сурьмяного концентрата в период 2014-2021 гг. увеличилось с 24,6 до 63,5 тыс. т (более чем в 2 раза), металлической сурьмы - с 0,65 до 8,3 тыс. т (почти в 13 раз) [59].

В соответствии с Программой ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы [60] производство сурьмяного концентрата за пять лет планируется увеличить с 66,6 до 116,6 тыс. т (почти в 2 раза), а производство металлической сурьмы - с 4,4 до 23,0 тыс. т (почти в 4 раза).

Поэтому разработка рациональных и эффективных способов переработки сурьмяных месторождений Таджикистана, позволяющих более полно вскрывать сульфидно-сурьмяные концентраты и достигать высокой степени извлечения сурьмы, также других сопутствующих металлов, имеет стратегическое значение для развития промышленного потенциала страны.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ СУРЬМЯНОГО РУДНОГО СЫРЬЯ - СУЛЬФИДНЫХ СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

2.1. Классификация сурьмяного сырья и схемы его переработки

Согласно требованиям металлургического передела сурьмяное сырье (концентраты) можно условно разделить по содержанию сурьмы на бедное (до 25%), рядовое (25-45%) и богатое (более 45%). По степени окисленности сурьмы сырьё делится на: сульфидное, содержащее не менее 80% общего металла в форме Sb_2S_3; сульфидно-окисленное (окислено-сульфидное), содержащее 20-80% металла и окисленное, в котором содержание металла в окислах превышает 80% [63].

Сурьмяные концентраты можно разделить по содержанию сурьмы на:

1. бедные (до 25%);
2. рядовые (25-40%);
3. богатые (более 45%).

По содержанию сульфида металла:

1. Не менее 80% общего металла в форме Sb_2S_3;
2. Сульфидно-окисленные (окислено-сульфидные) 50%;
3. Содержащее 20-80% сурьмы в окисленной форме;
4. Окисленные, в которых содержание оксида металла превышает 80%.

В зависимости от наличия попутных ценных компонентов сурьмяные концентраты делятся на монометаллические и полиметаллические: сурьмяно-ртутный, сурьмяно-мышьяковый и золото-сурьмяный.

Бедные и рядовые руды, как правило, подвергают обогащению. Выделения штуфной части руды производится рудоразработкой, сульфидные – флотационным и сульфидно-окисленные – гравитационными методами [64].

Во флотацию подвергаются сульфиды, а окисленные минералы сурьмы плохо флотируются.

Для переработки окисленных руд может оказаться приемлемым применение дисульфуризация [65]. Или богатая окисленная руда направляется на восстановительную плавку.

Сурьмяно-сульфидный концентрат традиционно окисляют в процессе обжига, потом направляют на восстановительную плавку.

До настоящего времени даже богатые флотационные концентраты, содержащие 50-60% Sb, подвергают восстановительной плавке.

Традиционным способом переработки небогатого и богатого окисленного и сульфидного сырья является осадительная восстановительная плавка и выщелачивание с последующим выделением сурьмы электролизом.

Техническая трёхсернистая сурьма (крудум) в виде штуфных концентратов берется из богатых сульфидных руд методом рудотермической плавкой.

Штуфные монометаллические руды, содержащие более 20% сурьмы, направляют на металлургическую переработку без предварительного обогащения. Богатые, рядовые и бедные руды подвергают предварительному обогащению различными методами.

Для крупновкрапленных оксидных руд применяются гравитационные методы - обогащение в тяжёлых суспензиях.

Методы обогащения сурьмяных руд в основном зависят от степени окисленности, содержания её в руде, от размера вкрапленности.

Тяжелая фракция - обогащенный продукт - концентрат в зависимости от количества сурьмы в нем направляют на сурьмяновозгонку или переработку.

Флотационные концентраты с 40-45% Sb можно получать при обогащении бедных сурьмяных сульфидных руд. Извлечение сурьмы в концентрат при этом достигает 90-92%, а потеря при это составляет 8-10%.

Сульфидно-сурьмяные руды подвергаются дроблению, измельчению грохочением и классификации. Схема дробления и измельчения сурьмяных руд зависит от типа руды, крепкости сурьмяных минералов, требований, предъявляемых технологической схемой обогащения [63-65].

На обогатительных фабриках обогащения сурьмы применяют двухстадийное дробление и двухстадийное измельчение до крупности 20-25 мм и тонкость помола 70-90% класса –0,074 мм.

Особой хрупкостью отличаются окисленные руды сурьмы, которые извлекаются попутно из сростков антимонитов. При переработке окисленных сурьмяных хрупких руд крупность измельчения должна составить не более ≥0,2-0,3 мм.

За последние годы все большее распространение получает самоизмельчение руд в мельницах для того чтобы не использовать дробилки, оно позволяет снизить капитальные и эксплуатационные затраты благодаря исключению дробления, а в отдельных случаях и улучшить технологические показатели.

Институтом «Всесоюзный научно-исследовательский институт цветной металлургии» проведены полупромышленные испытания самоизмельчения сурьмяно-ртутных руд одного из месторождений по одностадийной и двухстадийной схемам с шаровой и рудно-галечной загрузкой во второй стадии [63, 67]. Испытания были проведены на руде крупностью 300 мм в мельнице «Каскад» 2000 х 500 мм с получением готового продукта в первой стадии 46-64% и во второй стадии 90-94% класса -0,074 мм.

По схемам полного самоизмельчения руды в замкнутом цикле с грохочением удельная производительность мельницы по питанию составила 0,45 т/(м^3*ч), а по классу -0,074 т/(м^3*ч). Содержание этого класса в готовом продукте 64%. По схеме полного самоизмельчения с выводом гали и возвращением ее после дробления в мельницу или использованием в качестве измельчающей среды во второй стадии удельная производительность мельницы была повышена на 40%; в готовом продукте содержалось 72% класса -0,074 мм. Опыты, проводимые Мельниковым С.М. по флотации, показали, что извлечение сурьмы и ртути, а также качество концентрата аналогичны этим показателям, полученным при шаровом измельчении.

По схеме с применением рудно-галечного измельчения во второй стадии выход шламов (класс -0,022 мм) уменьшается на 10%, а выход классов флотационной крупности увеличивается на 5% (класс -0,074±0,022 мм).

При испытании самоизмельчения (измельчение маленьких кусков большими кусками, в измельчителях) сурьмяно-золотых руд получены также удо-

влетворительные показатели. В этом случае замена шарового измельчения самоизмельчения благоприятно сказывается на извлечении золота.

2.2. Сульфидные и оксидные руды Джижикрутского месторождения

Эксплуатируемое рудником ртутно-сурьмяное месторождение имеет сравнительно благоприятные горнотехнические условия. Породы лежачего блока представлены устойчивыми плотными мраморированными доломитизированными известняками.

Месторождение практически не обводнено в связи с большой расчлененностью рельефа. Отрабатываемый участок месторождения представлен неправильной штокверкобразной залежью с различными по составу брикетами, среди которых различают брекчии кремнисто-карбонатные, доломитовые и крупнообломочные-сланцевые слои.

Распределение оруденения в брекчиях весьма неравномерное, промышленные рудные тела удается оконтурить только при проведении эксплуатационно-разведочных работ в сочетании с взрывными скважинами. Разведку участка проводят штольнями со штреками и квершлагами в комплексе с редкой сетью восстающих выработок, а также вертикальными скважинами колонкового бурения. Высота разведочного и эксплуатационного этажа принята равной 55 м. Очистные работы ведут на двух этажах с выдачей руды через штольню, пройденную на наиболее низкой отметке. Для отработки месторождения применяют этажно-камерную систему с регулярным оставлением ленточных целиков, причем целики нижнего горизонта располагаются строго под целиками верхнего этажа. Это обеспечивает их устойчивость, безопасность работ, возможность сохранения поверхности и последующую отработку целиков. Значительно меньший удельный вес имеет камерно-столбовая система с нерегулярными целиками. При этажно камерной системе разработки из штолен проходят штреки, которыми рудоносная залежь разрезается на панели шириной 60 м. Панели делят на блоки шириной 40 м и длиной, равной ширине панели. Ширина камер 12-16 м, межкамерных целиков 8-10 м и целиков меж-

ду панелями 12 м. Объем камерных запасов блока составляет около 40%, объем целиков всех видов около 60%. С целью уменьшения потерь часть камер верхнего и нижнего этажей отработана без оставления межэтажного целика. В этих случаях объединенная высота камер достигала 70-90 м.

Камеры подготавливают к очистной выемке следующим образом. По длинной оси межпанельного целика проходится откаточный орт и из него панельные восстающие и рудоспуски. На высоте 5-7 м от откаточного горизонта по длинной оси камеры размещают скреперный штрек. На высоте 7 м от последнего проходит буровой штрек первого подэтажа и на 16 м выше него второго подэтажа. Днище оформляют выпускными дучками и воронками, располагаемыми в шахматном порядке по обеим сторонам скреперного штрека. Расстояние между дучками в ряду составляет 7-8 м. С целью упрощения работ и уменьшения затрат испытывается траншейная схема подготовки днища.

При подготовке камеры под отбойку руды глубокими скважинами на фланге камеры проходят отрезные орты на подэтажах и восстающих. Буровые выработки имеют сечение 9 м^2, скреперные штреки и панельные орты 4,5 м^2, восстающие 4,2 м^2, дучки 4,0 м^2.

Очистные работы начинают с разделки отрезной щели. Основной массив камер отбивают веерами скважин диаметром 100 мм, буримых из подэтажных буровых штреков. Расстояние между соседними веерами и концами скважин веера принимается 3 м.

Расчлененный горный рельеф и относительно глубокое залегание руд предопределили применение подземного способа разработки со штольневой и шахтно-штольневой схемой вскрытия.

Большая часть запасов сурьмы сосредоточена в залежах с неблагоприятными морфологическими и горнотехническими условиями. Эти факторы обусловили применение технологических схем, основанных преимущественно на мелко шпуровом способе отбойки. На месторождениях преобладает выемка системами с открытым очистным пространством.

С понижением горных работ отмечается ухудшение горнотехнических

условий разработки, снижается содержание полезного компонента, но одновременно с этим уменьшается окисленность руды, что способствует повышению извлечения при ее обогащении.

Учитывая ценность руд, а также большой ущерб, вызываемый потерями и разубоживанием, одним из главных направлений совершенствования разработки сурьмяных месторождений является повышение полноты и качества извлечения полезного ископаемого при добыче и переработке.

Известны и другие месторождения, например, китайское месторождение Сюйцзяшань находится в провинции Хубэй, Южный Китай. Представлено карбонатно-пластовой породой, расположенной на фланге выступа «фундамента». Она залегает в доломитных карбонатах вблизи перехода Лас-Дол с покрывающими сланцами. Её изотопная сигнатура такая же, как у классического МВТ, и очень похожа на месторождение Джижикрут в Таджикистане и другие месторождения на Балканах и Пиренейском полуострове [66].

2.2.1. Геолого-минералогическая характеристика сурьмяно-ртутных руд месторождения Джижикрут Таджикистана

Джижикрутское месторождение относится к Зеравшано-Гиссарскому сурьмяно-ртутному поясу и расположено на северном склоне Гиссарского хребта. Основными полезными ископаемыми в руднике являются антимонит (Sb_2S_3) и киноварь (HgS). Кроме антимонита и киновари в Джижикрутском месторождении есть и другие полезные ископаемые, такие как марказит (FeS_2), арсенопирит (FeAsS) и нерудные полезные ископаемые - кварц, кальцит, доломит. Как отмечается в литературе [67], около 15% сурьмы находится в виде оксида. В то же время в результате анализа, проведенного авторами [64], установлено, что минералы этого месторождения содержат большое количество редких и благородных металлов, особенно таллия, золота и серебра (рисунок 2.1).

Изучаемое Джижикрутское месторождение состоит из 3-х участков: основного, нижнего и центрального [68]. В данное время ведется переработка руд основного участка на ТА ООО «СП «Анзоб» [69].

Общие запасы сурьмы на руднике Джижикрут составляют более 180 тысяч тонн, который считается одним из уникальных рудников мира, особенно в Центральной Азии [69].

Месторождение размещено в пределах Зеравшано-Гиссарской структурно-формационной зоны Центрального Таджикистана [69].

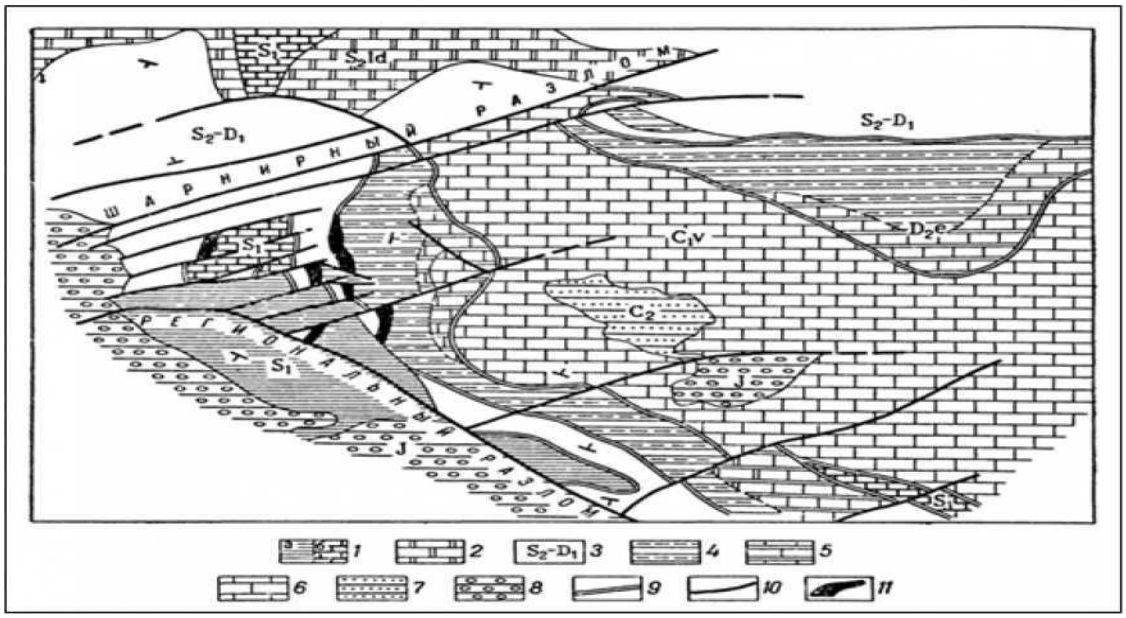


Рисунок 2.1. – Геолого-структурная схема месторождения Джижикрут [69] (1 - сланцы (а) и известняки (б) нижнего силура; 2 - доломиты верхнего силура; 3 - известняки верхнего силура-нижнего девона; 4 - кварц- серицигоовые сланцы девона; 5 - переслаивание известняков, доломитов и кремнистых пород девона; 6 - известняки нижнего карбона; 7 - песчаники среднего карбона: 8 - конгломераты, гравелиты и песчаники юры; 9 - надвиги и сорванные контакты; 10 - разломы; 11 - рудоносные брекчии)

2.3. Технология обогащения руды в ТА ООО «СП «Анзоб»

Обогащение руды осуществляется по схеме, включающей подготовку руды дроблением и измельчением, с дальнейшей флотацией минералов сурьмы и ртути, обезвоживанием конечного концентрата, сушкой концентрата.

Дробление:

С отвала фабрики руда скреперной лебедкой (ЛС-100) подается в приемный бункер емкостью 70 тонн. Из бункера руда лотковым питателем КТ-8 идет в щековую дробилку типа СМД-110. Дробленый продукт поступает на ленточный конвейер (800 х 25000 мм), которым руда транспортируется на вторую стадию дробления в конусную дробилку типа КСД-1750. Продукт по конвейеру 800 х 60000 мм поступает на третью стадию дробления в дробилке КМД-1750, которая дает готовый дробленый продукт крупностью 20 мм, содержание до 80% (класификация) минус 16 мм.

После мелкого дробления руда идет в промежуточный бункер (емкостью 225 тонн. по конвейеру (800 х 40000). Руда оттуда вибропитателями (3 шт.) подается в шаровую мельницу (МШР 3200 х 3100) ленточным транспортером (42 м). Мельница работает в замкнутом цикле с двуспиральным классификатором 2400 х 9200 (2КСН-24).

Слив классификатора поступает во вторую стадию измельчения, в МШР 3200 х 3100, работающую в замкнутом цикле с 2КСН-24. Слив второго классификатора идет на первую основную флотацию. Подача слива первого классификатора на второй осуществляется флотоблоком ФМР-25, качающим в чан перед классификатором.

Слив второго классификатора, поступающий на флотацию, подвергается активации в течение 3-5 мин с азотнокислым свинцом, затем проходит две основные и две контрольные флотации во флотомашинах ФМР-25.

Пенные продукты контрольные (1,2) поступают в камеры 3 и 2 основной флотации 1 и 2, соответственно, а контрольный 3 – в камеру 2 контрольной флотации 2.

Время флотации составляет для основной флотации 7-12 мин и контрольные 1 - соответственно 3-7 и 5-10 мин. Для процесса перечистки 1, 2, 3 время составляет 10-15; 15-30 и 20-40 мин, соответственно.

Готовый концентрат после третьей перечистки поступает на сгущение в сгуститель (Ц-12) с центральным приводом, откуда насосом закачивается на

обезвоживание в барабанный вакуум-фильтр БОУ-40 и пресс-фильтр. Фильтрат-пресс и вакуум-фильтры возвращаются в сгуститель. Слив сгустителя для сокращения механических потерь, проходя два отстойника, сбрасывается. Разгрузка контрольная 1 и 2 отстойников соединяется с продуктом сгущения сгустителя.

Конечный продукт после процесса флотации в виде концентрата сульфида сурьмы содержит 52.5% сурьмы, ртути 4.11%, золота 6 г/т [70].

2.4. Анализ технологических методов переработки сульфидных сурьмяных концентратов

В настоящее время производственная переработка сульфидно-сурьмяных концентратов осуществляется традиционными методами пиро- и гидрометаллургии. Для вскрытия труднообогатимых окисленных руд и извлечения сурьмы, золота и ряда других металлов применяется биохимическое выщелачивание с применением бактерий [71].

2.4.1. Пирометаллургические способы

Традиционным методом извлечения первичной сурьмы является пирометаллургический. Обычно, 45–60% сурьмы, содержащейся в концентратах, подвергается ликвации или осаждению железом, низкие сорта сульфидных концентратов, содержащих 5–25% сурьмы, улетучиваются до триоксида сурьмы: 25–40% сурьмяных концентратов плавятся в доменной печи [72].

Пирометаллургия включает высокотемпературные процессы для извлечения и очистки металлов. Коммерческий способ извлечения сурьмы из ее сульфидного минерала антимонита пирохимическим методом осуществляется путем обжига концентрата в печи в диапазоне температур от 1150 до 1350°С с целью улетучивания полученного триоксида сурьмы и восстановления триоксида углеродом до металлической сурьмы в отражательных печах.

Сжигание сульфидных продуктов является экзотермичным, следовательно, уменьшается расход топлива. Существует множество вариантов процесса улетучивания продуктов в виде оксидов сурьмы, которые основаны на схожих

принципах с разными оборудованием. Как показано в уравнении (2.1), сера сжигается при температуре около 1000°C и удаляется как отходящий газ, тогда как летучий триоксид сурьмы извлекается в дымоходах, конденсационных трубах, рукавном фильтре, осадителе Коттрелла или в комбинации вышеперечисленных. Для проведения процесса обжига руды, смешанной с коксом или древесным углем, используют печи разной конструкции – шахтная, вращающаяся, конвертер или печь для обжига в контролируемых условиях. В сильно окислительной среде обжига образуется нелетучее соединение Sb_2O_4, и извлечение сурьмы в виде Sb_2O_3 уменьшится. Строгое соблюдение выбора и состава загрузки, условий обжига приводят к получению высококачественного Sb_2O_3, который используется в производстве керамики и других областях. Это достигается путем окисления металлической сурьмы, что показано в уравнении (2.1):

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 2Sb_2O_3 + 6SO_2, \quad (2.1)$$

$$2Sb + 1.5O_2 \rightarrow Sb_2O_3. \quad (2.2)$$

Ликвация. Сульфид сурьмы легко, но не полностью отделяется от пустой породы сравнительно богатой сульфидной руды путем нагревания до 550-600°C в перфорированных чанах, помещенных в кирпичную печь, как показано в уравнении (2.3). Расплавленный сульфид собирается в нижние емкости. В более эффективном методе используется отражательная печь при непрерывной ликвации. Однако, чтобы предотвратить потери в результате окисления улетучивания сульфида сурьмы необходимо обеспечить восстановительную атмосферу. Обычно в процессе улетучивания оксида для извлечения дополнительной сурьмы обрабатывается остаток, 12–30% содержащий сурьмы. Сжиженный продукт, называемый сырой, сжиженной или игольчатой сурьмой, продается как таковой для применений, требующих сульфида сурьмы, или превращается в металлическую сурьму путем осаждения железа или тщательного обжига до оксида с последующим восстановлением в отражательной печи.

$$Sb_2S_{3(S)} \rightarrow Sb_2S_{3(L)}. \quad (2.3)$$

Восстановление оксидов: оксиды сурьмы в отражательных печах при температуре около 1200°С восстанавливаются до металла древесным углем. Это показано в уравнениях (2.4) и (2.5). Для растворения остаточных сульфидов и уменьшения улетучивания используют щелочной флюс, поташ, соду, и сульфат натрия. Часть шлака часто используется повторно. Потери сурьмы из шихты за счет улетучивания велики (12–20 % и более) даже при использовании большого количества шлака. Это требует использования эффективных осадителей или рукавных фильтров, а также значительного повторного использования оксида.

$$Sb_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Sb + 3CO_2, \quad (2.4)$$

$$CO_2 + 3C \rightarrow 6CO. \quad (2.5)$$

Осаждение железа: жидкий сульфид сурьмы или богатый сульфидный концентрат до металла восстанавливается по уравнению (2.6) путем осаждения железа. Расплавленный сульфид сурьмы нагревают в тиглях.

$$Sb_2S_3 + 3Fe \rightarrow 2Sb + 3FeS. \quad (2.6)$$

Теоретическое количество тонкого железного лома зависит от способности железа вытеснять сурьму из расплавленного сульфида сурьмы. Сульфат натрия и уголь добавляют для получения сульфида натрия или добавляют шлак для образования легкоплавкого штейна с сульфидом железа и для облегчения отделения металла. Поскольку образовавшийся таким образом металл содержит значительное количество железа и некоторое количество серы, для очистки следует второй сплав с некоторым количеством жидкого сульфида сурьмы и соли.

***Доменная плавка*:** Промежуточные сорта оксидных или сульфидных или смешанных руд, остатки ликвации, штейны, обогащенные шлаки и брикетированная мелочь или колошниковая пыль перерабатываются в водяной рубашке доменных печах при 1300-1400°С. Теоретически этот процесс иллюстрируется в уравнениях (2.7) и (2.8). В целом применяется та же технология доменной печи, что и для свинца, с использованием высокой плавильной колонны, сравнительно низкого давления воздуха и разделения шлака и металла

в шихте. Это предпочтительный способ плавки для всех материалов, содержащих от 25 до 40% Sb, которые можно смешивать с флюсами, чтобы получить шихту, достаточно бедную металлом, чтобы сдерживать улетучивание. Кроме того, желателен шлак, обычно содержащий менее 1% сурьмы, поскольку он имеет тенденцию снижать потери при улетучивании.

$$Sb_2S_3 + 9O_2 \rightarrow 2Sb_2O_3 + 6SO_2, \quad (2.7)$$

$$2Sb_2O_3 + Sb_2S_3 \rightarrow 6Sb + 3SO_2. \quad (2.8)$$

Технологические схемы и подробное описание процессов первичного пирометаллургического производства приведены в работах [72-75].

2.4.1.1. Дистилляционный обжиг сурьмяного рудного сырья и концентрата

Дистилляционный обжиг является одним из наиболее распространенных способов переработки сурьмы из руд и концентратов и входит в подгруппу пирометаллургических процессов. Задачей дистилляционного обжига является выделение возгонов трехокиси сурьмы для дальнейшей восстановительной плавки. Так как получаемые огарки являются отвальным продуктом, то при обжиге необходимо обеспечить более полное извлечение сурьмы из сырья в возгоны [76-78].

Конечно, обжигу можно подвергать любое сульфидное сурьмяное рудное сырье и промышленные продукты от богатых руд до мало сортных концентратов, но применение обжига целесообразно только для руд, плохо поддающихся обогащению.

В печи для обжига необходимо поддерживать среду, позволяющую осуществлять реакцию окисления с сурьмой, находящейся в сульфидной форме:

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2 \quad (2.9)$$

Для протекания реакции нужны низкие температуры (300-400°С), улетучивание трехокиси происходит при более высоких температурах, практически обжиг ведут при температурах не ниже 900°С. При этих температурах нелетучие четыре оксида сурьмы диссоциируются на Sb_2O_3 и кислород. Оксид сурьмы (V) устойчив до 357°С, при повышении температуры диссоциируется на

низшие оксиды. Во время оксидно-восстановительного процесса с целью образования Sb_2O_3 для его восстановления добавляют кокс [76].

В период 1935-1939 гг. под руководством Н. П. Сажина («Гиредмет») были проведены масштабные лабораторные и опытно-промышленные работы по переработке руд сурьмяных месторождений [76]. Была показана принципиальная возможность извлечения сурьмы в виде Sb_2O_3, но процесс малопроизводительный с высоким расходом топлива.

В последующем периоде дистилляционный обжиг вновь привлек внимание исследователей в связи с разработкой более производительных процессов и подбора нового оборудования. В Гинцветмете [79, 80] и «ВНИИ цветмет» [81] были проведены теоретические и экспериментальные работы над внедрением в промышленность печей кипящего слоя, а для комплексного обжига сурьмяно-ртутного сырья - в институте «ЦНИИ олово».

Хлоридвозгонка: Высокая температура (свыше 900°С, а иногда 1100-1200°С) процесса дистилляционного обжига приводит к оплавлению обжигаемого материала и образованию печных настилах, а в печах кипящего слоя - спеки.

Снижение температуры процесса обжига достигается за счет перевода соединений сурьмы в летучие хлориды [82, 83]. Известен способ обжига сурьмяной руды со смесью хлоридов натрия и магния [82, 83]. При следующих технологических условиях содержание хлорида натрия 3 мас% и коксика в шихте 3% позволяют снизить температуру обжига до 750°С с извлечением сурьмы в возгоны 95,4%. Окислительно-восстановительный процесс высокотемпературный. К недостаткам предложенного способа можно отнести:

- высокая температура обжига (750°С);

- в проведенных исследованиях использовалась низкосортная (1,3%) сурьмяная руда. В то же время в составе исследуемой руды присутствовало большое количество соединений, что затрудняло оценку эффективности процесса;

- в процессе использованы в качестве восстановителей газы CO, H_2 и кокс без учёта неоднородности состава шихты, разных парциальных давлений насыщения паров, разности кинетики и термодинамики процессов окисления и восстановления.

Сурьма в руде представлена антимонитом и продуктами его окисления, в хвостах обогащения - более чем на 83% оксидами сурьмы. Кеки содержат сурьму также в виде оксидов. Условия обжига и его результаты приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. – Результаты опытов по хлорирующему обжигу [78]

Исходное сырье	Условия обжига			Состав восстановительных газов, % об.			Содержание сурьмы в огарках, %	Извлечение сурьмы, %
	температура, °C	продолжительность, мин	хлористые соли, %	CO	CO_2	H_2		
Руда (1,3% Sb)	600	60	-	6,2	9,4	Не опред.	0,78	40,5
	750	60	-	6,4	8,0	То же	0,74	43,5
	800	60	-	3,5	13,2	»	0,54	58,8
	850	60	-	4,2	12,2	11,0	0,34	74,0
Руда с добавкой 3% коксика	650	60	1,0	4,0	8,60	23,5	0,15	88,6
	750	60	1,0	3,6	8,5	20,4	0,12	90,8
	800	60	1,0	3,6	8,8	15,1	0,06	95,4
	750	30	3,0	7,13	8,0	16,2	0,08	95,4

Если при обжиге сурьмяных материалов в восстановительной атмосфере при 850°C возгоняется максимум 74% Sb, то при обжиге с хлорирующими агентами в присутствии коксика при 800°C достигается возгонка сурьмы до 95,4%. Увеличение содержания хлорида натрия в шихте от 1 до 3% позволяет снизить температуру обжига до 750°C при извлечении сурьмы в возгоны 95,4%.

Обжиг смеси хвостов обогащения с кеками с добавкой 3% хлорида натрия и 3% коксика, обеспечивает возгонку 82,6% сурьмы при 750°C. Про-

цесс возгонки из хвостов протекает несколько хуже, чем из руды, что обусловлено большей окисленностью содержащейся в них сурьмы.

Приведенные данные показывают преимущество хлорирующего обжига, который находит применение при производстве ряда цветных металлов. Наряду с этим использование хлора вызывает ряд осложнений в производстве, связанных с необходимостью создания коррозионностойкой аппаратуры и соответствующих санитарных условий труда. Эти вопросы требуют дальнейшей доработки и технико-экономических обоснований для внедрения в производстве сурьмы нового, более прогрессивного процесса - хлорирующего дистилляционного обжига [81-83].

Прототипом данного способа является дистилляционный обжиг [82, 83]. Получаемые огарки являются отвальным продуктом, поэтому при обжиге необходимо достижение возможно более полного извлечения сурьмы из сырья в возгоны. Выше отмеченные недостатки присущи и данному способу. Процесс является многостадийным, энергоемким, трудозатратным.

2.4.2. Гидрометаллургические способы

Гидрометаллургический процесс обычно включает этапы выщелачивания, очистки и осаждения в контексте извлечения сурьмы из концентрата стибнита. Из-за своей амфотерной природы сурьма может растворяться как в щелочных, так и в кислотных жидкостях. Однако в промышленных условиях антимонит часто растворяют с использованием водной смеси, содержащей сульфид натрия.

Стадия выщелачивания включает растворение концентрата антимонита в подходящем растворителе для отделения сурьмы от руды. Обычные выщелачивающие агенты для сурьмы включают соляную кислоту (HCl), гидроксид натрия (NaOH) и сульфид натрия (Na_2S).

Гидрометаллургические методы могут применяться как для простых сурьмяных материалов, так и для сложных, содержащих любое количество металлов. Обычная промышленная гидрометаллургическая практика сурьмы требует двухэтапного процесса выщелачивания с последующим электрооса-

ждением. В действительности в гидрометаллургии сурьмы используются только две системы растворителей. Это щелочная сульфидная система и кислая хлоридная система, при этом преобладает щелочная сульфидная система. Щелочно-сульфидная система применялась в промышленности в бывшем Советском Союзе, Китае, Австралии и Соединенных Штатах [84-86]. Выщелачивание представляет собой растворение антимонита гидроксидом натрия и сульфида натрия, который образует раствор тиоантимонита натрия. Химическую основу процессов можно выразить уравнениями:

$$Na_2S + Sb_2S_3 \rightarrow 2NaSbS_2, \quad (2.10)$$

$$NaSbS_2 + Na_2S \rightarrow Na_3SbS_3. \quad (2.11)$$

Для растворения элементарной серы при выщелачивании сурьмы используется гидроксид натрия. Вместе с сульфидом образуются как полисульфид натрия (Na_2S_X), так и тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$), которые упрощенно выражаются уравнениями:

$$4S^{\circ} + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O, \quad (2.12)$$

$$(X-1)\ S^0 + Na_2S \rightarrow Na_2S_X \text{ (где } X = 2–5). \quad (2.13)$$

Благодаря окислительной способности полисульфида натрия в растворе образуется тиоантимонат натрия (Na_3SbS_4), по уравнению:

$$Na_2S_X + (X-1)\ Na_3SbS_3 \rightarrow (X-1)\ Na_3SbS_4 + Na_2S. \quad (2.14)$$

Электроосаждение сурьмы из щелочного сульфидного раствора на катодный металл обычно осуществляется путем электролиза либо в диафрагменных, либо без диафрагменных ячеек.

Первичные анодные реакции выражаются уравнениями:

$$4OH^- \rightarrow 4^{e-} + 2H_2O + O_2, \quad (2.15)$$

$$S^{2-} \rightarrow 2^{e-} + S^0. \quad (2.16)$$

Первичная катодная реакция выражается уравнением:

$$SbS_3^{3-} + 3^{e-} \rightarrow Sb^0 + 3S^{2-}. \quad (2.17)$$

Продукт катодной металлической сурьмы после промывки может достигать степени чистоты более 99,5%. Теоретические основы и технологические схемы промышленных установок щелочного сульфидного гидрометаллурги-

ческого выщелачивания более подробно приведены в следующих источниках [86-93].

Хлоридное выщелачивание

Первый патент за № 9052 (Баттерфилд) о методе выщелачивания руд сульфидов сурьмы растворами хлорного железа с последующей цементацией металла железным скрапом датируется 1896 годом.

Другой метод гидрометаллургии сурьмы - это кислая хлоридная система. При доминировании щелочно-сульфидной системы было предпринято много исследований и опытно-промышленных работ по использованию хлоридной технологии [94-101].

В кислой гидрометаллургической системе соляная кислота (HCl) часто в сочетании с хлоридом железа ($FeCl_3$), обычно используется в качестве растворителя для сульфидного минерала, такого как антимонит. Основные процессы выражаются уравнениями:

$$6FeCl_3 + Sb_2S_3 \rightarrow 2SbCl_3 + 6FeCl_2 + 3S^0, \quad (2.18)$$

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 3\,H_2S. \quad (2.19)$$

В водном растворе $FeCl_3$ является как окислителем, так и хлорирующим агентом для превращения сурьмы сульфидного минерала в хлоридный комплекс с образованием элементарной серы. В случаях, когда сурьма уже окислена, ее можно выщелачивать непосредственно с помощью HCl без необходимости использования $FeCl_3$ [23] по уравнению:

$$Sb_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 3H_2O. \quad (2.20)$$

Потом проводят электролиз водных растворов для переработки, образованной хлорида сурьмы в диафрагменных ячейках. В результате на катоде восстанавливается металлическая сурьма.

Первичная катодная реакция:

$$Sb^{3+} + 3^{e-} \rightarrow Sb. \quad (2.21)$$

Первичные анодные реакции:

$$Fe^{2+} \rightarrow e^- + Fe^{3+}, \quad (2.22)$$

$$3Cl^- + Fe^{3+} \rightarrow FeCl_3. \quad (2.23)$$

В качестве альтернативы раствор хлорида сурьмы можно обрабатывать гидролизным осаждением сурьмы из раствора в виде твердого оксихлорида. Осажденное твердое вещество обрабатывают аммиаком для получения чистого оксида сурьмы. Химические процессы выражаются уравнениями:

$$SbCl_3 + H_2O \rightarrow SbOCl + 2HCl, \quad (2.24)$$

$$SbOCl + H_2O \rightarrow Sb_4O_5Cl_2 + 2HCl, \quad (2.25)$$

$$2SbOCl + 2NH_4OH \rightarrow Sb_2O_3 + NH_4Cl + H_2O, \quad (2.26)$$

$$Sb_4O_5Cl_2 + 2NH_4OH \rightarrow Sb_2O_3 + NH_4Cl + H_2O. \quad (2.27)$$

Таким образом, существуют два преобладающих гидрометаллургических способа получения сурьмы. Щелочная сульфидная технология на данный момент является наиболее используемой из-за присущей ей селективности по сурьме и легкости полномасштабного применения. Также из-за минимальных проблем с коррозией, связанных с хлоридной системой.

2.5. Заключение и выводы

Сурьмяное сырье (концентраты) по главным показателям условно подразделяется: по содержанию сурьмы на: бедное, содержащее до 25 мас% Sb), рядовое (25-45%) и богатое (более 45%);

- по степени окисленности сурьмы на: сульфидное, содержащее не менее 80 мас% общего металла в форме Sb_2S_3; сульфидно-окисленное (окислено-сульфидное), содержащее 20-80% и окисленное, в котором содержание металла в окислах превышает 80% [63].

В зависимости от классификации сурьмасодержащие руды обрабатываются методами обогащения (бедные и рядовые), флотации, дистилляционного обжига, восстановительной, осадительной плавкой и выщелачиванием растворов. Путём электролиза осуществляется получение конечного продукта сурьмы.

Методом рудотермической плавки перерабатывают богатые сульфидные руды (штуфные концентраты) в результаты производят техническую трехсернистую сурьму.

Джижикрутское месторождение относится к Зеравшано-Гиссарскому сурьмяно-ртутному поясу и расположено на северном склоне Гиссарского хребта. Основными полезными ископаемыми в руднике являются антимонит (Sb_2S_3) и киноварь (HgS). Кроме антимонита и киновари в Джижикрутское месторождение есть и другие полезные ископаемые, такие как марказит (FeS_2), арсенопирит (FeAsS) и нерудные полезные ископаемые - кварц, кальцит, доломит находятся. Как отмечается в литературе [67], около 15% сурьмы находится в виде оксида. В результате анализа [64] установлено, что минералы этого месторождения содержат большое количество редких и благородных металлов, особенно таллия, золота и серебра.

Общие запасы сурьмы на руднике Джижикрут составляют более 180 тысяч тонн, который считается одним из уникальных рудников мира, особенно в Центральной Азии [69]. Обогащение руды осуществляется по схеме, включающей подготовку руды дроблением и измельчением, с дальнейшей флотацией минералов сурьмы и ртути, обезвоживанием конечного концентрата, сушкой концентрата.

В настоящее время производственная переработка сульфидно-сурьмяных концентратов осуществляется традиционными методами пиро- и гидрометаллургии. Для вскрытия труднообогатимых окисленных руд и извлечения сурьмы, золота и ряда других металлов применяется биохимическое выщелачивание с применением бактерий [71].

Для интенсификации и повышения эффективности производственных металлургических процессов необходимы постоянный поиск и разработка прогрессивных методов отдельных стадий и всего цикла, а также разработка универсальных технологических способов по извлечению других ценных компонентов местных минеральных руд.

ГЛАВА 3. ОСНОВЫ МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФИДНО-СУРЬМЯНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ХЛОРИРУЮЩИМ ОБЖИГОМ

3.1. Методы и теоретические основы механической активации минеральных руд

Для того, чтобы интенсифицировать и повысить эффективность металлургических производственных процессов, необходимо постоянно исследовать и разрабатывать передовые методы для различных стадий и всего цикла. В связи с этим при переработке руд и концентратов используется энергия неравновесных структур. Механическая активация минеральных руд и концентратов способствует достижения лучшей вскрываемости и извлечения основных компонентов сырья в более мягких технологических условиях на последующих стадиях производственного цикла - обжига и выщелачивания.

Результатом механической активации является изменения удельной поверхности и внутренней энергии частиц обрабатываемых материалов. Дисперсия – это изменение удельных площадей поверхностей, определяемое количественной разницей в изменении поверхностной энергии. Внутренняя энергия, которая накапливается в частицах обрабатываемого материала, оценивается косвенным методом (например, выщелачиванием и определением степени извлечения при каждой кинетической степени механической активации). Это связано с химическими и физическими воздействиями. Энергетическое активирование материала происходит за счет разрушения структур. Основными критериями эффективности механической активации являются продолжительность механической обработки и величина удельной поверхности. Использование для материалов механической обработки уменьшает размеры частиц, разрывает химические связи, которые удерживают материал как единое целое, происходит обнажение свежих, богатых активными центрами поверхностей, то есть ювенильных поверхностей [101].

К настоящему времени накоплены некоторые экспериментальные данные по изучению различных механически активированных минералов [102-

104]. В частности, показано, что измельчение концентратов сурьмы в центробежных планетарных мельницах (ЦПМ) в ударном или ударно-истирательном режиме вызывает увеличение удельных площадей поверхностей частиц. При накоплении различных видов структурных дефектов в кристаллической решетке частиц концентрата сурьмы происходит ослабление связей. Изменения в структуре и характеристиках частиц, происходящие при механической активации концентратов можно установить по результатам РФА и ИК-спектрометрии и других физико-химических методов.

Авторами работ [103-104] экспериментально установлено, что при механической обработке концентрата происходит образование структурных дефектов в кристаллической решетке. Частицы, которые приобрели механические дефекты, становятся более реакционноспособными.

В работах [105, 106], посвящённых процессу механической активации, в качестве объектов для обработки были использованы различные материалы от металлов до минералов для повышения реакционной способности.

Однако сведения о прогнозировании свойств веществ и методиках оптимизации после механоактивации отсутствуют [107].

Авторы работ [102, 108, 109] указывают, что в результате механической активации материала энергия кристаллической решетки изменяется за счет образования дефектов структуры дислокации. Авторами работ [109, 110] предложена следующая классификация механоактивации: механохимическая, если образовавшаяся и накопленная энергия в активаторе способствует химическому взаимодействию; предварительная механоактивация, если энергия идет на преобразование вне активатора.

Автором работы [111] предложен калориметрический метод путём измерения начального повышения температуры в теплоизолированном мельничном барабане. Путём оценки энергоемкости механоактиватора установлено, что 90-95% энергии превращается в тепловую энергию, а остальная расходуется на преобразование обрабатываемого материала.

Известен способ сжигания угля [112], в котором с целью улучшения процесса сгорания происходит механическая активация и микропомол. При этом механическая активация осуществляется только за счет дробления угля на мелкие частицы.

Процесс механической активации угольной пыли при горении в вихревой печи является наиболее близким по совокупности особенностей заявленного способа [112].

Сущность данного метода заключается в последовательных стадиях - микроизмельчения, механической активации, сжигания в камере вихревой печи в зоне взаимодействия двух потоков пылевидного угля, образующихся за счет тангенциальной подачи нагнетаемого воздуха.

Авторами работ [113,114] отмечена полезность механической активации сульфидно-сурьмяного концентрата Анзобского ГОК-а. Авторами работы [102,113, 114] показано, что механическая обработка в процессе измельчения концентрата вызывает в последнем структурные изменения и в кристаллических решетках частиц образуются многочисленные дефекты. Частицы с развитыми поверхностями и приобретенной механической энергией приобретают более высокую реакционноспособность.

Сульфидно-сурьмяные концентраты на Анзобском ГОК-е получают методом флотационного обогащения. В качестве реагентов для извлечения сурьмы и ртути применяют ксантогенат калия (150-170 г/т), азотнокислый свинец (160-180 г/т) и сосновое масло. Эффективность обогащения полезных ископаемых, так и добычной металлургии полезных ископаемых зависит от разделения отдельных минеральных компонентов и обнажения их поверхности. Производство флотоконцентратов с размерами частиц в десятки микрон нецелесообразно для оптимальной работы многих гидрометаллургических процессов.

Механическая активация является инновационным методом [115, 116], при котором улучшение гидрометаллургических процессов может быть достигнуто за счет сочетания новой площади поверхности и образования кристаллических дефектов в минералах. Снижение температуры реакции, увели-

чение скорости и степени растворимости, получение водорастворимых соединений, необходимость в более простых и менее дорогих реакторах и более короткое время реакции — вот некоторые из преимуществ механической активации. Особенно привлекательны экологические аспекты этих процессов [116].

Математические расчеты теоретически необходимого количества энергии, методика оценок выявления закономерностей. На основе экспериментов с различными параметрами сульфидных и оксидных минералов, такими, как температура, энергетическая плотность, химическая устойчивость к воздействию щелочей, были разработаны математические расчеты по теоретически необходимому количеству энергии [102], которая должна накапливается в обрабатываемом материале при механоактивации (ΔE_{Off}) для успешного вскрытия сульфидных минералов редких металлов. Разработана методика оценки реакционной способности типа накопления энергии и энергетических состояний кристаллических решеток сульфидных минералов редких и тяжелых металлов после механической активации с помощью РСА и установления закономерностей, по которым происходит их изменение энергоемкости (ΔE_a). Методика позволяет выявить закономерности, согласно которым физико-химические свойства и размеры обрабатываемого материала влияют на интенсивность микродеформации и накопление энергии, то есть на эффективность процесса. Выявлены факторы оценивания эффективности механоактивации сульфидных минералов редких и тяжелых металлов, таких, как энергия, накапливающаяся после новообразованной поверхности объемно-кристаллической решетки и микродеформаций и изменение энергосодержания. Методика механоактивации сульфидных минералов редких и тяжелых металлов положительно прошла предварительные лабораторные испытания [102].

Выявлены закономерности реакционной способности сульфидных минералов редких и тяжелых металлов (ΔE_a), вида накопленной энергии, физико-химических свойств, разницы в энергоемкости после механической активации

от размеров частиц обрабатываемых материалов, что позволяет прогнозировать изменение системы после механической активации. Выявлены факты оценки эффективности механической активации для сульфидных минералов редких и тяжелых металлов для интенсификации их дополнительного вскрытия.

Для экспериментальных расчетов проведена разработка уравнения, которое вычисляет количество теоретически необходимой энергии (ΔE_{off}), которая должна быть накоплена обрабатываемым материалом во время механической активации для дополнительного результирующего раскрытия. Экспериментально определена и установлена корреляционная зависимость величины суммы энергии ($\Delta E_S+\Delta E_\varepsilon$) от ΔE_{off}.

Экспериментально выявлен эффект структурных превращений в сульфидных минералах редких и тяжелых металлов при различных условиях механической обработки.

Критерии оценки эффективности механической активации сульфидных сурьмяных концентратов в прогнозировании реакционной способности и изменения энергоемкости могут быть определены по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).

Разработаны различные способы интенсификации разложения сульфидных минералов редких и тяжелых металлов и требуется разработка способов интенсификации сульфидного сурьмяного концентрата путем кратковременной механоактивации.

Проведён математический расчет количества теоретически необходимой энергии, которая должна накопиться в обрабатываемом материале при механической активации (ΔEO_{ff}) для эффективного раскрытия сульфидных минералов тяжелых металлов, основанный на данных анализа минеральной системы сульфидов тяжелых металлов на химическую стойкость к щелочам, температуру и плотность энергии.

От вида накопления энергии и энергетического состояния кристаллической решетки сульфидных минералов тяжелых металлов разработана методи-

ка оценки реакционной способности после механоактивации с помощью РСА (рентгеноструктурного анализа) и установление закономерностей изменения их энергосодержания (ΔE_a).

Однако не изучено применение механоактивации применительно к сурьмяным сульфидным рудам и их концентратам и сульфидным материалам в целом.

В работе осуществлено определение оптимальных режимов предварительной механоактивации высокосортного сурьмяного концентрата. Применение предварительной механоактивации исходного сырья может позволить повысить эффективность вскрытия концентратов, в том числе и низкосортных. Установлено, что после флотации поверхности частиц сульфидного сурьмяного концентрата покрывается флотационными реагентами. Например, частицы сульфидно-сурьмяной (антимонитовой) руды покрыты ксантогеннатом, маслом Т-80, трибутилфосфатом, гидратами, серой. В результате затрудняется вскрываемость концентрата и снижается эффективность процесса в целом. Проведение предварительной механической активации сульфидно-сурьмяного концентрата обусловлено повышением реакционной способности концентрата путём разрушения поверхностного слоя, образования трещин и активных центров.

Степень аморфизации. Количественной мерой структурных нарушений может служить «степень аморфизации», определяемая из отношения интенсивности разрушения основных рефлексов активированного и неактивированного образцов. Так, после «сухого» активирования ($T_{(активирования)}$=15 мин) «степень аморфизации» сурьмяного концентрата достигает 50-55%, тогда как после «мокрого» не превышает 25-30%. При нагреве активированного концентрата до 800°С наблюдается возврат его структуры в исходное состояние, в то время как при 400 и даже 600°С она практически не меняется. Следует отметить, что в активированных образцах при нагреве до 800°С в атмосфере воздуха появляется фаза Sb_2O_3 (a = 0,4566; b = 1,672; c = 0,4954), но в первом случае она четко наблюдается при изотермической выдержке в течение 8 ч, а во вто-

ром - уже через ~20 мин. Таким образом, механическое активирование сурьмяных концентратов интенсифицирует его высокотемпературное окисление, что обусловливает ранее обнаруженное различие в термограммах активированных и не активированных образцов. Кроме того, полученные данные позволяют предположить, что предварительная высокотемпературная обработка сурьмяного концентра может изменить его реакционную способность благодаря появлению химически менее стойкой фазы.

Снижение качества сырья требует вовлечения в переработку нетрадиционного и техногенного сырья. При этом технология должна обеспечивать высокую комплексность использования сырья, обладать малой энергоемкостью, быть рентабельной и экологически безопасной. Так как организовать на предприятиях предварительную механоактивацию концентрата в мельницах измельчения проще, чем высокотехнологические процессы, данный способ интенсификации считаем более приемлемым.

Наши исследования посвящены определению оптимальных режимов предварительной механоактивации сурьмяных концентратов (Sb_2S_3 ~ 49%), которые обеспечивают более полное вскрытие концентрата и перехода соединений сурьмы в раствор.

3.2. Характеристика материалов и методика проведения экспериментов

Активирование частиц осуществляли в центробежной планетарной мельнице периодического действия, работающей в ударно-истирающем режиме с центробежным ускорением шаров диаметром ~5 мм (сплав ВК-8) ~25g. «Сухое» активирование (измельчение в воздушной среде) проводили при соотношении шаров к концентрату по массе 1050 : 50 г; «мокрое» активирование (измельчение в водной пульпе) при соотношении шары : $m_{шара}$:$m_{концентрата}$:$m_{вода}$ =1000 : 50 : 50 г и продолжительности от 0,5 до 7 мин.

Исследование влияния параметров, влияющих на механообработку сурьмяного концентрата, которое зависит от энергии, запасаемой частицами сульфида сурьмы, можно также рассчитать методом математического планирова-

ния.

При механоактивации в материале аккумулируется большое количество энергии, которое зависит от многих, часто не учитываемых, факторов. С целью изучения влияния условий механообработки на долю энергии ($ЛЕ_a/E_a$*), запасаемой фазой сурьмяного концентрата, был выбран метод полного факторного эксперимента (ПФЭ).

Активация – химическое и физическое изменение состояния потенциальной энергии обрабатываемого материала называется активацией. Механоактивация является методом влияния на реакционную способность материала наряду с радиационным, термическим, электрическим воздействием.

В таблице 3.2 приведены результаты седиментационного анализа исходного сурьмяного концентрата.

Таблица 3.1. – Седиментационный анализ сурьмяного концентрата

Класс крупности, мм	Доля фракций, %
+ 2,00	0,09
-2,00±1,00	2,54
-1,00±0,28	10,91
-0,28±0,18	19,25
-0,18±0,10	46,36
-0,10±0,071	14,73
-0,071±0,056	0,25
-0,056	5,86
Итого:	100

Для разложения сурьмяного концентрата использовали гидроксид натрия, который соответствует ГОСТу 2263-79. Химические реагенты, использованные в работе, представлены в таблице 3.2.

На операциях промывки осадков и приготовления растворов в качестве

растворителя была использована дистиллированная вода, согласно требованиям ГОСТ 6709-72. По завершению процесса механоактивации активированный сурьмянистый концентрат подвергается процессу хлорирования разными хлорирующими реагентами.

Таблица 3.2. – Химические вещества, используемые в работе

Наименование	ГОСТ
Гидроксид натрия	ГОСТ 2263-79
Кислота соляная	ГОСТ 857-95
Кислота серная	ГОСТ 14262-78
Калий роданистый	ГОСТ 4139-75
Хлорид титана (III)	ТУ 0-09-01-756-89
Хлорид олова	ГОСТ 4147-74
Аммоний молибденовокислый	ГОСТ 2677-78

3.2.1. Состав сульфидно-сурьмяных концентратов

В работе использован стандартный концентрат сурьмянистый ТУ 3004 РТ 30530698.04.2004 ТА ООО «СП «Анзоб». Для анализа концентрат отбирался и готовился на основании общепринятых требований (ГОСТ 14180-80). Концентрат марки КСуФ-3 имел влажность 8,0% и использовался для проведения дальнейших исследований.

Для концентрата с целью определения химсостава был проведён химический анализ, который проводился на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-BM-2 (Япония) методом индуктивно-связанной плазмы искровой масс-спектрометрии (ИСП-МС) в химической таджикско-американской лаборатории ООО «СП Анзоб» (Испытательная лаборатория ТА ООО «СП «Анзоб», аккредитованной Агентством СМС и ТИ). (Аттестат № Т-762.371 00. 04. 0001-2015 от 08.01.2015 г.), анализы проводились по методикам, разработанным в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов (ИПТМ) РАН.

По результатам химического анализа определено следующее содержание основных металлов (мас%): Sb - 48,12; Hg - 0,58. Одновременно анализы фазового и элементного составов исследуемого концентрата проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА). По результатам рентгенофазового анализа, проведенного в лаборатории Физико-технического института имени С.У. Умарова НАН Таджикистана, исходный сурьмянистый концентрат представлялся следующим минералогическим составом: 19.47 % сульфата оксида сурьмы $Sb_6O_7(SO_4)_2$, 30,74% киновари HgS, 49.78% антимонита Sb_2S_3. Результаты РФА исходного сульфидно-сурьмяного концентрата приведены на рисунке 3.1.

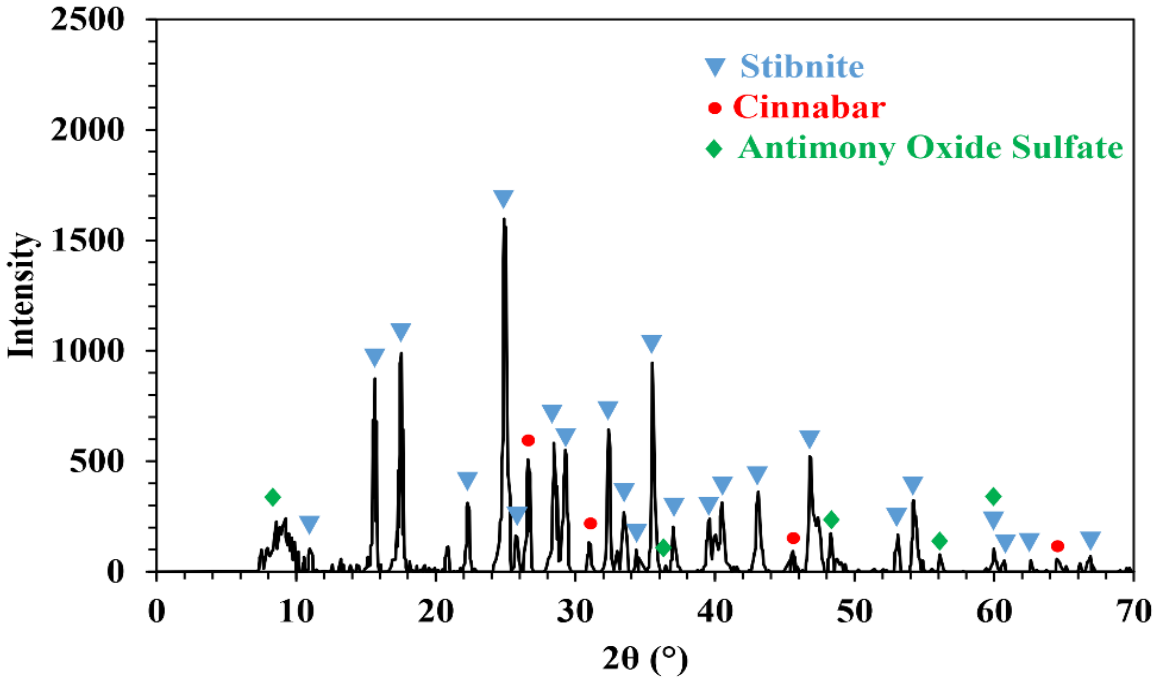


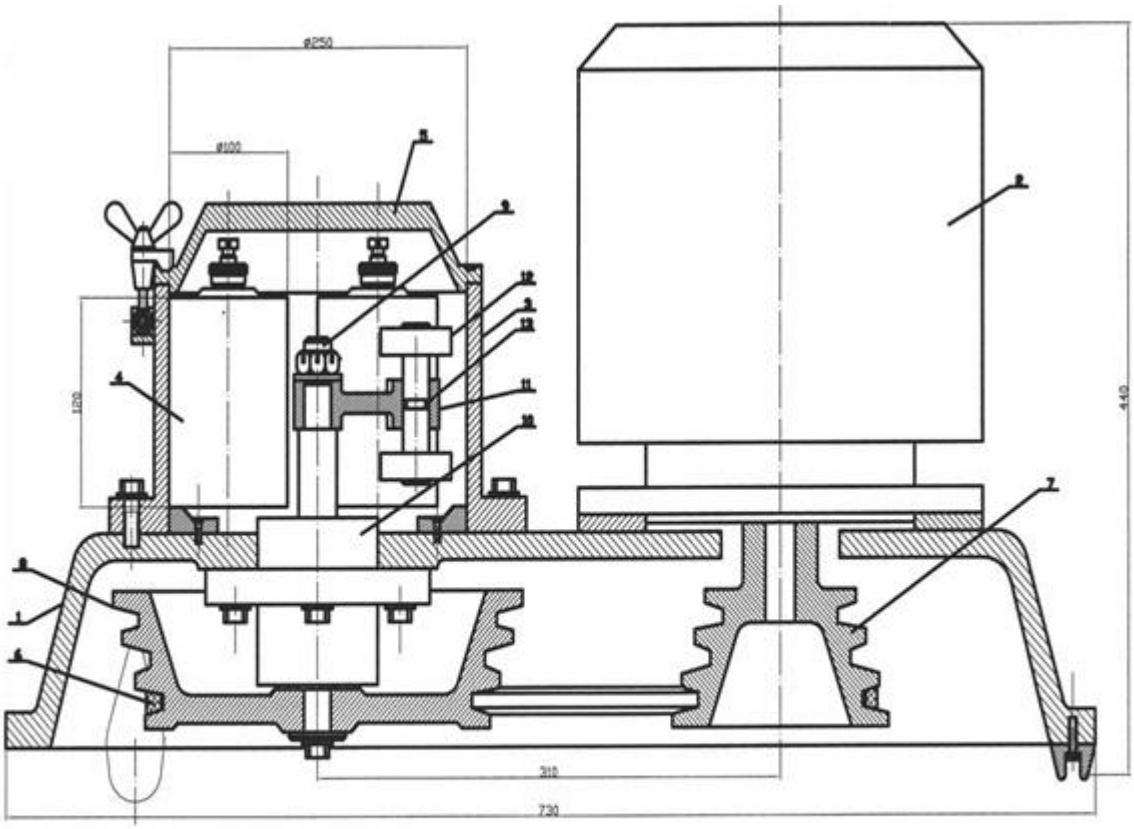
Рисунок 3.1 – Пиктограмма сульфидно-сурьмяного концентрата до механоактивации.

3.2.2. Методика проведения механической активации сульфидно-сурьмяных концентратов

Сущность методики заключалась в следующем: сульфидно-сурьмяный концентрат, предварительно измельчённый до крупности частиц <74мкм, был

подвергнут механической активации для увеличения энергии поверхностного натяжения в результате появления микротрещин, приводящих к повышению реакционной способности частиц.

Механическая активация сульфидно-сурьмяного концентрата произведена на лабораторном активаторе-измельчителе роликовом марки ЛАИР-015 (рисунок 3.2). Корпус снабжён ведущим валом, толкающим подшипник, закреплённый на основании, роликами, закреплёнными от осевого смещения штифами. В мельнице происходит планетарное движение, крутящий момент передаётся от электродвигателя к валу с помощью ведомого шкива, приводного шкива и приводного ремня, барабаны катятся по цилиндру за счёт раздельного крепления.



1 - основание; 2 - электродвигатель; 3 - цилиндр; 4 - барабан; 5 - крышка;
6 - ремень; 7 - шкив ведущий; 8 - шкив ведомый; 9 – вал-водила;
10 – корпус подшипников; 11 - водило; 12 - ролик толкающий; 13 - штифт.

Рисунок 3.2. – Схема лабораторной планетарной центробежной мельницы типа ЛАИР-0.015

Планетарная центробежная мельница имеет отличия от других мельниц слож-

ностью перемещения измельчающей нагрузки в рабочем устройстве по траектории движения и скорости загрузки. Различия вызваны силой воздействия на частицы, сложным движением измельчённых материалов. Механическое воздействие на концентрат сурьмы обеспечивается скоростью вращения мельницы и барабанов, а также сложной траекторией движения самого концентрата. В этих условиях под воздействием центробежного ускорения сила тяжести внутри шаровой мельницы увеличивается в 35-45 раз. Происходит механическое воздействие с высокой частотой, для обеспечения вращения мельницы и барабанов. Поэтому мельница обеспечивает большую ударную силу. Основные технические параметры активатора приведены в таблице 3.3.

В работе использован сухой сульфидно-сурьмяных концентрат. С целью достижения высокой эффективности процесса механической активации и определения оптимальных условий извлечения сурьмы из концентрата проведены серии опытов при постоянной скорости вращения мельницы. Были исследованы влияния следующих характеристик процесса разложения концентрата – время механической обработки концентрата, соотношение масс шаров и концентрата ($M_Ш$: $M_К$), уровень заполнения внутреннего пространства (Z-объема) активаторной мельницы. Выбор оптимальных условий процесса осуществлён по степени извлечения (α) сурьмы из механоактивированного концентрата.

Выявлены оптимальные параметры механической активации сульфидно-сурьмяного концентрата, это: отношение массы шаров к концентрату (5:1), степень заполнения шарами объема барабана ($Z_ш$) 0,6 или 0,15; степень заполнения концентратом объёма барабана ($Z_К$) 0,023. Время проведения процесса составляло от 0,5 до 7 минут.

Исследования показали, что при прочих равных условиях наиболее оптимальной степенью заполнения пространства мельницы (Z-объем) активатора-мельницы концентратом и шарами является Z-объем=80% [113, 114].

Таблица 3.3. – Основные технические данные и характеристики активатора

№	Наименование основного параметра и размерность	Норма
1	Производительность по твердому продукту, не менее т/час	0,015
2	Количество помольных барабанов, штук	3
3	Диаметр поверхности обката, мм	250
4	Диаметр барабана наружный, мм	100
5	Рабочий объем барабана, $см^3$	250
6	Масса загрузки барабана, кг	0,8
7	Частота вращения водила, $мин^{-1}$	548 648 735
8	Центростремительное ускорение по оси барабана, $м/сек^2$	250 350 450
9	Частота вращения барабана, $мин^{-1}$	1370 1620 1838
10	Мощность потребляемая, кВт	2,5
11	Тип электродвигателя	4АО90Z493
12	Удельный расход электроэнергии, не более кВт час/т	167
13	Удельная масса, тыс./т не более	6,7
14	Габаритные размеры, мм не более Длина Ширина Высота	 730 410 440
15	Масса, кг не более	100
16	Климатическое исполнение	УХЛ 4

Оптимальные параметры процесса механоактивации

Проведены серии экспериментов для достижения максимальной степени извлечения (α) сурьмы из механоактивированного концентрата при одинаковой температуре обработки в зависимости от влияния следующих факторов:

- при различном соотношении массы концентрата ($М_К$) к массе шариков ($М_Ш$), обозначаемом $М_К$:$М_Ш$, и различном времени обработки процесса механической активации концентрата ($\tau_а$, мин) (первая серия экспериментов, таблица 3.4);

- при одинаковом соотношении $М_К$:$М_Ш$ и различном времени процесса механической активации концентрата ($\tau_а$, мин) (вторая серия экспериментов, таблица 3.4);

- с разными соотношениями $М_К$:$М_Ш$ и одинаковым временем обработки (третья серия экспериментов, таблица 3.4).

Таблица 3.4. – Условия проведения серии экспериментов

Первая серия						Вторая серия		Третья серия	
$М_к$:$М_ш$, в граммах	$\tau_а$, мин					$М_к$:$М_ш$, в граммах	$\tau_а$, мин	$М_к$: $М_ш$, в граммах	$\tau_а$, мин
10:400;	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	30:400	0.5	30:100	4.5
20:400;	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	30:400	1.5	30:200	4.5
30:400;	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	30:400	2.5	30:300	4.5
40:400;	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	30:400	3.5	30:400	4.5
50:400;	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	30:400	4.5	30:500	4.5
						30:400	5.5	30:600	4.5
								30:700	4.5
								30:800	4.5

По завершению процесса механоактивации обработанный сульфидно-сурьмяной концентрат выгружают в сито с размерами отверстий r <74мкм. Фракция концентрата, проходящая через сито, растворяется до 25% по массе в водном растворе NaOH в течение 3-х ч при температуре 90°С и соотношении массы концентрата ($М_К$) и массы раствора (МР), равном $М_К$:$М_Р$=1:6. Для определения содержания в растворе сурьмы используют атомно-абсорбционный метод [114].

Степень извлечения сурьмы (α) из концентрата рассчитана по результатам химического анализа содержания сурьмы в растворе. Зависимость (α) от количества концентрата ($М_к$) и времени механоактивации ($\tau_а$, мин) (при постоянстве $М_ш$=400 г) имеет сложный характер (рисунок 3.3).

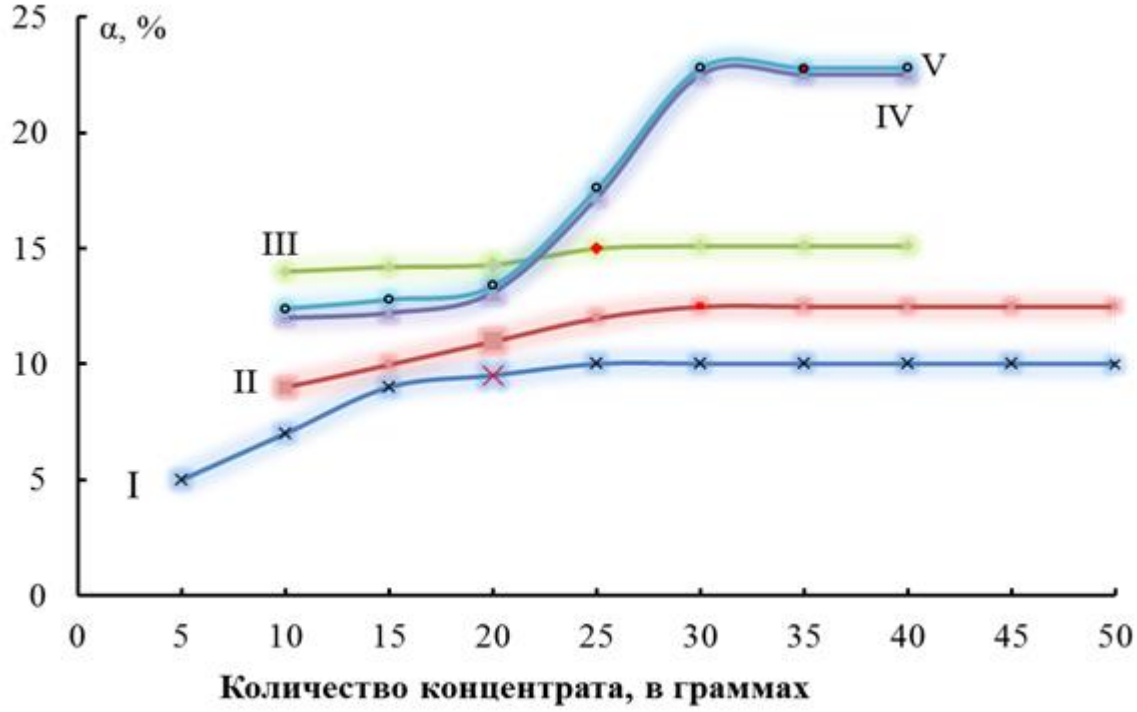


Рисунок 3.3. – Зависимость степени извлечения (α) сурьмы от количества концентрата ($М_к$) при времени ($\tau_а$, мин) механоактивации: I - 0.5; II - 1.5; III - 2.5; IV - 3.5; V - 4.5 [114]

Из рисунка 3.3 видно, что при малых временных отрезках (кривые I и II) механоактивации концентрата максимально допустимое значение α=(10-13)% достигается при значениях $М_к$ = 20 г и, возможно, процесс извлечения сурьмы протекает во внешней диффузионой области частиц. При механоактивации этого же количества концентрата в течение более трёх минут (кривые IV и V) наблюдается резкое повышение степени извлечения сурьмы (α=22% и более), что связано с протеканием процесса не только во внешней, но также и во внутренней диффузионой области частиц [113, 114].

Истощение запасов минерального сырья требует усовершенствования технологии переработки. Тенденция в разработках технологий идет к выделению основного продукта на уровни микро- и нанотехнологий.

3.3. Процесс хлорирующего обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом натрия

Процесс пирометаллургии, применяемый для переработки сульфидных полезных ископаемых на территории Республики Таджикистан, требует существенной модификации с точек зрения эффективности, экологии и энергосбережения. Одним из самых затратных этапов переработки концентрата при извлечении металлов является перевод их в растворимые состояния. Сурьмяные руды и концентрат находятся в основном в сульфидной форме. Поэтому необходимо провести ряд химических реакций для перевода их в растворимую форму. В этом аспекте процесс хлорирующего обжига является эффективным для переработки сульфидно-сурьмяных руд Джижикрутского месторождения, с учётом наличия огромного запаса хлорида натрия и относительно дешёвого источника электрической энергии.

При пирометаллургическом способе переработки концентрата широко применяется хлорирующий обжиг [117-125] как рациональный метод, позволяющий проводить процесс при относительно оптимальных условиях и достичь повышения выхода конечного продукта. Авторами работ [120, 121] проведено исследование кинетических особенностей процесса хлорирующего обжига халькопирита хлоридом калия. Эффективность хлорирующего обжига резко возрастает при предварительной механической активации поликомпонентных концентратов, характерных для природных полезных ископаемых Республики Таджикистан [109, 113].

Авторы работ [113, 126] провели исследование по разработке эффективных методов разложения сульфидно-сурьмяных концентратов ООО «СП «Анзоб». Указанные концентраты, которые предварительно прошли механоактивированную обработку, получают по технологии, описанной в работах [113, 114]. В [126-135] показана возможность окислительно-хлорирующего

обжига с использованием механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата, который обрабатывают хлоридом натрия.

3.3.1. Термодинамический анализ процесса обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция

Для научно обоснованного подхода к разработке любого химико-технологического процесса необходимо проводить термодинамический анализ химических основ возможных реакций в исследуемой системе. Такой анализ позволяет оценить наиболее вероятные процессы и определить оптимальные условия их протекания. Такой подход имеет важное значение для комплексной переработки сульфидно-сурьмяных концентратов, которые являются объектами наших исследований - сульфидно-сурьмяные концентраты месторождения Джижикрут. В работах [136, 137] приведены результаты предварительной термодинамической оценки ряда сульфидных руд цветных металлов. Показаны возможности переработки сульфидных руд цветных металлов хлорирующим обжигом хлоридом натрия на воздухе. Сульфиды металлов превращаются в хлориды, которые можно отделить от другой части породы. При температуре 827°С (1100 К) хлориды находятся в газообразном состоянии, которые легко удаляются и конденсируются на холодной поверхности. Конденсированные хлориды можно выщелачивать для отделения от пустой породы. Сера улавливается в виде Na_2SO_4 и, таким образом, эмиссия SO_2 сводится к минимуму.

Авторами работ [137-141] для термодинамической оценки процесса хлорирования большого массива объектов использована диаграмма Эллингема. Диаграмма Эллингема характеризует изменения стандартной энергии Гиббса (ΔG^O, кДж/моль) для реакций хлорирования при различных температурах (рисунок 3.4).

Основная реакция прокаливания антимонита может быть записана в виде уравнения (3.3), где происходит окисление сульфида сурьмы Sb_2O_3 в присутствии кислорода с образованием диоксида серы, что требует специальной обработки газа для предотвращения выбросов в атмосферу SO_2. Одним из воз-

можных способов избежать выбросов CO_2 является превращение серы в твёрдое соединение. Процесс хлорирования является известным процессом в добывающей металлургии, в котором получают хлориды металлов. Источником хлора для этих целей в основном используют хлорид натрия, коорый является распространённым и недорогим соединением. Реакция хлорирования может проводиться в воздушной среде, что может привести к образованию сульфата натрия вместо сульфида натрия согласно уравнению (3.1).

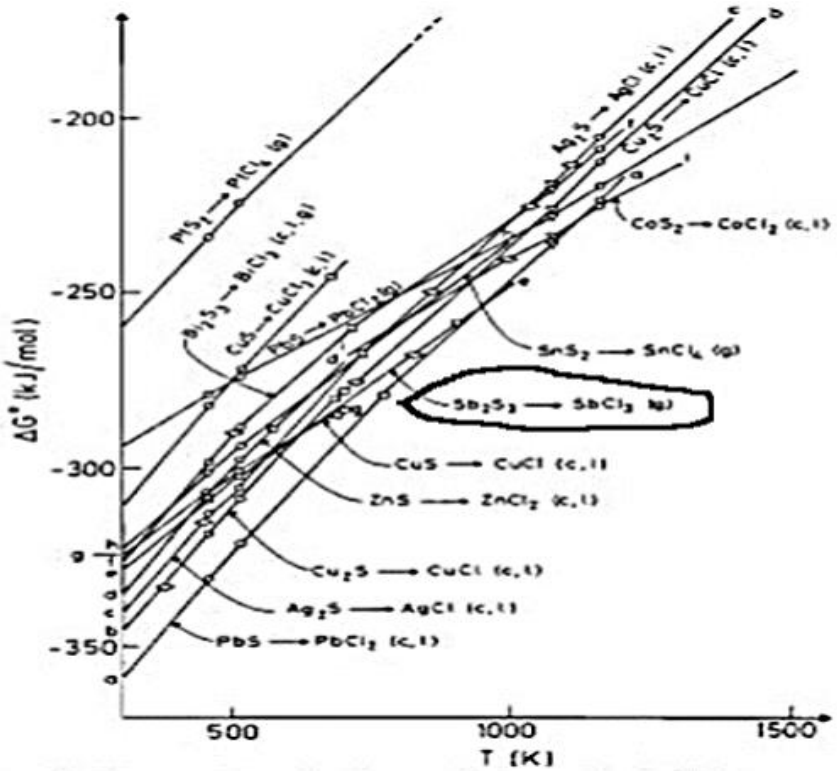


Рисунок 3.4. – Изменение стандартной энергии Гиббса в зависимости от температуры в реакциях солевого обжига сульфидов [136]

На рисунке 3.5а приводится график изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры для указанных ниже реакций (3.1) -(3.14). Можно увидеть, что реакция хлорирования в отсутствие кислорода не может протекать во всем исследованном диапазоне температур (100-1200°C), так как значения свободной энергии Гиббса являются положительными. Но при этом, вторая реакция хлорирующего обжига, как видно из уравнения (3.1), может свободно осуществляться, которая должна протекать даже лучше, чем реакция

обжига, согласно уравнению (3.3), особенно при более низких температурах (рисунок 3.5a).

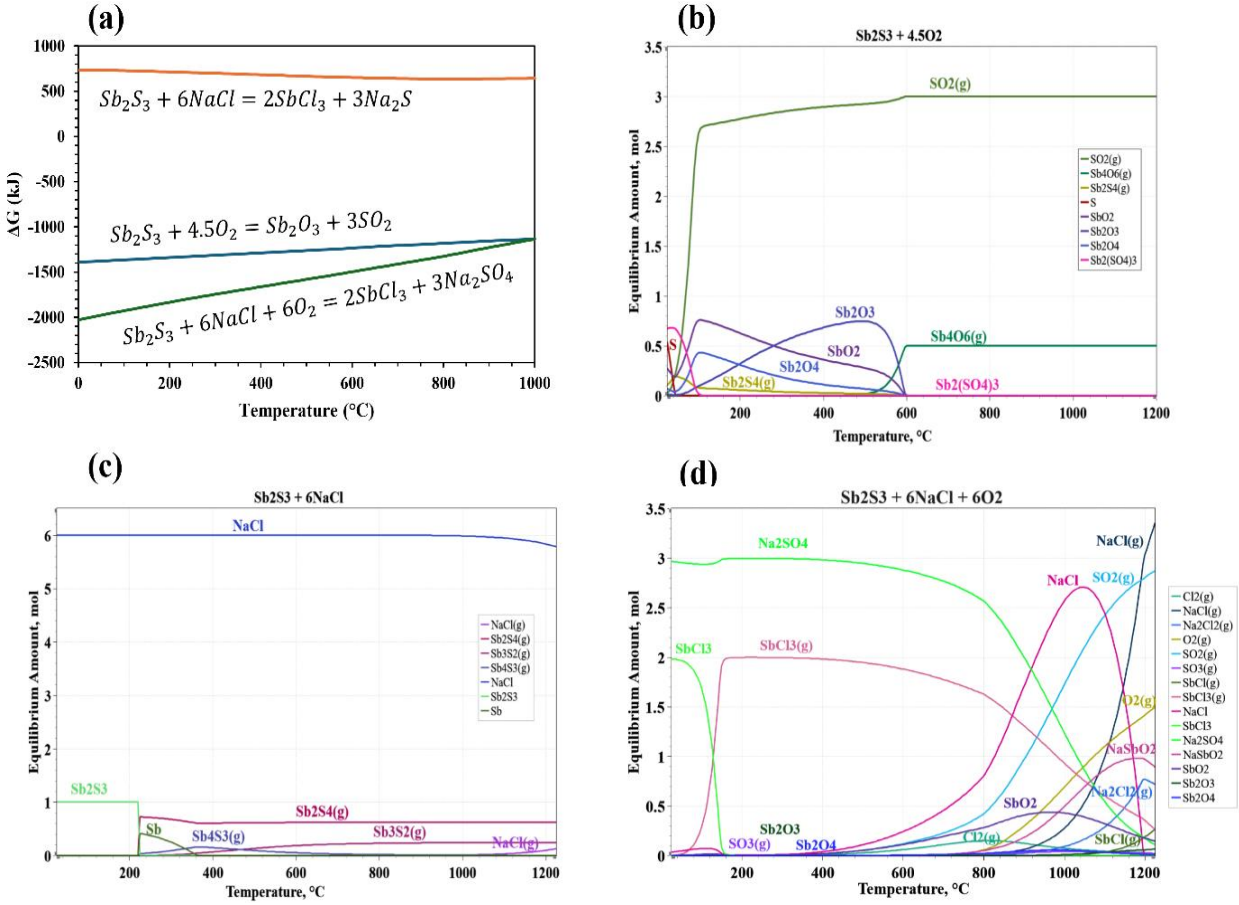


Рисунок 3.5. - (a) Изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций обжига и хлорирования в воздушной среде (a); влияние температуры на равновесный состав реакции обжига антимонита (b); влияние температуры на равновесный состав хлорирования антимонита в присутствии NaCl (c); влияние температуры на равновесный состав при обжиге хлорирования антимонита в воздушной среде (d)

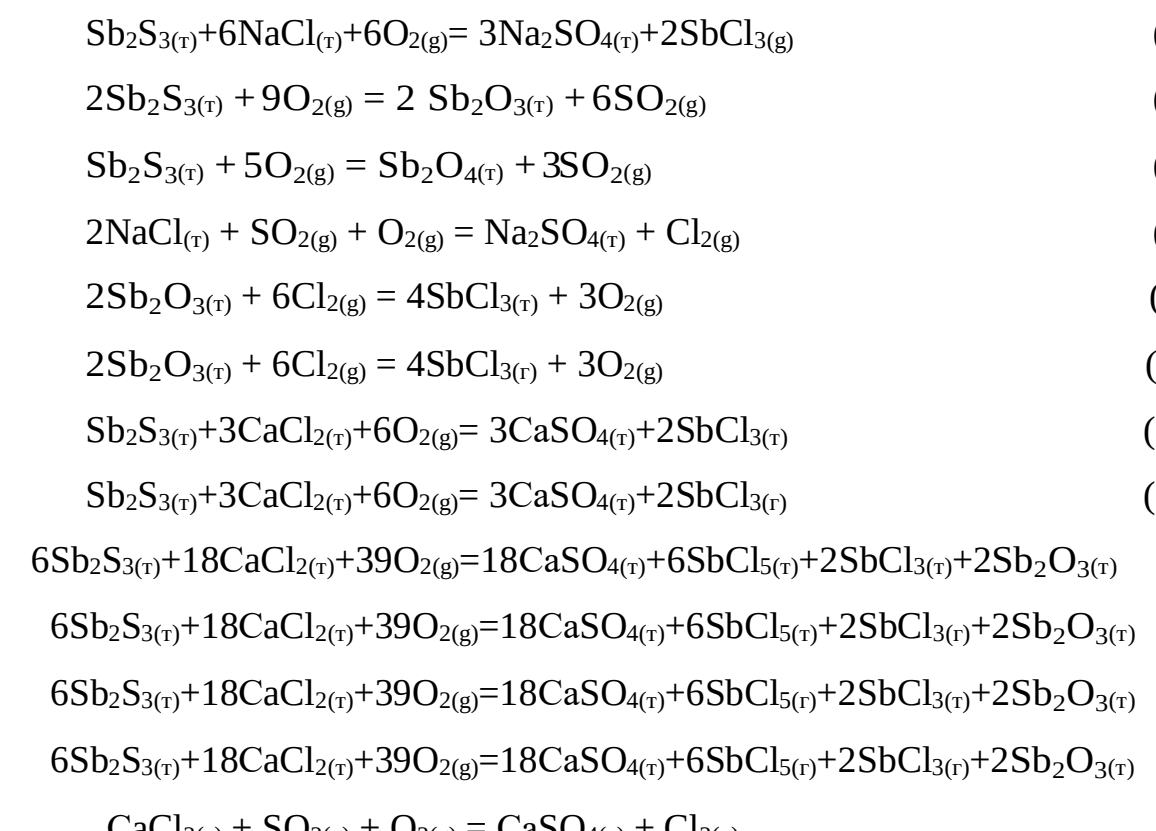
Рисунок 3.5b характеризует изменение равновесного состава реакции Sb_2O_3 в присутствии 4,5 моль кислорода по уравнению (3.3), рассчитанное при различных температурах при минимизации свободной энергии Гиббса для изобарических и изотермических условий, а также условий с фиксированными массами. В этом случае основная часть серы окисляется до соединения SO_2. На графике видно, что почти 90% серы окисляется при крутом наклоне ниже 100°C, а остальные 10% серы окисляются медленно, до отметки 600°C. Как

показывает термодинамический прогноз, происходит образование трёх оксидов сурьмы - Sb_2O_4, SbO_2 и Sb_2O_3, имеющих в указанном температурном диапазоне различные тенденции. Как можно увидеть из графика на рисунке 3.5b, повышение температуры до 600°C подавляет образование всех трёх оксидных форм, и свыше примерно 510C образуется только летучий оксид сурьмы - Sb_4O_6.

На рисунке 3.5c показан равновесный состав возможной реакции между Sb_2S_3 и 6 молями NaCl. Как видно, антимонит не реагирует с хлоридом натрия во всем диапазоне температур. Судя по графику, значительное испарение NaCl начинается примерно при 1040°C, однако реакция с антимонитом не наблюдается даже в газообразном состоянии, что соответствует рисунку 3.5a. Расчеты термодинамического равновесия показывают термическую стабильность антимонита до 220°C и теоретически возможность диссоциации Sb_2S_3 до металлических Sb, Sb_2S_4 и Sb_4S_3 в отсутствие кислорода в интервале температур 220-360°C (рисунок 3.5c). Следует отметить, что все сульфиды сурьмы, образующиеся после диссоциации, существуют в газообразном состоянии.

На рисунке 3.5d показан равновесный состав возможных продуктов реакций между Sb_2S_3, 6 молями NaCl и 6 молями O_2 по уравнению (3.1). Как видно, возможная реакция между этими веществами соответствует предположению уравнения (3.1) с теми же продуктами, примерно до 400°C. Из рисунка 3.5d видно, что испарение хлорида сурьмы начинается примерно при 50°C, а $SbCl_3$ может быть полностью восстановлен в газовой фазе при температуре выше 160°C. При повышении температуры выше 400°C реакция смещается по альтернативному пути, что приводит к уменьшению образования $SbCl_3$ и Na_2SO_4 и увеличению образования других продуктов, таких как SO_2, SbO_2 и Cl_2. Таким образом, теоретически целесообразно поддерживать температуру реакции как можно ближе к 400°C для достижения высокой скорости конверсии, что дает выгоду как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения (рисунок 3.5d).

Материалы и методы расчёта. Относительно объектов настоящей диссертационной работы нами проведён термодинамический анализ процесса хлорирующего обжига сульфидов сурьмы хлоридами натрия и кальция, также другие сопутствующие реакции, протекающие по уравнениям:



$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}= 3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$ (3.1)

$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}= 3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(g)}$ (3.2)

$2Sb_2S_{3(т)} + 9O_{2(g)} = 2\ Sb_2O_{3(т)} + 6SO_{2(g)}$ (3.3)

$Sb_2S_{3(т)} + 5O_{2(g)} = Sb_2O_{4(т)} + 3SO_{2(g)}$ (3.4)

$2NaCl_{(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = Na_2SO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$ (3.5)

$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(т)} + 3O_{2(g)}$ (3.6)

$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(г)} + 3O_{2(g)}$ (3.7)

$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}= 3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$ (3.8)

$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}= 3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(г)}$ (3.9)

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$ (3.10)

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$ (3.11)

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$ (3.12)

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$ (3.13)

$CaCl_{2(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = CaSO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$ (3.14)

Для расчета термодинамических характеристик процессов (3.1.)-(3.14.) использовались справочные [142] стандартные значения компонентов, участвующих в реакциях, которые представлены в таблице 3.5.

Термодинамические расчёты процессов и их результаты приведены ниже:

- *для основного процесса (3.1)*

$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}= 3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$;

а) энтальпия химического процесса равна:

$\Delta H_{х.р.}=2\cdot\Delta_f H^0_{SbCl3(т)}+3\cdot\Delta_f H^0_{Na2SO4} - \Delta_f H^0_{Sb2S3}-6\Delta_f H^0_{NaCl}$ =(-2300,7) кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет:

$\Delta S^0_{х.р.}=2S^0_{SbCl3(т)}+3S^0_{Na2SO4}-S^0_{Sb2S3}-6S^0_{NaCl}-6S^0_{O2}$ =(-1028,5) Дж/моль·К;

в) изменение теплоёмкости составляет:

$\Delta c_p = 2c_p^0{}_{SbCl3(т)} + 3c_p^0{}_{Na2SO4} - c_p^0{}_{Sb2S3} - 6c_p^0{}_{NaCl} - 6c_p^0{}_{O2} = (-2,3)$ Дж/моль·К;

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.1) составляет:

ΔG^0х.р.=ΔHх.р.-298·ΔS^0 х.р.=(-1994,7) кДж/моль.

Таблица 3.5. – Стандартные термодинамические характеристики веществ

Вещества	$-\Delta_f H^o_{298}$, кДж/моль	S^o_{298}, Дж/моль·К	$c_p{}^o_{298}$, Дж/моль·К
$Sb_2S_{3(т)}$	157,8	181,7	123,3
$SbCl_{3(т)}$	382,2	184,1	107,9
$SbCl_{3(г)}$	314,0	338,0	-
$Sb_2O_{3(т)\ -\alpha(ромб.)}$	709,2	141,1	111,8
$Sb_2O_{4(т)\ -\alpha(ромб.)}$	908,1	127,3	114,7
$SbCl_{5(т)}$	440,0	301,0	-
$SbCl_{5(г)}$	394,0	402,0	-
$Na_2SO_{4(т)}$	1387,1	149,6	128,2
$NaCl_{(т)}$	411,2	72,1	50,5
$SO_{2(г)}$	296,8	248,2	39,9
O_2	0	205,2	29,4
Cl_2	0	223,1	33,9
$CaCl_{2(т)}$	795.4	108,4	72,9
$CaSO_{4(т)}$	1434,5	106,5	99,7
$SbCl_{3(т)}$ – $T_{плавление}$= 73,4°С и $T_{кипения}$ = 220,3°С [142].			

для процесса (3.2)

$Sb_2S_{3(т)} + 6NaCl_{(т)} + 6O_{2(g)} = 3Na_2SO_{4(т)} + 2SbCl_{3(g)}$

а) изменение энтальпии равно ΔH х.р.= $2\cdot\Delta_f H^0{}_{SbCl3(g)} + 3\cdot\Delta_f H^0{}_{Na2SO4} - \Delta_f H^0{}_{Sb2S3} - \cdot 6\Delta_f H^0{}_{NaCl}$ = - 2164,3 кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет ΔS^0 х.р. = $2S^0{}_{SbCl3(g)} + 3S^0{}_{Na2SO4} - S^0{}_{Sb2S3} - 6S^0{}_{NaCl} - 6S^0{}_{O2}$ = -720,7 Дж/моль К = -0,7207 кДж/моль К;

в) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.2) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -1949,6 кДж/моль

- *для процесса (3.3)*

$2Sb_2S_{3(т)} + 9O_{2(g)} \rightarrow 2Sb_2O_{3(т)} + 6SO_{2(g)}$

а) изменение энтальпии равно ΔH х.р.= $6\cdot\Delta_f H^0_{SO2(g)}$+ $2\cdot\Delta_f H^0_{Sb2O3(т)}$ - $2\cdot\Delta_f H^0_{Sb2S3(т)}$ = -2883,6 кДж.

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔH х.р.=-1441,8

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $6S^0_{SO2(g)}$ + $2S^0_{Sb2O3(т)}$ - $9S^0_{O2(g)}$ - $2S^0_{Sb2S3(т)}$ = -438,8 Дж. В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔS^0 х.р. =-219,4 Дж/моль К.

в) изменение теплоёмкости составляет

$\Delta c_p = 6c_p^0{}_{SO2(g)} + 2c_p^0{}_{Sb2O3(т)} - 9c_p^0{}_{O2(g)} - 2c_p^0{}_{Sb2S3(т)}$ = -48,2 Дж. В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ Δc_p = -24,1 Дж/моль К.

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.3) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р.=-1441,8-298*(-0,2194) = -1376,4 кДж/моль.

- *для процесса (3.4)*

$Sb_2S_{3(т)} + 5O_{2(g)} \rightarrow Sb_2O_{4(т)} + 3SO_{2(g)}$

а) изменение энтальпии равно ΔH х.р.= $3\cdot\Delta_f H^0_{SO2(g)}$+$\cdot\Delta_f H^0_{Sb2O3(т)}$ - $\Delta_f H^0_{Sb2S3(т)}$ = -1640,7 кДж.

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $3S^0_{SO2(g)}$ + $S^0_{Sb2O4(т)}$ - $5S^0_{O2(g)}$ - $S^0_{Sb2S3(т)}$ = -335,8 Дж.

в) изменение теплоёмкости составляет

$\Delta c_p = 3c_p^0{}_{SO2(g)} + c_p^0{}_{Sb2O4(т)} - 5c_p^0{}_{O2(g)} - c_p^0{}_{Sb2S3(т)}$ = -35,9 Дж/моль К.

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.4) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р.=-1640,7-298*(-0,336) = -1540,5 кДж/моль.

- *для процесса (3.5)*

$2NaCl_{(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = Na_2SO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$

а) изменение энтальпии равно ΔH х.р.=-267,9 кДж. В пересчёте на один моль ΔH х.р.=-133,9 кДж/моль.

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. =-112,4 Дж/моль К.

в) изменение теплоёмкости составляет

Δc_p =-8,2 Дж/моль К.

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.5) составляет

- ΔG^0х.р.=ΔHх.р.-298*ΔS^0х.р.=-133,9-298*(-0,1124)=-100,4 кДж/моль.
- *для процесса (3.6)*

$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(т)} + 3O_{2(g)}$

а) изменение энтальпии равно ΔH х.р.= $4\cdot\Delta_f H^0_{SbCl3(т)}$ $-2\cdot\Delta_f H^0_{Sb2O3(т)}$ = -110,4 кДж. В пересчёте на один моль $Sb_2O_{3(т)}$ ΔH х.р.= -55,2 кДж/моль.

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $3S^0_{O2(g)} + 4S^0_{SbCl3(т)} - 2S^0_{Sb2O3} - 6S^0_{Cl2(g)}$ = -268,8 Дж. В пересчёте на один моль $Sb_2O_{3(т)}$ ΔS^0 х.р. = -134,4 Дж/моль К.

в) изменение теплоёмкости составляет

$\Delta c_p = 3c_p^0{}_{O2(g)} + 4\ c_p^0{}_{SbCl3(т)} - 6c_p^0{}_{Cl2(g)} - 2\cdot c_p^0{}_{Sb2O3(т)}$ = 86,8 Дж. В пересчёте на один моль $Sb_2O_{3(т)}$ Δc_p = 43,4 Дж/моль К.

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.6) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -110,4 -298*(-0,2688) = -110,4 + 80,1= -30,3 кДж. В пересчёте на один моль $Sb_2O_{3(т)}$ ΔG^0х.р. = -15,15 кДж/моль.

- *для процесса (3.7)*

$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(г)} + 3O_{2(g)}$

а) изменение энтальпии равно ΔH х.р.= $4\cdot\Delta_f H^0_{SbCl3(г)}$ $-2\cdot\Delta_f H^0_{Sb2O3(т)}$ = 162,4 кДж. В пересчёте на один моль $Sb_2O_{3(т)}$ ΔH х.р.= 81,2 кДж/моль.

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $3S^0_{O2(g)} + 4S^0_{SbCl3(г)} - 2S^0_{Sb2O3} - 6S^0_{Cl2(g)}$ = 346,8 Дж. В пересчёте на один моль $Sb_2O_{3(т)}$

ΔS^0 х.р. =173,4 Дж/моль К.

в) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.7) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = 162,4 -298*0,3468 = 162,4-103,4= 59,0 кДж. В пересчёте на один моль $Sb_2O_{3(т)}$ ΔG^0х.р. = 29,5 кДж/моль.

- *для процесса (3.8)*

$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}= 3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$

а) изменение энтальпия химического процесса равно

ΔH х.р.= $2\cdot\Delta_f H^0_{SbCl3(т)}$ + $3\cdot\Delta_f H^0_{CaSO4(т)}$-$3\Delta_f H^0_{CaCl2(т)+}$ -$\Delta_f H^0_{Sb2S3(т)}$ -2523,9 кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $2S^0_{SbCl3(т)}$ + $3S^0_{CaSO4(т)}$ - $6S^0_{O2}$ -$3S^0_{CaCl2(т)}$ -$S^0_{Sb2S3(т)}$ = -1050,7 Дж/моль К.

в) изменение теплоёмкости составляет

Δc_p =$2c_p^0{}_{SbCl3(т)}$ +$3c_p^0{}_{CaSO4(т)}$ - $6c_p^0{}_{O2}$ -$3c_p^0{}_{CaCl2(т)}$-$c_p^0{}_{Sb2S3(т)}$ =-3,5Дж/моль К;

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.8) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-T*ΔS^0 х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -2523,9 -298*(-0,10507) = -2523,9 +313= -2211,0 кДж/моль

для процесса (3.9)

$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}= 3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(г)}$

а) изменение энтальпия химического процесса равно

ΔH х.р.= $2\cdot\Delta_f H^0_{SbCl3(г)}$ + $3\cdot\Delta_f H^0_{CaSO4(т)}$-$3\Delta_f H^0_{CaCl2(т)+}$ -$\Delta_f H^0_{Sb2S3(т)}$ = -2387,5 кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $2S^0_{SbCl3(г)}$ + $3S^0_{CaSO4(т)}$ - $6S^0_{O2}$ -$3S^0_{CaCl2(т)}$ -$S^0_{Sb2S3(т)}$ = -742,6 Дж/моль К.

в) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.9) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -2166,2 кДж/моль;

- *для процесса (3.10)*

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$

а) энтальпия химического процесса равно

ΔHх.р.=$2\cdot\Delta_f H^0_{Sb2O3(т)}$+$2\cdot\Delta_f H^0_{SbCl3(т)}$ + $6\cdot\Delta_f H^0_{SbCl5(т)}$ + $18\cdot\Delta_f H^0_{CaSO4(т)}$ – $6\cdot\Delta_f H^0_{Sb2S3(т)}$ –$18\cdot\Delta_f H^0_{CaCl2(т)}$= 2·(-709,2) +2·(-382,2) +6·(-440,0) + 18·(-1434,5) – 6·(-157,8) – 18·(-795,4) = -15379,8 кДж.

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔHх.р.=- 15379,8/6 =2563,3 кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $2S^0_{Sb_2O_3(т)}$ + $2S^0_{SbCl_3(т)}$ + $6S^0_{SbCl_5(т)}$ + $18S^0_{CaSO_4(т)}$ - $6S^0_{Sb_2S_3(т)}$ – $18S^0_{CaCl_2(т)}$ –$39S^0_{O_2(g)}$=2*141,1 + 2*184,1 + 6*301,0 + 18*106,5 – 6*181,7– 18*108,4– 39*205,2= -6670,8. В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔS^0 х.р. = -1111,8 Дж/моль К;

в) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.10) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -2563,3-298*(-1,1118) = -2563,3 + 331,3 = - 2232,0 кДж/моль

- **для основного процесса (3.11)**

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$

а) энтальпия химического процесса равна

ΔH х.р.=$2\cdot\Delta_f H^0_{Sb_2O_3(т)}$ + $2\cdot\Delta_f H^0_{SbCl_3(г)}$ + $6\cdot\Delta_f H^0_{SbCl_5(т)}$ +$18\cdot\Delta_f H^0_{CaSO_4(т)}$ – $6\cdot\Delta_f H^0_{Sb_2S_3(т)}$ –$18\cdot\Delta_f H^0_{CaCl_2(т)}$= 2· (-709,2) +2·(-314,0) + 6·(-440,2) +18·(-1434,5) – 6·(-157,8) – 18·(-795,4) = -15244,6 кДж/моль;

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔHх.р.=-2540,8 кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $2S^0_{Sb_2O_3(т)}$ + $2S^0_{SbCl_3(г)}$ + $6S^0_{SbCl_5(т)}$ + $18S^0_{CaSO_4(т)}$ - $6S^0_{Sb_2S_3(т)}$ – $18S^0_{CaCl_2(т)}$ –$39S^0_{O_2(g)}$=2*141,1 + 2*338,0 + 6*301,0 + 18*106,5 – 6*181,7– 18*108,4– 39*205,2 = -6363 Дж/моль К.

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔS^0 х.р. = - 1060,5Дж/моль К;

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.11) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. =-2540,8 -298*(-1,0605) = -2224,8 кДж/моль

- **для основного процесса (3.12)**

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$

а) энтальпия химического процесса равна

ΔH х.р.=$2\cdot\Delta_f H^0_{Sb_2O_3(т)}$ + $2\cdot\Delta_f H^0_{SbCl_3(т)}$ + $6\cdot\Delta_f H^0_{SbCl_5(г)}$ +$18\cdot\Delta_f H^0_{CaSO_4(т)}$ – $6\cdot\Delta_f H^0_{Sb_2S_3(т)}$ –$18\cdot\Delta_f H^0_{CaCl_2(т)}$= 2· (-709,2) +2·(-382,2) + 6·(-394,00) + 18·(-1434,5) – 6·(-157,8) – 18·(-795,4) = -15103,8кДж/моль;

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔHх.р.=- 15103,8/6 =-2517,3 кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $2S^0_{Sb_2O_3(т)}$ + $2S^0_{SbCl_3(т)}$ + $6S^0_{SbCl_5(г)}$ +$18S^0_{CaSO_4(т)}$ - $6S^0_{Sb_2S_3(т)}$ – $18S^0_{CaCl_2(т)}$ –$39S^0_{O_2(g)}$=2*141,1 + 2*184,1 + 6*402,0 + 18*106,5 – 6*181,7– 18*108,4– 39*205,2= -6064,8.

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔS^0 х.р. = - 1010,8 Дж/моль К;

в) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.12) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -2563,3 -298*(-1,0108) = -2262,1 кДж/моль

- **для основного процесса (3.13)**

$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$

а) энтальпия химического процесса равна

ΔH х.р.=$2\cdot\Delta_fH^0_{Sb_2O_3(т)}$ + $2\cdot\Delta_fH^0_{SbCl_3(г)}$ + $6\cdot\Delta_fH^0_{SbCl_5(г)}$ +$18\cdot\Delta_fH^0_{CaSO_4(т)}$ – $6\cdot\Delta_fH^0_{Sb_2S_3(т)}$ –$18\cdot\Delta_fH^0_{CaCl_2(т)}$= -14967,4кДж/моль;

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔHх.р.=- 14967,4/6 =-2494,5 кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $2S^0_{Sb_2O_3(т)}$ + $2S^0_{SbCl_3(г)}$ + $6S^0_{SbCl_5(г)}$ + $18S^0_{CaSO_4(т)}$ - $6S^0_{Sb_2S_3(т)}$ – $18S^0_{CaCl_2(т)}$ –$39S^0_{O_2(g)}$= -5557 кДж/моль К;

В пересчёте на один моль $Sb_2S_{3(т)}$ ΔS^0 х.р. = - 926,2 Дж/моль К;

в) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.13) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -2494,5 -298*(-0,9262) = -2211,5 кДж/моль

- *для процесса (3.14)*

$CaCl_{2(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = CaSO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$

а) энтальпия химического процесса равна

ΔH х.р.=$\Delta_fH^0_{CaSO_4(т)}$ -$\Delta_fH^0_{SO_2(g)}$ -$\Delta_fH^0_{CaCl_2(т)}$ = -342,3кДж/моль;

б) изменение энтропии составляет

ΔS^0 х.р. = $S^0_{Cl_2(g)}$+ $S^0_{CaSO_4(т)}$ - $S^0_{O_2(g)}$-$S^0_{SO_2(g)}$ -$S^0_{CaCl_2(т)}$ = -232,2 Дж/моль К.

в) изменение теплоёмкости составляет

ΔC_p = $C_p^0{}_{Cl_2(g)}$+ $C_p^0{}_{CaSO_4(т)}$ - $C_p^0{}_{O_2(g)}$ -$C_p^0{}_{SO_2(g)}$ -$C_p^0{}_{CaCl_2(т)}$= -8,6 Дж/моль К;

г) стандартное значение энергии Гиббса процесса (3.14) составляет

ΔG^0х.р. = ΔH х.р.-298*ΔS^0 х.р. = -342,3-298*(-0,2322) = -273,1 кДж/моль;

Полученные, таким образом, термодинамические характеристики основных процессов при хлорирующем обжиге сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция приведены в таблице 3.6. С целью возможности проведения сравнительного анализа термодинамических характеристик процессов данные пересчитаны для одной моли восстановлеваемого реагента.

Таблица 3.6. – Термодинамические характеристики процессов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата

Уравнение процесса	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^o$	$-\Delta c_p^o$	$-\Delta G^0$
1.$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}=3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$	2300,7	1028,5	2,3	1994,7
2.$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}=3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(g)}$	2164,1	720,7	-	1949,6
3. $2Sb_2S_{3(т)} + 9O_{2(g)} = 2Sb_2O_{3(т)} + 6SO_{2(g)}$	1441,8	219,4	24,1	1376,4
4.$Sb_2S_{3(т)} + 5O_{2(g)} = Sb_2O_{4(т)} + 3SO_{2(g)}$	1640,7	335,8	35.9	1540,5
5. $2NaCl_{(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = Na_2SO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$	133,9	112,4	4,1	100,4
6. $2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(т)} + 3O_{2(g)}$	55,2	134,4	43,4	15,15
7.$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(г)} + 3O_{2(g)}$	-81,2	-173,4	-	-29,5
8.$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}=3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$	2523,9	1050,7	3,5	2211,0
9. $Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}=3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(г)}$	2387,5	742,6	-	2166,2
10.$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$ $6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2563,3	1111,8	-	2232,0
11.$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$ $6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2540,8	1060,5	-	2224,8
12. $6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$ $6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2517,3	1010,8	-	2262,1
13. $6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$ $6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2494,5	926,2	-	2211,5
14. $CaCl_{2(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = CaSO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$	342,3	232,2	8,6	273,1

Анализ полученных сведений по термодинамическим характеристикам реакций, протекающих при хлорирующем обжиге сурьмяного концентрата показывает:

- высокую термодинамическую вероятность и экзотермичность рассмотренных процессов, за исключением процесса №7, который является эндотермичным;

- наблюдается доминирование энтальпийного фактора, как движущей силы процесса, практически во всём изученном температурном интервале;

- малые значения энергии Гиббса процессов 6 и 7 сопоставимы влиянием энтальпийного и энтропийного факторов в протекании процессов при стандартных условиях;

- сравнительный анализ термодинамических характеристик реакций хлорирующих агентов указывает на сравнительно большую эффективность применения хлорида кальция по сравнению с хлоридом натрия.

3.3.2. Определение продуктов взаимодействия механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия

Метод, используемый при производстве сурьмы при разложении концентратов сурьмы [78-83], осуществляется при высоких температурах (свыше 900°С), которые, в зависимости от размера сырья, могут достигать температур 1100-1200°С. Высокая температура процесса, как показано, может снизить выход целевого продукта. При обжиге сырья образуется летучий триоксид сурьмы, он улавливается из печных газов и восстанавливается через высокотемпературный обжиг с углеродными добавками.

Исходный сурьмянистый концентрат определённого помола имеет состав из следующих минералов: 19.47% - сульфат оксида сурьмы $Sb_6O_7(SO_4)_2$, 30.74% - киноварь HgS, 49.78% - антимонит Sb_2S_3. Концентрат был нами предварительно механически активизирован по технологии, разработанной нами и приведённой в работе [114].

Шихтоподготовка. Для прохождения процесса хлорирующего обжига необходимо механически активированный концентрат перемешать (шихтовка) с хлористым натрием (ГОСТ 4233-77, «х.ч.»). Исходное сырьё и хлорид натрия предварительно измельчают, пропускают через сито размером 0,0025

мкм. В специальной емкости с перемешивающим устройством перемешиваем смесь определённой массы механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата и хлорида натрия в течение 2,5 минут. Полученная шихта направляется на обжиг. Хлорирующий обжиг шихты проведён в двух режимах:

- в муфельной печи без подачи воздуха;

- в режиме окислительно-хлорирующего обжига в трубчатой печи с подачей воздуха.

Хлорирующий обжиг шихты без подачи воздуха произведен следующим образом. Сульфидно-сурьмяный концентрат и хлорид натрия в смеси активируют механически, перемешивают, помещают в керамическую лодочку ровным слоем и направляют в муфельную печь марки (СНОЛ) ПЛ 5/12,5, в которой температуру можно повышать до 1400 °С (рисунок 3.6.).

Рисунок 3.6. – Процесс обжига смеси сульфидно-сурьмяного концентрата и хлорида натрия в печи ПЛ 5/12.5

Для определения оптимального состава шихты и параметров хлорирующего обжига полученной смеси проводилась серия экспериментов. Эксперименты проводились в следующих условиях:

- при различных температурах обжига образцов в интервале t=300-700°С (с шагом изменения ΔТ, равным 50°С) и постоянстве отношения массы кон-

центрата (m_1, грамм) и хлорида натрия (m_2, грамм), которое составляло m_1/m_2=4/1, время выдержки было постоянным (τ=120 мин);

- при одинаковой температуре (T=450°C) и постоянстве соотношения компонентов смеси (m_1/m_2=4/1), но с варьированием времени выдержки обжига образцов (τ, мин) от 30 до 210 мин, шаг Δτ составлял 30 мин;

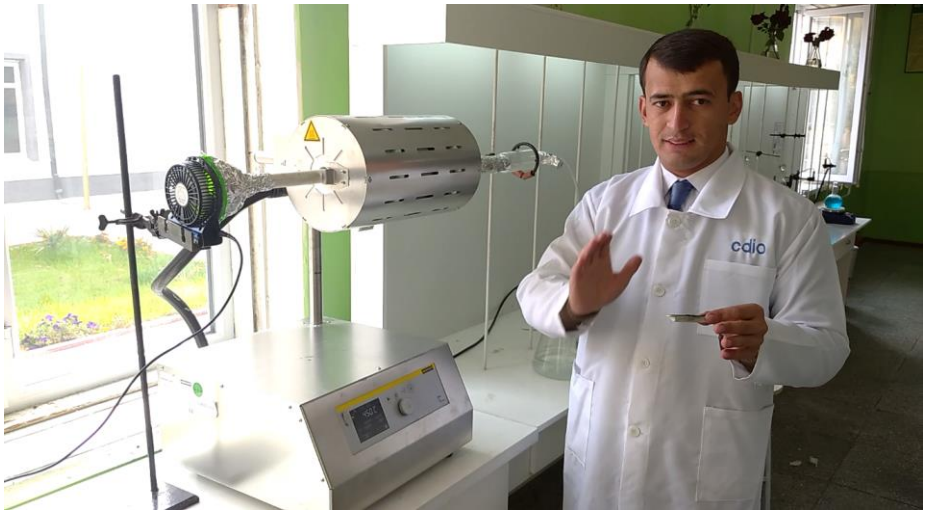
- с различными соотношениями компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянством температуры (T=450°C) и временем выдержки (τ=120 мин).

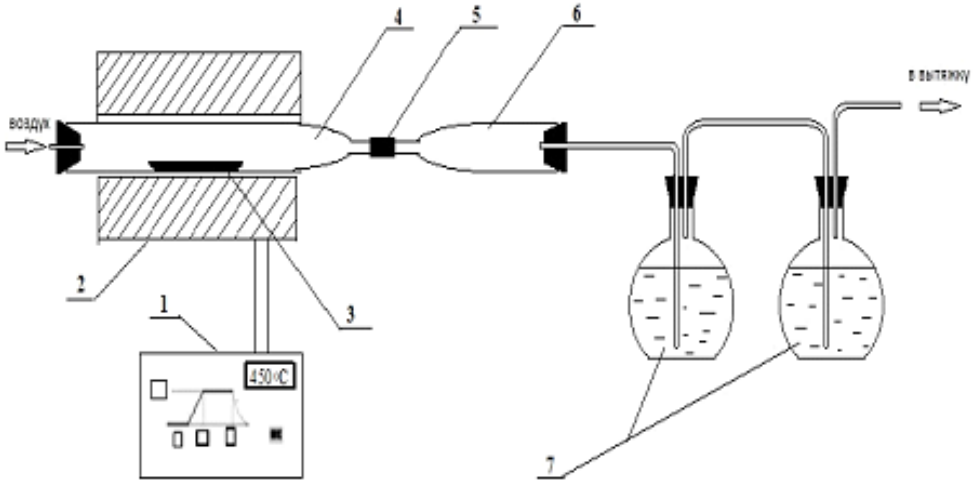
Фазовый состав сгущенного продукта хлорирующего обжига концентрата устанавливается методом рентгенофазового анализа (Дрон-3,0, Cu-анод; Ni-фильтр) и включал в основном минералы Sb_2O_4 - 25% и, $SbCl_3$ - 49,55%, которые легко перерабатываются и технологически рентабельны. По результатам экспериментов был определен оптимальный режим обжига концентрата: t=450°C, τ=120 мин, постоянстве соотношения компонентов смеси (m_1/m_2=4/1), что позволяет достичь максимального перехода от сульфидных форм сурьмы к хлоридным формам [127-145].

Для определения химических основ процессов, протекающих в газовой фазе системы, для сульфидно-сурьмяного концентрата проводили окислительно-хлорирующий обжиг на установке, показанной на рисунке 3.7. Обжиг осуществляли в трубчатой печи марки Nabertherm RT 50-250/11/B 410, со штативом для горизонтального и вертикального режимов, с максимальными температурами нагрева до 1500°C [135].

Концентрат обжигали в оптимальных условиях, установленных в режиме без подачи воздуха. При соблюдении определенных условий воздух подается в систему с определенной скоростью, равной 1 л/час. Происходит выделение соединений сурьмы в виде сублимации, которые оседают на холодной части трубки конденсатора. Конденсат, образующийся в виде золотистых кристаллов, при охлаждении приобретает темно-зеленую окраску. Газообразные продукты приготовления обжига, такие как SO_2 и некоторые другие, задерживаются в поглотителях [144-145].

Согласно результатам РФА, основными продуктами сублимации, которые осаждаются на холодную поверхность конденсатора, являются хлориды сурьмы - $SbCl_3$ (49,55%), оксиды сурьмы в виде сервантита - Sb_2O_4 (25%), оксохлориды сурьмы - Sb_3O_4Cl, смесь оксидов сурьмы - Sb_2O_4+$NaSb_5O_{13}$ и Na_2SO_4 (рисунок 3.8). При охлаждении кристаллы конденсата приобретают темно-зеленую окраску [135].





1 - блок управления печи; 2 - поворотная трубчатая печь; 3 - лоток с шихтой;
4 - реактор для обжига; 5 - соединительное устройство;
6 - пылеулавливающая камера (конденсатор); 7 - абсорберы.

Рисунок 3.7. – Схема экспериментальной установки для окислительно-хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата

Изучено влияние основных факторов: температуры, времени выдержки обжига и соотношения массы хлорирующего реагента хлорида натрия к массе концентрата на скорость процесса окислительно-хлорирующего обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом натрия. Исследование влияния отдельного фактора из вышеуказанных, при постоянстве других, на кинетику процесса хлорирующего обжига, на степень извлечения соединений сурьмы проведено с участием кислорода воздуха.

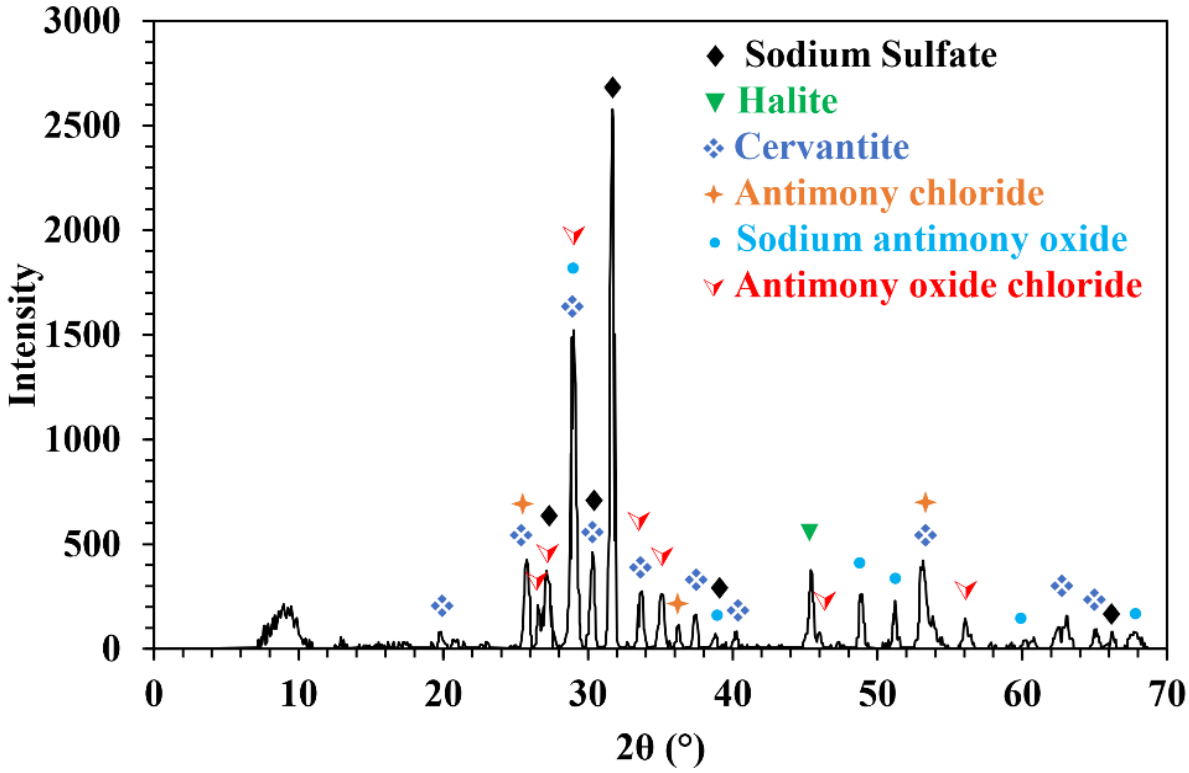


Рисунок 3.8. – Пиктограмма обожжённого концентрата сульфида сурьмы с хлоридом натрия

В таблице 3.7 приведены результаты исследования зависимости степени образования и извлечения соединений сурьмы от состава шихты при хлорирующем обжиге сурьмяного концентрата. Значения параметров определены методом РФА.

Таблица 3.7 – Зависимость степени образования хлорида сурьмы (α, %) от состава шихты, при неизменности температуры (T=450°C) и времени 20 мин

№	m_1/m_2, мас%	α, %	№	m_1/m_2, мас%	α, %	№	m_1/m_2, мас%	α, %	№	m_1/m_2, мас%	α, %
1	6,25	12,2	4	50	50,9	7	125	52,0	7	200	52,5
2	12,5	32,1	5	75	51,7	8	150	52,2	8	225	52,7
3	**25**	**49,3**	6	100	52,1	9	175	52,4	9	250	53

При изучении влияния состава шихты на степень образования хлорида сурьмы (α, %) при постоянстве температуры (450°C) и времени выдержки (120 мин) выявлен оптимальный состав шихты, имеющий соотношение m_1/m_2=4/1 (рисунок 3.9).

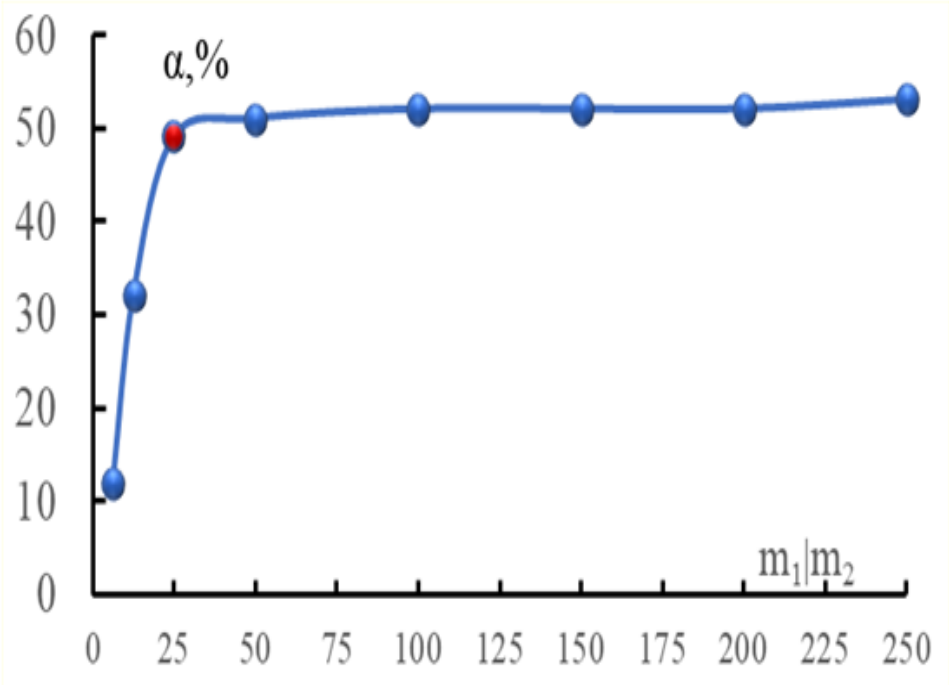


Рисунок 3.9. – Влияния состава шихты на степень образования хлорида сурьмы (α, %) при постоянстве температуры (450°C) и времени выдержки (120 мин) обжига концентрата

Влияние температуры обжига концентрата на степень образования хлорида сурьмы (α, %) определялось в интервале температур от 100 до 700°C при

одинаковом времени (120 минут) выдержки и исходного состава шихты (m_1/m_2=4/1). Результаты серии опытов по определению зависимости степени образования хлорида сурьмы (α, %) от температуры в интервале температур 100-700°С, при постоянстве состава шихты (m_1/m_2= 4/1) и времени выдержки шихты (τ=120 мин), приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. – Зависимость степени образования хлорида сурьмы (α, %) от температуры при постоянном составе шихты и времени выдержки

№	Т, °С	α, %	№	Т, °С	α, %	№	Т, °С	α, %	№	Т, °С	α, %	№	Т, °С	α, %
1	100	14,9	4	250	29,4	7	400	44,9	7	550	50,9	10	700	53,1
2	150	20,1	5	300	33,7	8	**450**	**49,5**	8	600	51,0	11	750	53,4
3	200	25,4	6	350	35,1	9	500	50,0	9	650	52,1	12	800	55,0

Результаты исследования (рисунок 3.10) показывают, что до температуры 450°С наблюдается быстрый рост образования хлорида сурьмы (α=49%), который замедляется при более высоких температурах. Возможно, что при 450°С начинаются процессы спекания концентрата и окисления сернистых соединений [128].

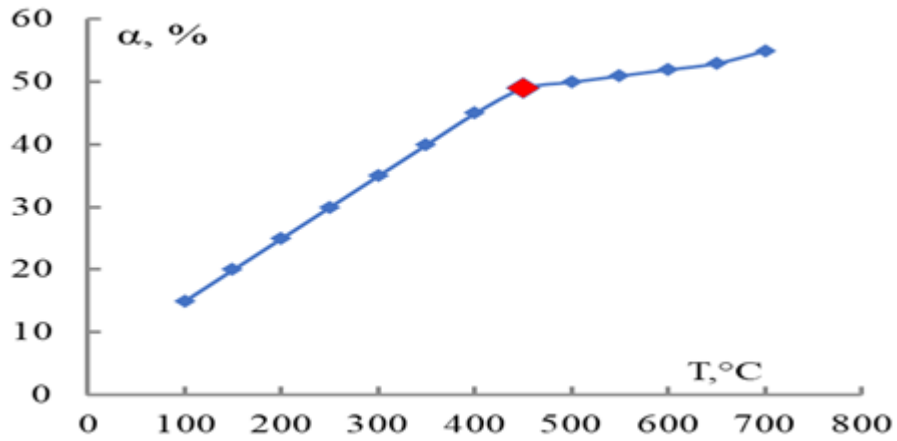


Рисунок 3.10. – График зависимости образования $SbCl_3$ от температуры обжига концентрата при одинаковом времени выдержки и составе шихты

Для дальнейших исследований исходной температурой являлась 450°С. Зависимость степени образования хлорида сурьмы (α,%) от времени выдержки

обжига шихты, при определенных температурах и постоянстве исходного состава шихты (m_1/m_2=4/1) определялась температурном диапазоне 100-450°С. Результаты исследования приведены в таблице 3.9 [129].

Из рисунка 3.11 наглядно видно, что зависимость степени извлечения соединений сурьмы из активированного концентрата при процессе хлорирующего обжига хлоридом натрия включает три основных периода – начальный, основном и конечный. В течение начального периода (до 90 минут времени выдержки обжига шихты) происходит незначительное извлечение хлорида сурьмы из концентрата, здесь $\Delta\alpha$ = 10%. Значительный выход продукта приходится на основной период, который происходит через 90-120 минут от начала процесса и достигает $\Delta\alpha$ = 30% [128]. Можно заметить, что с повышением температуры обжига начальный период процесса расширяется по времени, и основной период также увеличивается с увеличением степени выхода основного продукта - хлорида сурьмы.

Таблица 3.9. – Зависимость степени образования хлорида сурьмы (α, %) от времени (τ, в минутах) выдержки обжига шихты, при неизменности температуры и исходного состава

№	Т,^{0}С	τ	α	№	Т,^{0}С	τ	α	№	Т,^{0}С	τ	α
1	100	30	2,5	15	200	150	25,5	29	350	120	40
2	100	60	3	16	250	30	5	30	350	150	42,1
3	100	90	8	17	250	60	8	31	400	30	8
4	100	120	15	18	250	90	13	32	400	60	12
5	100	150	16	19	250	120	30	33	400	90	21
6	150	30	3	20	250	150	30,9	34	400	120	45
7	150	60	5	21	300	30	6,5	35	400	150	46
8	150	90	10	22	300	60	10	36	450	30	9,0
9	150	120	20	23	300	90	15	37	450	60	18,0
10	150	150	20,5	24	300	120	35	38	450	90	23,0
11	200	30	4,5	25	300	150	36	39	**450**	**120**	**49,5**
12	200	60	6	26	350	30	7,2	40	450	150	52,3
13	200	90	11	27	350	60	10				
14	200	120	25	28	350	90	19				

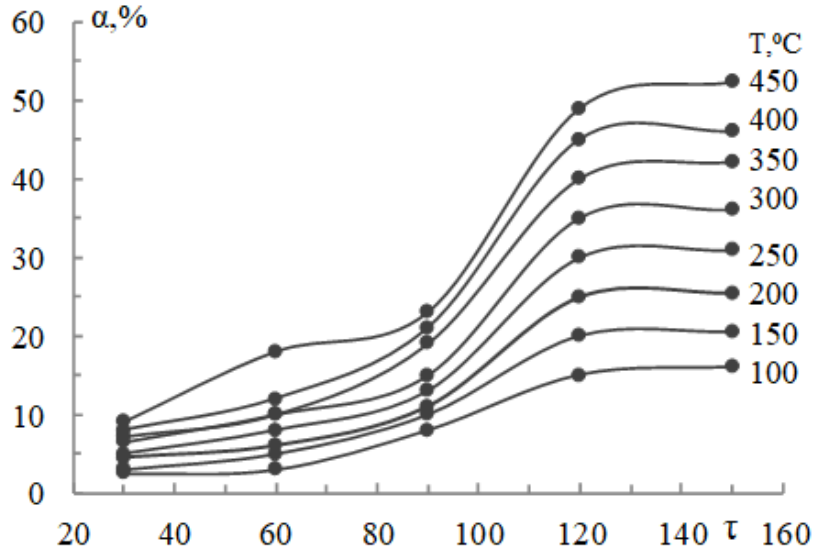


Рисунок 3.11. – Зависимость разложения концентрата хлоридом натрия с образованием $SbCl_3$ от времени обжига (τ) при постоянной температуре и составе шихты

На основании проведённых опытов сделано заключение, что оптимальными параметрами обжига механически активированных сульфидно-сурьмяных концентратов с применением хлорида натрия достигаются максимальные извлечения сурьмы: состав шихты (4/1), необходимая температура 450°С, нагрев в течение 120 минут [128-129].

Проведённый РФА продуктов обжига – огарка и конденсата, химический анализ газообразных веществ, полученных при установленных оптимальных условиях, позволили составить материальный баланс процесса обжига механически активированных сульфидно-сурьмяных концентратов. Результаты опытов по определению содержания сурьмы и серы в продуктах обжига приведены в таблице 3.10. Для расчета материального баланса взята проба наиболее лучшая из всех исследуемых проб по данным рентгенофазового анализа по переходу металла в хлорную фазу. Технические условия проведения хлорирующего обжига, следующие: температура 450°С, время 120 мин, соотношение компонентов 4/1.

Таблица 3.10. – Содержание сурьмы по соединениям (мас%) в огарке (а) и газовой фазе (б)

Sb_2O_4	$SbCl_3$	$Sb_4O_5Cl_2$	$Na_2Sb_4O_7$	Общее содержание сурьмы		После обжига
20,54(а)	26,31(а)	4,0(а)	8,3(а)	59,16 (а)	40,85 (б)	100
Содержание соединений сурьмы (в) и серы (г) в продуктах окислительно-хлорирующего обжига						
В огарке (в)				В конденсате (в)		Сера в огарке, % от исходного (г)
20,54	26,31	4,0	8,3	40,25		0,6

3.4. Процесс хлорирующего обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом кальция

Многочисленным исследованиям [117-127] показано, что процесс переработки концентрата с извлечением из него металлов - сурьмы, никеля, меди, молибдена эффективно проводить хлорированием – используя хлориды натрия и калия. Для протекания непосредственно самого процесса хлорирования достаточны не высокие (450-500°С) температуры, позволяющие перейти серосодержащим соединениям в оксидную и хлоридную формы.

Нами проведён цикл исследований по поиску оптимальных условий переработки сульфидно-сурьмяных концентратов ТА ООО «СП «Анзоб» руд месторождений Джижикрут методом хлорирующего обжига хлоридом кальция (марки ХЧ ГОСТ 4234-77).

Исследование проведено по аналогии с хлоридом натрия. Процесс обжига проводили в трубчатой печи Nabertherm RT 50-250/11/B410, со штативом для горизонтального и вертикального режима (рисунок 3.6), работающей при температурах до 1100°С, которая описана в работах [126-127, 145]. Шихта с общей массой 6 г изготовлена смешиванием определённого количества концентрата и хлорида кальция в определённых соотношениях.

Для сульфидно-сурьмяного концентрата хлорирующий обжиг с использованием хлорида кальция проводился, учитывая результаты, которые были получены при аналогичных опытах с хлоридом натрия. Исследование, направ-

ленное на определение влияния трёх основных факторов: температуры, времени и состава шихты (масса концентрата / масса реагента) было осуществлено следующим образом:

(а) - при различных температурах обжига образца в температурном интервале 250-600°С, при шаге изменения ΔТ, равном 50°С. Отношение массы концентрата (m_1, г) к массе хлорида кальция (m_2, г) составляло m_1/m_2= 4/2, время выдержки шихты (τ) составляло 120 мин и эти параметры являлись постоянными;

(б) - когда время обжига образца изменяется с 30 до 240 мин, а шаг Δτ=30 мин, и температура постоянна и равна 450°С, с постоянным соотношением компонентов шихты (m_1/m_2=4/2);

(в) - при различных соотношениях компонентов шихты (m_1/m_2) и постоянной температуре 450°С и времени выдержки (τ), равной 120 мин.

Условия процесса обжига хлорированием сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом кальция приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. – Условия проведения хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата: m_1 - масса концентрата, m_2 - масса хлорида кальция (m в граммах)

(а) - при разных температурах				(б) - при разных интервалах времени				(в) - при разных составах шихты			
№	m_1+m_2	t, мин	Т,^{0}С	№	m_1+m_2	t, мин	Т,^{0}С	№	m_1+m_2	t, мин	Т,^{0}С
1.1	4 +2	120	200	2.1	4 +2	30	450	3.1	4 +0,25	120	450
1.2	4 +2	120	250	2.2	4 +2	60	450	3.2	4 +0,5	120	450
1.3	4 +2	120	300	2.3	4 +2	90	450	3.3	4 + 1	120	450
1.4	4 +2	120	350	2.4	4 +2	120	450	3.4	4 +1,5	120	450
1.5	4 +2	120	400	**2.5**	**4 +2**	**150**	**450**	**3.5**	**4 +2**	**120**	**450**
1.6	**4 +2**	**120**	**450**	2.6	4 +2	180	450	3.6	4 +4	120	450
1.7	4 +2	120	500	2.7	4 +2	210	450	3.7	4 + 6	120	450
1.8	4 +2	120	550	2.8	4 +2	240	450	3.8	4 +8	120	450
1.9	4 +2	120	600								
1.10	4 +2	120	650								

Состав продуктов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом кальция после каждой серии опытов определён методом РФА (рисунок 3.12). Результаты анализа показали, что основными продуктами хлорирующего обжига концентрата хлоридом кальция являются хлориды в виде $SbCl_3$, $SbCl_5$ и оксид сурьма Sb_2O_4 [147]. Хлорид сурьма $SbCl_5$ образуется по уравнениям (3.9) -(3.12). 4/1

Результаты исследования процесса хлорирующего обжига сурьмяного концентрата хлоридом кальция в зависимости от температуры (таблица 3.12) позволили установить график изменения степени извлечения хлоридов $SbCl_3$, $SbCl_5$ и оксида (Sb_2O_4) сурьмы (рисунок 3.13). При повышении температуры от 200 до 300°С начинаются процессы незначительного выделения соединений сурьмы. В интервале 300-450°С наблюдается резкий рост выделения соединений сурьмы, который замедляется при более высоких температурах.

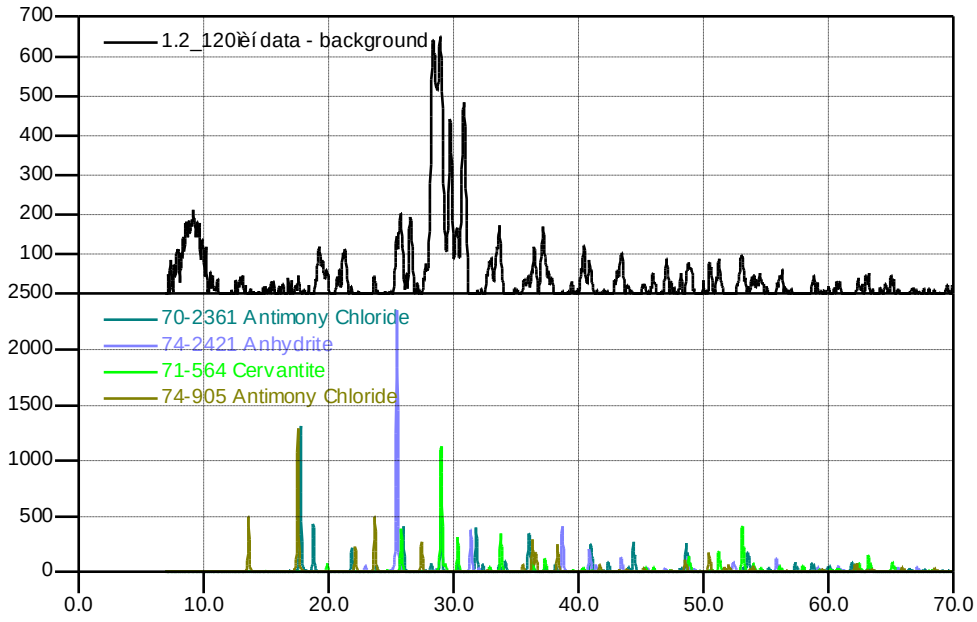


Рисунок 3.12. – Пиктограмма концентрата после обжига с хлоридом кальция

Таблица 3.12. – Зависимость степени образования $SbCl_3$, $SbCl_5$ и Sb_2O_4 (α, %) от температуры при неизменности состава шихты и времени

№	T, °C	α, % $SbCl_3$	α, % Sb_2O_4	α, % $SbCl_5$	№	T, °C	α, % $SbCl_3$	α, % Sb_2O_4	α, % $SbCl_5$
1	200	5,2	3,0	2,1	6	**450**	**43,2**	**28,3**	**22,5**
2	250	10,1	8,9	6,0	7	500	45,9	30,1	23,1
3	300	13,0	10,5	8,1	8	550	46,8	31,1	22,0
4.	350	24,2	13,4	11,0	9	600	47,7	31,0	23,0
5	400	37,9	24,7	20,1	10	650	47,0	34,9	23,9

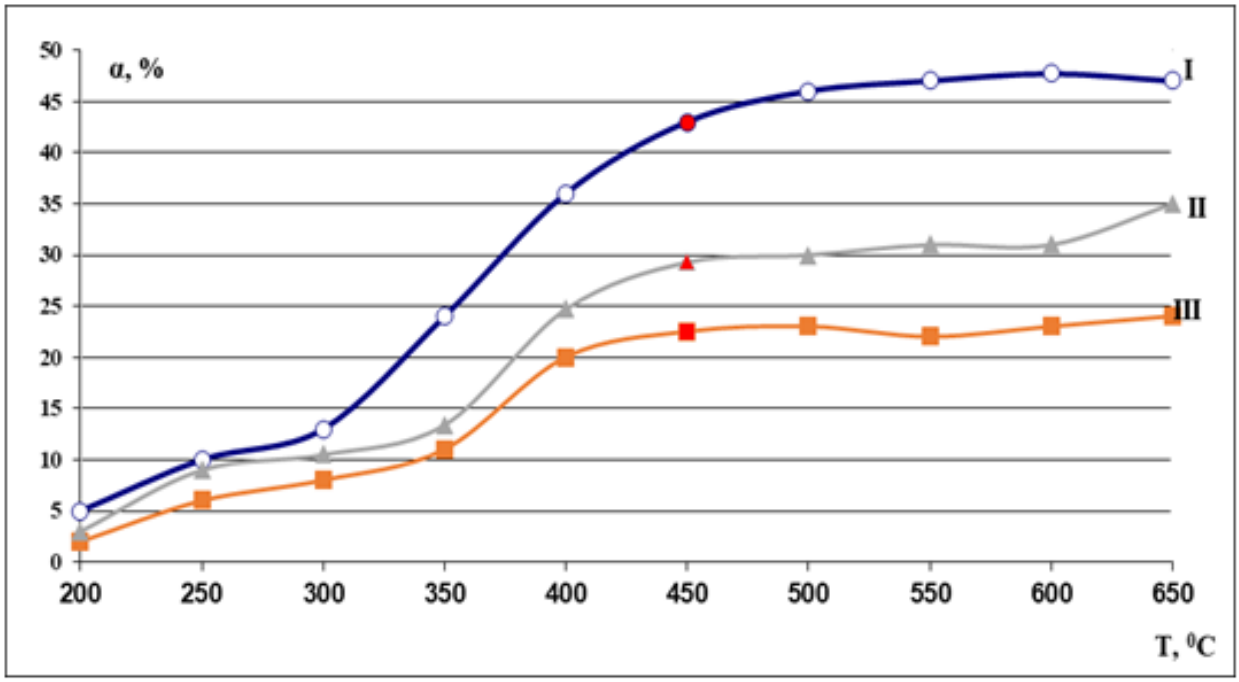


Рисунок 3.13. – График зависимости образования: I - $SbCl_3$; II - Sb_2O_4; III - $SbCl_5$ от температуры обжига концентрата, при одинаковом времени выдержки и состава шихты

Результаты, полученные по исследованию влияния времени выдержки обжига шихты на образование соединений сурьмы (α, %) при постоянной температуре, равной 450°C и постоянном исходном составе шихты (m_1/ m_2= 4/2) обобщаются в таблице 3.13 и на их основе строился график зависимости α (%)

от времени выдержки обжига шихты (рисунок 3.14), из которого видно, что извлечение из активированного концентрата соединений сурьмы - $SbCl_5$ и Sb_2O_4 включает три периода: начальный, основной и конечный [149]. Начальный период, охватывающий 90-минутный период выдержки, сопровождается небольшим увеличением извлечения соединений сурьмы в диапазоне α=(10-12)%. Основной период сопровождается значительным извлечением соединений сурьмы, где α=(20-25)%, достигаемым в течение 90-120-минутной переработки. Процесс извлечения сурьмы в виде $SbCl_3$ включает два периода – основной и конечный. Начальный период, возможно имеет место в течение первых 30 минут. При дальнейшем увеличении времени выдержки обжига процесс извлечения соединений сурьмы замедляется [147].

Таблица 3.13. – Зависимость степени образования $SbCl_3$, $SbCl_5$ и Sb_2O_4 (α, %) от времени (τ, мин), выдержки обжига шихты, при постоянстве состава шихты и температуры

№	τ	α, % $SbCl_3$	α, % Sb_2O_4	α, % $SbCl_5$	№	τ	α, % $SbCl_3$	α, % Sb_2O_4	α, % $SbCl_5$
1	30	5,1	9,0	6,1	6	180	42,1	30,1	23,1
2	60	20,2	10,5	8,0	7	210	45,9	31,9	22,0
3	90	29,8	13,4	11,1	8	240	45,0	36,9	21,2
4.	**120**	**43,2**	**28,3**	**22,5**	9				
5	150	43,7	29,3	22,5	10				

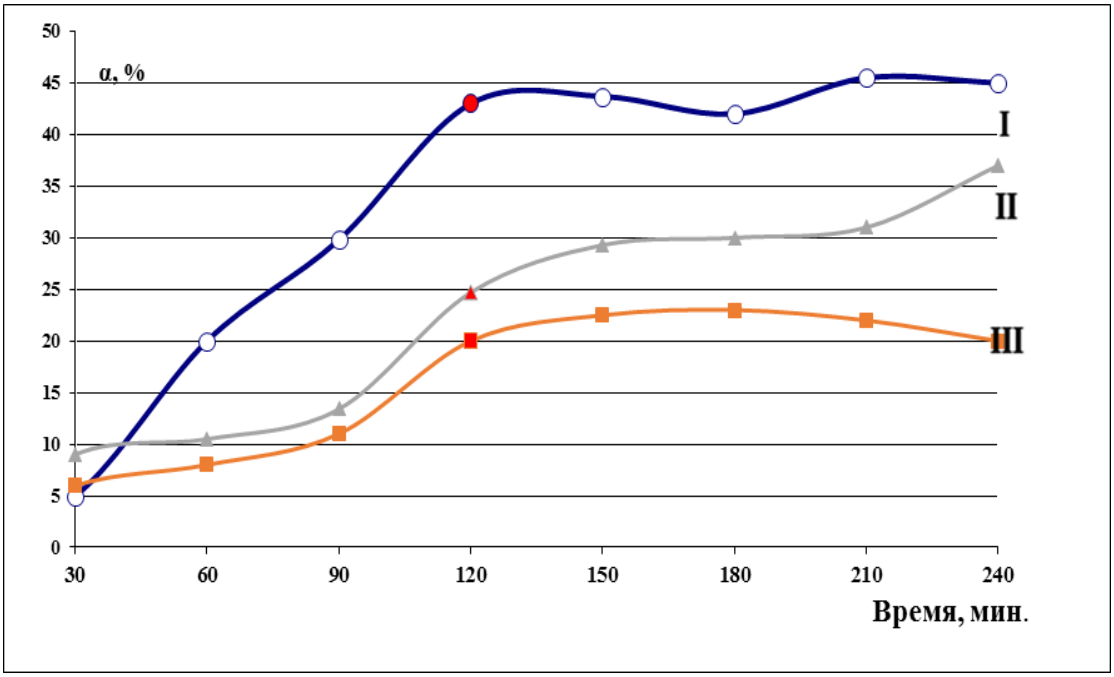


Рисунок 3.14. – График зависимости образования соединений: I - $SbCl_3$; II - Sb_2O_4; III - $SbCl_5$ от (τ) при постоянстве состава шихты и температуры

Результаты исследования процесса образования соединений сурьмы (α, %) в зависимости от состава шихты в условиях неизменности температуры (T=450°C) и времени выдержки шихты (t=120 мин) приведены в таблице 3.14. График этой зависимости (рисунок 3.15) показывает, что наиболее оптимальным составом шихты является m_1/m_2=2/1, где m_1 - масса концентрата, m_2 - масса хлорида кальция.

Таблица 3.14. – Значение степени образования (α, %) $SbCl_3$, $SbCl_5$ и Sb_2O_4 в зависимости от состава шихты (T=450°C и время 120 мин)

№.	m_1/m_2, мас%	α, % $SbCl_3$	α, % $SbCl_5$	α, % Sb_2O_4	№	m_1/m_2, мас%	α, % $SbCl_3$	α, % $SbCl_5$	α, % Sb_2O_4
1	4 + 0,25 (6,25%)	7,1	6,0	5,0	6	4 +4 (100%)	46,0	29,1	18,0
2	4 + 0,5 (12,5%)	12,2	11,0	7,0	7	4 + 6 (150%)	47,9	30,3	17,5
3	4 + 1 (25%)	20,1	14,5	11,7	8	4 +8 (200%)	48,0	30,9	17,0
4.	4 +1,5 (37,5%)	38,0	19,0	18,0	9	4+10 (250%)	49,1	31,0	16,4
5	**4 +2 (50%)**	**43,2**	**28,3**	**22,5**	10				

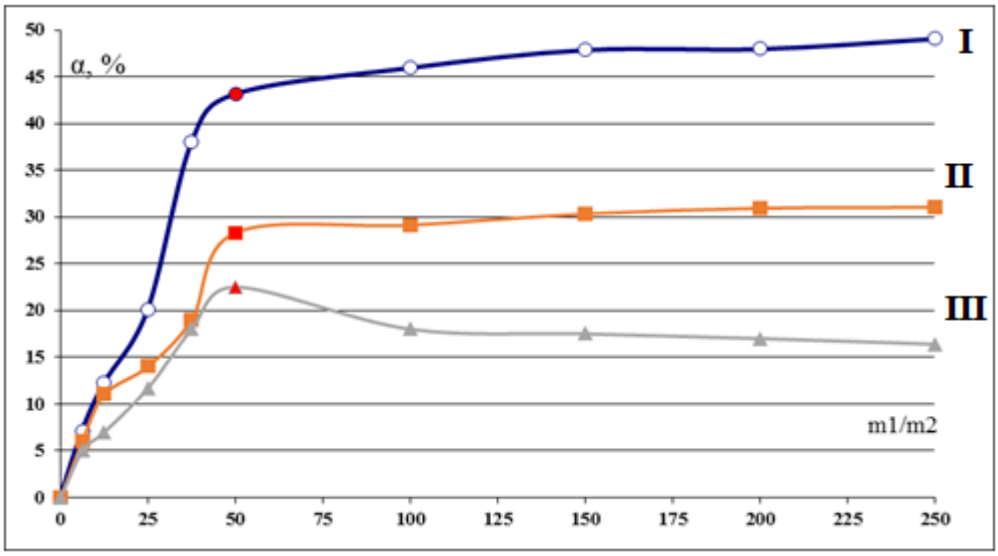


Рисунок 3.15. – Графики зависимости образования соединений: I - $SbCl_3$; II - $SbCl_5$; III - Sb_2O_4; от состава шихты (m_1/m_2) при постоянстве температуры и времени выдержки обжига концентрата

Данные эксперименты показывают, что наиболее оптимальными условиями проведения процесса обжига механически активированных сульфидно-сурьмяных концентратов с использованием хлорида кальция, при которых достигаются максимальные извлечения соединений сурьмы, выявлены следующие условия: состав шихты m_1/m_2=2/1 (m_1 - масса концентрата, m_2 - масса хлорида кальция), смесь необходимо нагреть до температуры 450°С в течение 120 минут.

Следует отметить, что при гидрометаллургической переработке продуктов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридные соединений сурьмы, которые составляют основную часть продукта, хорошо растворяются в воде. Оксидные соединения сурьмы, которые составляют менее 30%, легко растворяются в растворах серной кислоты.

3.5. Заключение по третьей главе

Одним из рациональных методов повышения эффективности производственных металлургических процессов, в частности переработки сульфидно-сурьмяных концентратов, является их механическая активация, которая широко используется при разложении многих минеральных руд. Используя метод механоактивации достигается высокая вскрываемость минерального сырья и концентратов с высокими извлечения компонентов в более лёгких технологических условиях на последующих стадиях производственного цикла - обжига и выщелачивания. Механическая обработка материала приводит не только к «уменьшению размера частиц, к разрыву химических связей, удерживающих ее как единое целое, и обнажается ювенильная, т.е. «свежая» поверхность, богатая активными центрами…» [101].

Нами проведена механическая активация стандартных сульфидно-сурьмяных концентратов ТА ООО «СП «Анзоб» на активаторе-измельчителе планетарной центробежной мельницы ЛАИР-015. Определены оптимальные условия механической активации концентрата, при которых достигается почти двукратное повышение степени извлечения сурьмы ($\alpha_{ак.}$ = 22.5%) по сравнению с не активированным концентратом ($\alpha_{неак.}$ = 13,1%), при одинаковых условиях обработки концентрата.

Проведено исследование процесса хлорирующего обжига механически активированных сурьмяных концентратов хлоридами натрия и кальция.

Предварительно проведен термодинамический анализ основных химических процессов, протекающих в исследуемых системах. Анализ полученных термодинамических сведений по основным химическим процессам хлорирующего обжига в исследованных системах (таблица 3.6) показывает, что по значениям энергии Гиббса наибольшую термодинамическую вероятность протекания имеют процессы хлорирующего обжига с участием хлоридов натрия и кальция. Сравнительный анализ показывает большую вероятность и эффективность применения хлорида кальция в качестве хлорирующего реагента.

Проведены эксперименты по разложению механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом натрия хлорирующим обжигом, в которых определены оптимальные условия процесса. Как показано в этих экспериментах, в данном процессе оптимальными условиями, позволяющими достичь максимальную степень извлечения сурьмы, являются: шихту состава (4/1) необходимо нагреть до температуры 450°С в течение 120 минут [128].

Согласно результатам РФА, основными продуктами сублимации, которые осаждаются на холодную поверхность конденсатора, являются хлориды сурьмы - $SbCl_3$ (49,55%), оксиды сурьмы в виде сервантита - Sb_2O_4 (25%), оксохлориды сурьмы - Sb_3O_4Cl, смесь оксидов сурьмы - Sb_2O_4+$NaSb_5O_{13}$ и Na_2SO_4. При охлаждении кристаллы конденсата приобретают темно-зеленую окраску.

Исследована переработка сульфидно-сурьмяных концентратов ТА ООО «СП «Анзоб» месторождений Джижикрут, которую проводили через хлорирующий обжиг с хлоридом кальция, аналогичные исследования проводились и для хлорида натрия. По результатам РФА, из сульфидно-сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом с хлоридом кальция выделены основные хлорные соединения - $SbCl_3$, $SbCl_5$ и оксид сурьмы Sb_2O_4 [147].

Данные эксперименты показывают, что наиболее оптимальными условиями проведения процесса обжига механически активированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом кальция, позволяющими достичь максимальной степени извлечения сурьмы, являются: шихту состава (m_1/m_2=2/1, где m_1 - масса концентрата, m_2 - масса хлорида кальция) необходимо нагреть до температуры 450°С в течение 120 минут (рисунок 3.16).

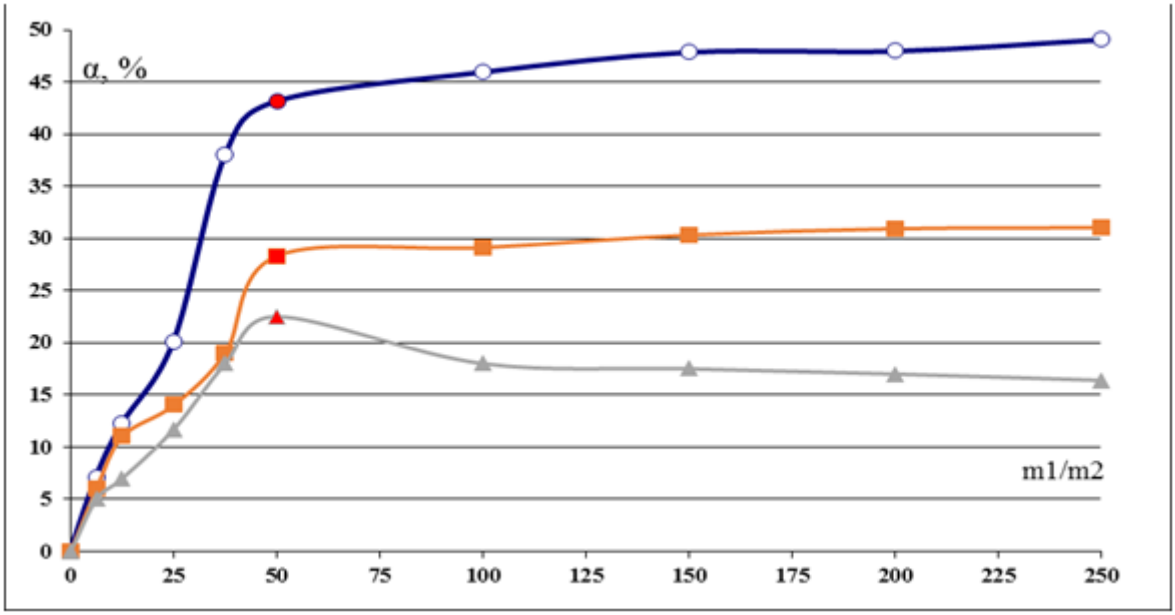


Рисунок 3.16. – Графики зависимости образования соединений: I - $SbCl_3$; II - $SbCl_5$; III - Sb_2O_4 от состава шихты (m_1/m_2) при постоянстве температуры и времени выдержки обжига концентрата

По результатам проведённых экспериментов можно сделать следующее заключение:

- экспериментальные исследования переработки сульфидно-сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом с использованием хлоридов натрия и кальция подтверждают данные, полученные при термодинамических расчётах эффективности применения этих реагентов (таблица 3.6). При использовании хлорида кальция в качестве хлорирующего агента наряду с хлоридом сурьмы (III) происходит образование хлорида сурьмы (V), которое увеличивает извлечение сурьмяных соединений из что сульфидно-сурьмяного концентрата;

-установлено, что предварительно механоактивированные сульфидно-сурьмяные концентраты повергаются хлорирующему обжигу при более рациональных условиях переработки. По традиционному способу, процесс обжига осуществляется при высоких температурах около 1100°С, что является энергозатратным. Предложенный нами способ позволяет достичь тех же, даже превосходящих результатов при низких температурах (Т=450°С).

Таким образом, можно говорить о следующих преимуществах разработанного процесса переработки сульфидно-сурьмяных концентратов:

- применение местных минеральных реагентов (NaCl, $CaCl_2$) в процессе разложения сульфидно-сурьмяного концентрата;

- достижение более низких температур обжига с высокими извлечениями основных продуктов, которые далее легко перерабатываются электролитическим методом;

- минимизировать ущерб окружающей среде;

- рост экономических показателей и рост научно-промышленного потенциала страны;

- разработанный метод окислительно-хлорированного обжига с предварительной механической активацией сульфидного концентрата сурьмы рекомендован для внедрения в ТА ООО «СП «Анзоб» и ООО «Талко Голд».

ГЛАВА 4. ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОГАРКОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУРЬМУ. ЭЛЕКТРОЛИЗ СУЛЬФАТА СУРЬМЫ

Гидрометаллургический способ переработки сурьмяного огарка применяется для растворения сурьмы и перехода его соединений в раствор. С этой целью твёрдый продукт хлорирующего обжига концентрата растворяется в различных растворителях, в частности в минеральных кислотах, до полного извлечения окисленных соединений сурьмы.

В американском патенте (№ 3986943) предложена технологическая схема переработки сурьмы, содержащей поликомпонентный материал, путем выщелачивания-электроосаждения [149]. В последние годы в Китае и РФ проводятся интенсивные исследования по выщелачиванию сульфидов сурьмы раствором хлорида железа (III) [150-154].

Работа [155] показывает, что хлорирование минералов, содержащих сурьму, способствует образованию оксихлоридов сурьмы, которые не растворяются в холодной воде и выпадают в осадок, но переходят в раствор при кипячении. Установлено, что хлорид сурьмы (III) имеет хорошую растворимость в соляной и серной кислотах.

4.1. Определение сурьмы в растворе

Анализы проведены в лаборатории Таджикско-Американского общества с ограниченной ответственностью «СП Анзоб» (Испытательная лаборатория ТА ООО «СП «Анзоб», аккредитованной Агентством СМС и ТИ, Аттестат № Т-762.371 00. 04. 0001-2015 от 08.01.2015 г.).

Определение сурьмы в растворе произведено методом титриметрического анализа в присутствии *перманганата калия*.

В охлажденную колбу небольшими порциями приливают воду таким образом, чтобы вода обмывала стенки колбы. После добавления каждой порции воды необходимо тщательно и осторожно перемешивать раствор. Воду добавляют до прекращения вскипания раствора от очередной порции. Затем в колбу

переливают 30 см^3 разбавленной 1:1 соляной кислоты, 2-3 капли метилоранжа и при непрерывном перемешивании титруют раствором перманганата калия до исчезновения розовой окраски индикатора. 1 см^3 раствора перманганата калия соответствует 6,09 мг сурьмы.

Титрование броматом калия.

В охлажденную колбу небольшими порциями вливают 30 мл воды, кипятят в течение 2-3 мин чтобы удалить сернистый ангидрид, содержимое колбы охлаждают и добавляют 30 мл соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, добавляют в колбу ещё 60-70 мл воды и нагревают до 60-70°С. Затем в колбу добавляют 2-3 капли индикатора метилоранжа, постоянно перемешивают и титруют по 1 капле раствором бромата калия, до исчезновения розовой окраски индикатора. Если окраска индикатора изменяется в течение 20-30 секунд, необходимо добавить ещё 1-2 капли метилоранжа до стойкого окрашивания. К концу титрования раствор сильно взбалтывают. 1 мл раствора бромата калия соответствует 6,09 мг сурьмы.

Вычисление результатов измерения произведено следующим образом:
Массовую долю сурьмы общей (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) * T * 100}{m},$$

где: V_1 - объём раствора перманганата или бромата калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, мл;

V_2 - объём раствора перманганата или бромата калия, израсходованный на титрование контрольного опыта, мл;

Т - титр раствора перманганата или бромата калия молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3, выраженный в граммах сурьмы;

m - масса навески концентрата сурьмы, г.

4.1.1. Гидрометаллургический способ переработки сурьмасодержащих огарков

Основной целью гидрометаллургического процесса является перевод максимального количества сурьмасодержащих компонентов системы в раствор при оптимальных технологических условиях. Для определения оптимальных условий гидрометаллургического способа переработки сурьмасодержащих огарков были проведены серии предварительных опытов. Предварительные опыты проведены при различных температурах в течение 120 минут. В качестве растворителя использованы слабые растворы серной кислоты (ГОСТ 2184-2013) и соляной кислоты (ГОСТ 2184-2013). Содержания в растворах серной и соляной кислот были выбраны на основании литературных данных [155] и были равными 180 г/л.

Продукты переработки огарков смешивая с кислотами образуют оксид сурьмы и оксиды других металлов, которые затем полностью растворяются, расщепляются на ионы и переходят в раствор. Сурьма, ртуть, железо, мышьяк, таллий и другие элементы растворяются и переходят в раствор. Кремний, присутствующий в составе компаунда, полностью остается в кеке.

При большом количестве раствора кислоты и интенсивном перемешивании смеси хлоридного огарка происходит быстрая реакция с раствореним мелких фракций. Растворение крупных фракций происходит при нагреве раствора. Нейтрализация раствора кислоты происходит благодаря большому избытку огарка хлорида сурьмы. При растворении обожжённого концентрата с хлоридом натрия образуется кислая пульпа с содержанием твердой фазы. Для очистки раствора пульпа подвергается разделению на жидкую и твердую фазу. Разделение пульпы производится двумя методами: сгущением (естественным отстаиванием) и фильтрацией

Сгущение пульпы происходит вследствие протекания сложных физико-химических процессов, внешне которые заключаются осаждением твердых частиц в жидкой фазе. На процессы сгущения и отстаивания оказываю влияние различные факторы, среди которых основными являются: температура

раствора, удельный вес раствора, количество кремнезёма и гидрооксидов тяжелых металлов в растворе, pH раствора и др.

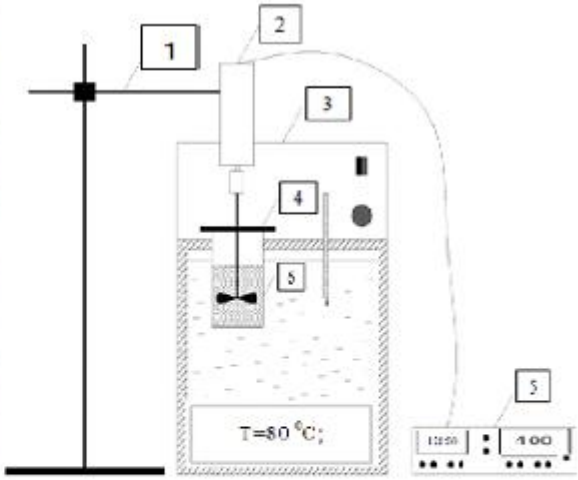
Полученный спёк выщелачивали в реакторе, который предварительно помещался в ультра-термостат UTU2/82. Смешивание осуществлялось с помощью мешалки Экрос ПЭ8100 с верхним перемешиванием (таблица 4.1). Смешивание жидкостей осуществляли с помощью лопастных мешалок во флаконах, стаканах, бутылках и других емкостях.

Таблица 4.1. - Основные технические характеристики ПЭ-8100 НПО «Экрос»

Наименование параметра	Значение параметра
Объем перемешиваемой пробы	0,2–22,0 л;
Скорость вращения вала	150-4000 об. /мин
Точность поддержания скорости вращения вала мешалки	±20 об. /мин
Максимальный диаметр вала мешалок	12-15 мм
Максимальная длина вала мешалок	400-550 мм
Максимальное напряжение питания электродвигателя	25-30 В
Максимальная потребляемая мощность	80-150 Вт

Мешалка оснащена блоком управления с цифровым тахометром, который обеспечивает заданную скорость вращения при колебаниях вязкости жидкости.

Когда в реакторе, заполненном растворителем, будет достигнута необходимая температура 80°С (рисунок 4.1), в него насыпают измельченный спёк. С этого момента время выщелачивания было засчитано. В мешалке поддерживалась постоянная скорость вращения, равная 400-450 об/мин.



1 - штатив, 2 - мешалка,

3 - термостат, 4 - диск с прорезью,

5 - блок управления мешалкой,

6 - стакан с пульпой.

Рисунок 4.1. – Установка для выщелачивания спёка

В конце процесса выщелачивания спёка через 120 минут проведённые химические и рентгенофазовые анализы показали, что в виде оксидов сурьмы образуется 25% соединений, а остальные соединения в растворе образуются в виде хлоридов.

Полученный кек растворяли в водном растворе соляной кислоты (ГОСТ 3118-77, х.ч.) и в дистиллированной воде при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и подогревом. Процесс растворения кека проведён на установках с магнитной мешалкой и подогревом, приведённых на рисунке 4.2.

Приведённые выше данные свидетельствуют, что минеральными кислотами из огарков выщелачивается практические вся сурьма. С практической точки зрения отмечается, что из огарка водой выщелачивается примерно 65% сурьмы, что позволяет экономить химические реагенты.

Результаты экспериментов по выщелачиванию огарка различными реагентами приводятся в таблице 4.2.

Рисунок 4.2. – Установки для солянокислотного и водного выщелачивания сурьмасодержащих огарков

Таблица 4.2. – Результаты экспериментов по выщелачиванию огарка различными реагентами (продолжительность – 2 ч, температура – 80ºС, Т: Ж=1:8, состав электролита 180 г кислоты в 1 л электролита)

Выщелачивание	Извлечение Sb из огарка, %	Выход кека, %	Содержание Sb в кеке, %	Извлечение Sb, %
водой	59,1%	5,1	51	69
HCl	59,1%	4,7	12,5	75
H_2SO_4	59,1%	2,4	2,1	85

По экспериментальным данным построены графики зависимости степени извлечения сурьмы от температуры с применением разных растворителей (рисунок 4.3). Из рисунка видно, что оптимальный выход нужного продукта достигается при нагреве раствора свыше 80°С.

По результатам анализов установлено, что извлечение сурьмы в сернокислотном растворе выше, чем в солянокислотном растворе и водном растворе. В частности, в сернокислотном растворе извлечение сурьмы достигает

85%, в солянокислотном – 75%, в водном - 69% [156]. Исходя из этого, в последующих исследованиях был использован водный раствор серной кислоты. При реализации процесса учитывались пять основных факторов: температура (°С), скорость вращения мешалки (V, оборот/минуту), соотношение массы твёрдого к жидкому (Т:Ж), время (минут) и состав электролита.

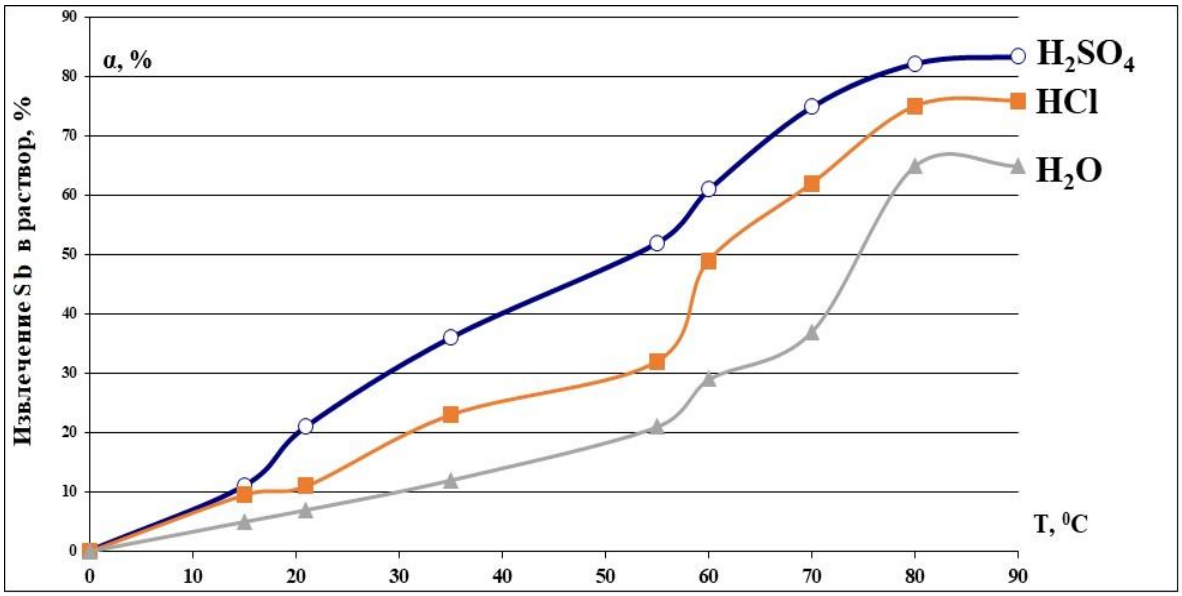


Рисунок 4.3. – График зависимости перехода сурьмы в раствор от температуры

В таблицах 4.3-4.6 приведены сведения об условиях и результатах влияния каждого из отмеченных факторов (при неизменности других) на степени извлечения и перехода сурьмы в раствор.

В таблице 4.3 приведены результаты опытов по извлечению сурьмы из спёка и перехода в раствор в зависимости от температуры, при условии неизменности значений других факторов (V=400 об. /мин.; Т:Ж =1:8; τ=120 мин; содержание H_2SO_4 равно 180 г/л).

Из рисунка 4.4 наглядно видно, что степень извлечения и перехода сурьмы имеет почти линейный рост с повышением температуры до 58-60°С. При более высоких температурах в интервале 60-80°С наблюдается экспоненциальный рост степени извлечения сурьмы.

Таблица 4.3. – Степень извлечения и перевода соединений сурьмы в зависимости от температуры

№	Т,°С	α, %	№	Т,°С	α, %	№	Т,°С	α, %	№	Т,°С	α, %
1	10	11	4	40	41	7	70	75	7	100	80
2	20	21	5	50	57	8	**80**	**82**			
3	30	29	6	60	61	9	90	83			

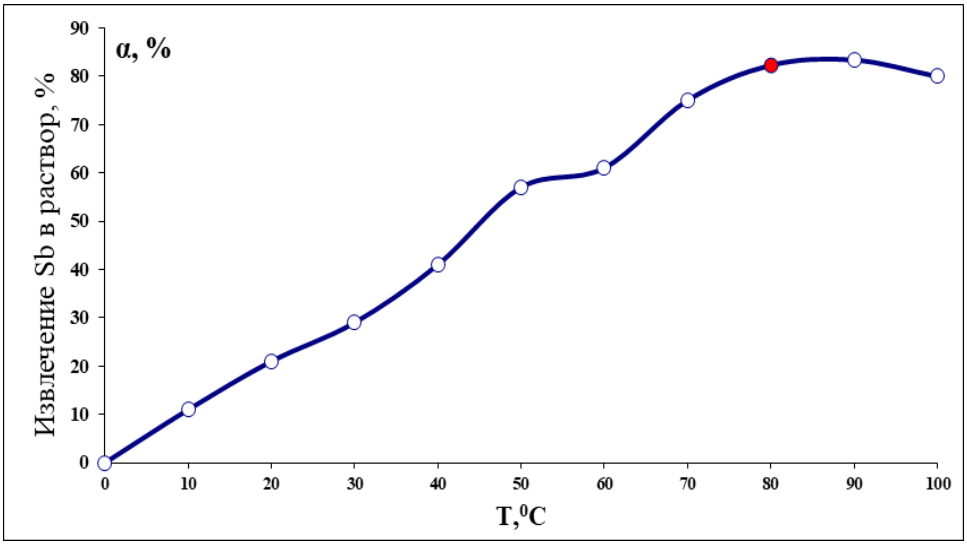


Рисунок 4.4. – График температурной зависимости степени извлечения сурьмы из огарка

В таблице 4.4 приведены результаты опытов по извлечению сурьмы из спёка в зависимости от скорости вращения мешалки, при условии неизменности значений других факторов (Т=80°С; Т:Ж =1:8; τ=120 мин; содержание H_2SO_4 равно 180 г/л).

Таблица 4.4. – Зависимость извлечения и перехода сурьмы в раствор от скорости вращения мешалки (оборот/минуту)

№	Об/мин	α, %	№	Об/мин	α, %	№	Об/мин	α, %	№	Об/мин	α, %
1	50	18	4	200	69	7	350	80	7	500	81
2	100	42	5	250	71	8	**400**	**82**	8	550	80
3	150	64	6	300	75	9	450	83	9	600	80

На рисунке 4.5 приводится график зависимости изменения степени из-

влечения сурьмы от скорости перемешивания раствора.

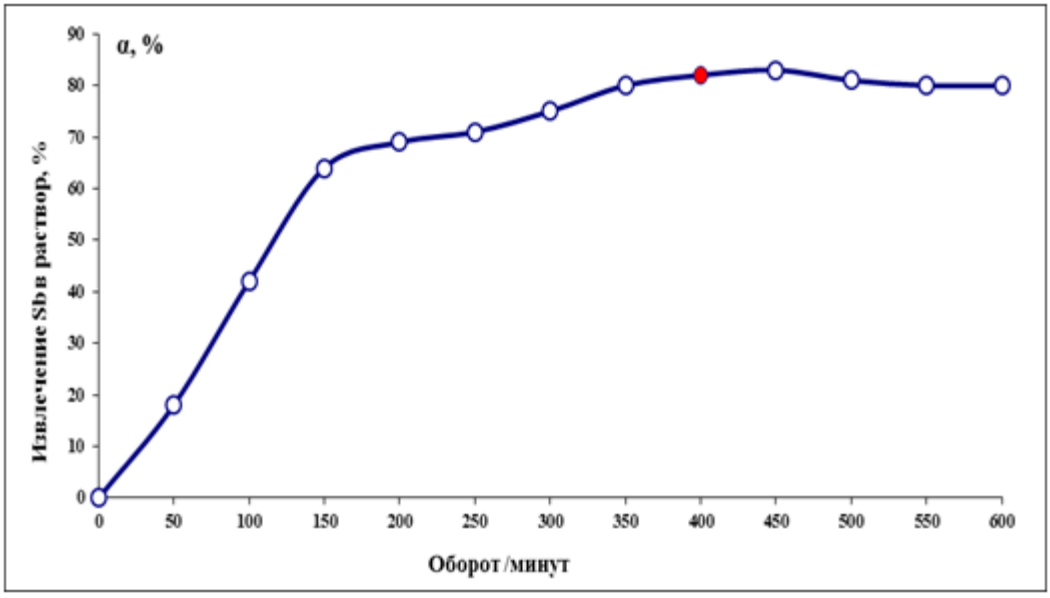


Рисунок 4.5. – График зависимости перехода сурьмы в раствор от скорости вращения мешалки

Как видно из рисунка 4.5, с повышением скорости вращения мешалки до 150 оборотов в минуту наблюдается значительный рост перехода соединений сурьмы в раствор. При более высоких оборотах мешалки наблюдается замедление процесса и степень извлечения сурьмы достигает максимального значения 82% при 400 об/мин.

Результаты опытов по определению оптимального соотношения реагентов твёрдого к жидкому (Т:Ж) приведены в таблице 4.5, при условии неизменности значений других факторов (Т=80°С; скорости вращения мешалки 450 об./мин; τ=120 мин; содержание H_2SO_4 в растворе равно 180 г/л).

Таблица 4.5. – Зависимость степени перехода соединений сурьмы в раствор от соотношения массы реагентов (Т:Ж), в г

№	Т: Ж	α, %	№	Т: Ж	α, %	№	Т: Ж	α, %	№	Т: Ж	α, %
1	1:1	5	4	1:4	52	7	1:7	80	7	1:9	75
2	1:2	10	5	1:5	70	8	1:8	**82**	**8**	1:10	73
3	1:3	30	6	1:6	77	9	1:9	80	9	1:11	73

По экспериментальным данным построен график зависимости степени перехода соединений сурьмы в раствор от соотношения реагента твёрдого к жидкому (рисунок 4.6).

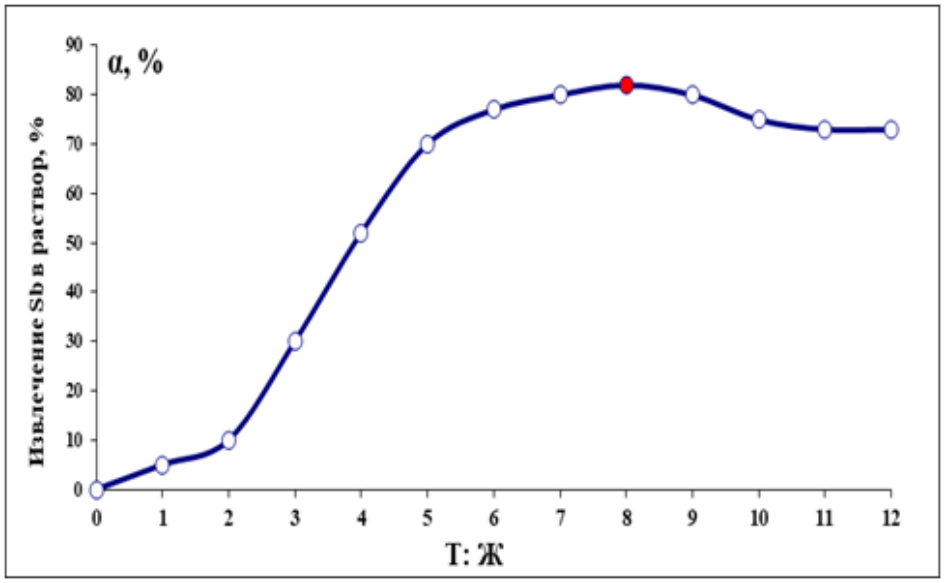


Рисунок 4.6. – График зависимости извлечения Sb в раствор, % от соотношения массы реагентов (Т:Ж)

Из графика зависимости степени перехода соединений сурьмы в раствор (рисунок 4.6) видно, что в области соотношений Т:Ж=(1:4)-(1:8) извлечение возрастает экспоненциально и достигает 83,2% степени извлечения.

Результаты опытов по определению зависимости степени извлечения и перехода сурьмы от времени перемешивания раствора (при постоянстве других факторов) приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6. – Условия и результаты извлечения и перехода сурьмы в раствор в зависимости от времени

№	τ, мин	α, %	№	τ, мин	α, %	№	τ, мин	α, %	№	τ, мин	α, %
1	30	24	3	90	69	5	150	84	7	210	80
2	60	49	**4**	**120**	**82**	6	180	80	8	240	76

На основе таблицы 4.6 построен график зависимости степени перехода соединений сурьмы в раствор по времени (рисунок 4.7).

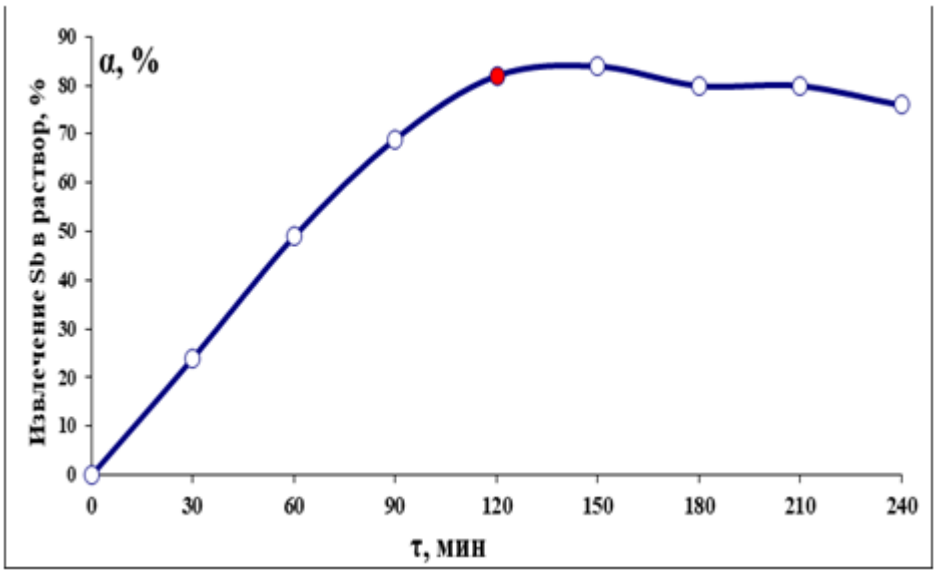


Рисунок 4.7. – График зависимости степени перехода сурьмы в раствор (α, %) от времени перемешивания (τ, мин)

На рисунке 4.7 видно, что наибольшая степень перехода сурьмы (82%) в раствор наблюдается при продолжительности перемешивания в течение 120 мин. При большем времени перемешивания не наблюдается рост величины перехода сурьмы в раствор.

В таблице 4.7 приведены результаты опытов по извлечению и перехода сурьмы в раствор в зависимости от содержания в растворе H_2SO_4, где остальные параметры являлись постоянными.

Таблица 4.7. – Извлечение сурьмы в раствор в зависимости от содержания в растворе H_2SO_4 (г/л)

№	[H_2SO_4], г/л	α, %	№	[H_2SO_4], г/л	α, %	№	[H_2SO_4], г/л	α, %	№	[H_2SO_4], г/л	α, %
1	20	5	4	80	25	7	140	60	7	200	82,6
2	40	8	5	100	36	8	160	75	8	220	82
3	60	18	6	120	39	**9**	**180**	**82**	9	240	80

По экспериментальным данным построен график зависимости извлечения в раствор соединений сурьмы в раствор от концентрации H_2SO_4 (рисунок 4.8).

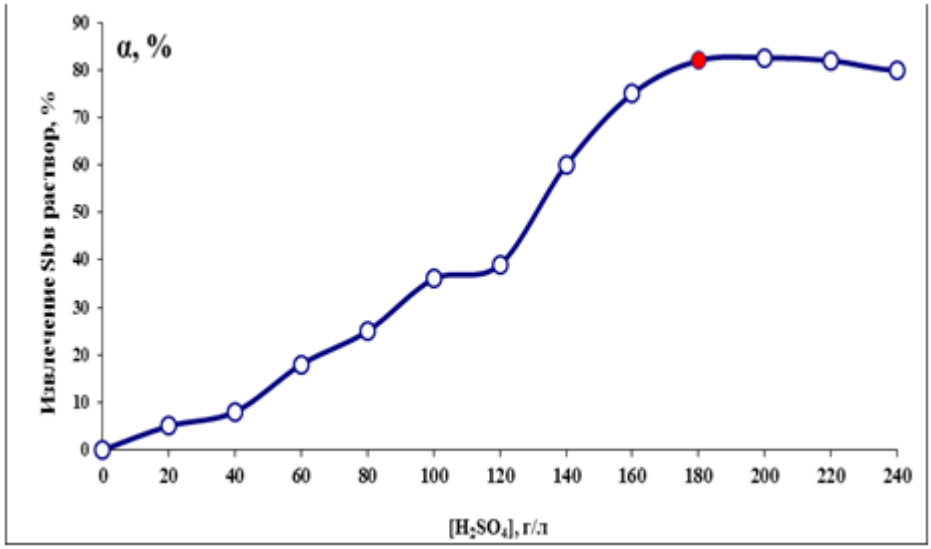


Рисунок 4.8. – График зависимости перехода сурьмы в раствор (α, %) от концентрации кислоты

Из рисунка 4.8 видно, что с увеличением содержания кислоты повышается извлечение и переход в раствор соединений сурьмы, которое отмечается максимальным в диапазоне 120-180 г/л.

Суммируя полученные результаты, можно утверждать, что наиболее оптимальными условиями для экстракции и перехода сурьмы в раствор (α=82%) являются следующие: температура нагрева раствора 80°С, частота вращения мешалки 400 об./мин, соотношение Т:Ж=1:8, время (τ) 120 мин, содержание в растворе H_2SO_4 180 г/л.

На основе проведенных опытов нами разработана принципиальная технологическая схема гидрометаллургического способа переработки обожжённых концентратов сурьмы, которая приведена на рисунке 4.9.

Гидрометаллургические методы могут быть использованы для простых антимонитных материалов, а также сложных, содержащих любое количество металлов. Рациональная промышленная гидрометаллургическая практика получения сурьмы проводится путём двухстадийного процесса выщелачивания с последующим электролизом [148].

Полученный в результате процесса растворения продукт $Sb_2(SO_4)_3$ направляется для процесса электролиза с получением металлической сурьмы.

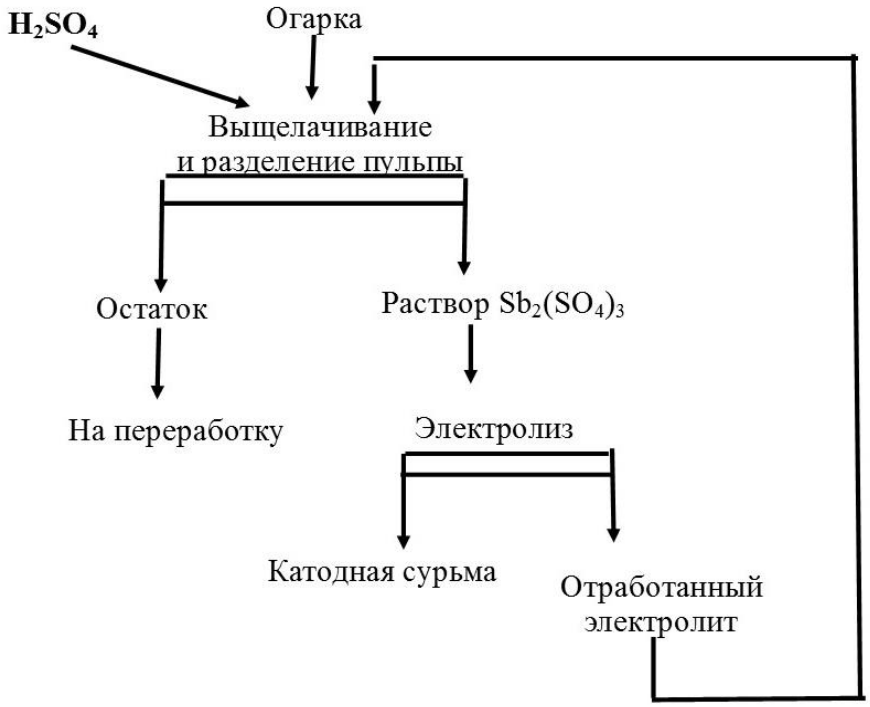


Рисунок 4.9. – Принципиальная технологическая схема гидрометаллургического способа переработки сурьмасодержащих огарков

4.1.2 Фильтрация пульп и растворов

Для отделения раствора от осадка использовали фильтр марки лабораторный 55Фт (заводской номер 470/21/01). Фильтрование пульпы проводили через воронку Бюхнера, соединенную через колбу Бунзена с вакуумным насосом 2NVR-5DM. Объем фильтрата измеряли мерным стаканом. Кек промывали дистиллированной водой, высушивали при 80°С и взвешивали. После высушивания до постоянной массы взвешивались кеки, а пульпа фильтровалась и жидкую фазу (раствор) нейтрализовали до pH=6-7 введением NaOH в присутствии метилоранжа, при этом происходило выпадение осадка красного цвета, а маточный раствор приобретал фиолетовый цвет.

Фильтрат в сочетании с промывной водой и кеками анализировали на содержание сурьмы, ртути и железа. Сурьму определяли методом фотоколориметрии.

Для достижения полного разделения твердого остатка от раствора проводится сгущение. Скорость фильтрации, в частности, зависит от таких факторов, как: снижение температуры, повышение удельного веса раствора, наличие в растворе кремниевой кислоты или гидроксида железа.

Фильтрация осуществляется под давлением. Для проведения фильтрации нужны различные фильтровальные ткани. При накапливании осадка на ткани слой кека периодический удаляется во избежание затухания фильтрования. На производстве рекомендуется использовать непрерывные дисковые фильтры, рамные фильтры и барабанные вакуум-фильтры. Также допускается использование камерных фильтров в процессах периодического действия.

При непрерывном выщелачивании в циркулирующем кислом растворе хлорсодержащий огарок быстро растворяется. Процесс нейтрализации кислоты происходит быстро благодаря большому избытку огарка хлорида сурьмы.

Установлено, что после хлорирующего обжига при T=450°C, τ=120 мин и составе шихты m_1/m_2=4/1 максимальное извлечение сурьмы в раствор при длительности первого и второго выщелачивания по одному часу составляет 82,46%. Для улучшения показателей выщелачивания опробован вариант двухстадийного процесса [148].

4.2. Оптимизация параметров процесса электролиза сурьмы из сульфата сурьмы

В данном подразделе работы представлены результаты исследования процесса извлечения сурьмы из раствора сульфата сурьмы при электролизе, где исходная концентрация сурьмы в растворе составила 83,2%. Получены компактные осадки на катоде с содержанием сурьмы 98,53%, которая соответствует марке Су2 (Sb - 98,8%) с некоторыми примесями. Определены оптимальные электрические, временные и температурные параметры электролиза, соответствующие наиболее эффективному режиму выхода сурьмы как по току, так и по другим параметрам. Дана оценка экономического эффекта по рас-

ходу электроэнергии. Электролиз растворов сурьмы более эффективен, чем цементация раствора сурьмой [157].

В лабораторных условиях более эффективным электролизным методом извлечения сурьмы из сульфидно-щелочных растворов считается мембранный электролиз [158].

Постановка задачи

Изучено получение сурьмы методом электролиза с целью определения оптимального его режима, который соответствует наиболее эффективному значению выхода сурьмы путём предварительного её выщелачивания, в результате которого получается раствор сульфата сурьмы [$Sb_2(SO_4)_3$] на основе чего, далее производится процесс электролиза.

Лабораторная электролизная установка ЭЗ-10 (6/600), на которой были проведены экспериментальные исследования, состоит из блока питания, измерительных приборов, двух сменяемых электролитических ячеек и комплекта электродов (рисунки 4.10 и 4.11). В качестве анода использовалась титан, а в качестве катода – нержавеющая сталь.

Основные технические данные:

*Вместимость ванн по электролиту, в литрах:

- ванна №1(однообъёмная), 10;
- ванна №2 (двухобъемная с мембранным разделителем), 10.

* Система циркуляции электролита:

- производительность насоса, л/час-10-30;
- рабочее давление насоса, МПа -0,01-0,02.

* Источник питания с комплектующими частями:

- шкаф управления с панелями, кнопками и лампами индикации (1 шт.);
- соединительные кабели и провода (1 комплект);
- питающее напряжение/мощность установки-380 В (50 Гц) / 4800 Вт;
- напряжение/ток источника питания электродов, регулируемые 0..6 В/0..600 А.

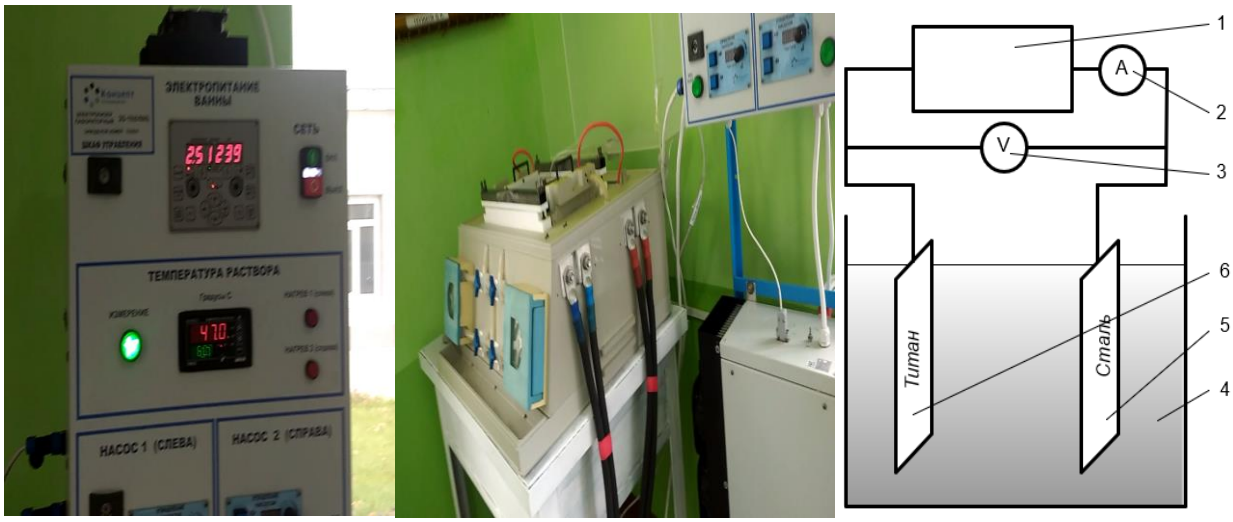


Рисунок 4.10. – Схема лабораторной установки: 1 – блок питания; 2 – амперметр; 3 – вольтметр; 4 – ячейка с электролитом; 5 – стальной катод; 6 – титановый анод

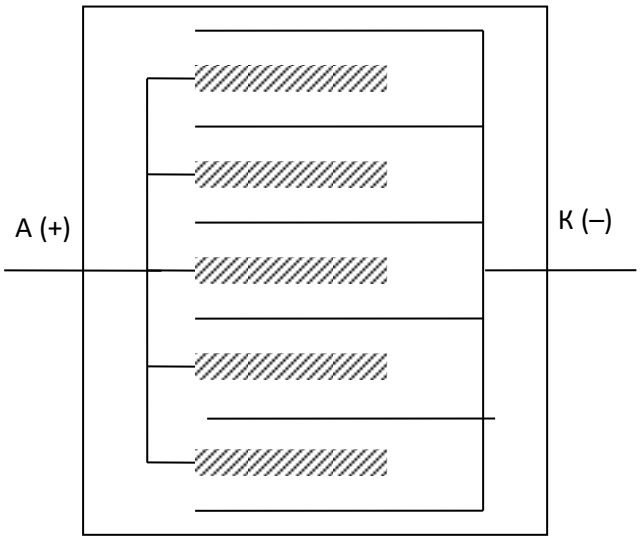


Рисунок 4.11 - Соединение анода и катода в процессе электролиза по выходу сурьмы

Процесс осаждения сурьмы на катод при электролизе происходит по следующей схеме:

$Sb_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Sb^{3+}+3SO_4^{2-}$, (4.1)

К (-): $Sb^{+3}+3e^- \rightarrow 3Sb$, (4.2)

(+):$2H_2O-4e^- \rightarrow O_2 +4H^+$, (4.3)

Вывод: $Sb_2(SO_4)_3+6H_2O \rightarrow 4Sb+ 3O_2+6H_2SO_4$. (4.4)

Площадь каждого из шести катодов, применяемых при электролизе:

$S = a \times b = 15{,}5 \times 40 = 620$ см^2 = 62 x 10^{-3} м^2.

Катодная $I_к$ и анодная $I_а$ составляющие тока относительно полного тока I электролиза определяются исходя из соотношений зарядов ионов в реакциях (4.2) и (4.3):

$$I = I_к + I_а; \quad I_к = \frac{3}{7} I; \quad I_а = \frac{4}{7} I. \qquad (4.5)$$

Осаждение сурьмы в данном опыте происходит на 10 поверхностях катодов, примесей (остальные продукты реакций) - на 10 поверхностях анодов.

Плотность катодного и анодного токов равны, соответственно:

$$J_к = (\frac{3}{7} I)/10S; \; J_а = (\frac{4}{7} I)/10S. \qquad (4.6)$$

Исходная концентрация сульфата сурьмы в электролите при ходе электролиза поддерживался постоянным – ρ=180 г/л, температура при этом колебалась от 55 до 75°С. Зависимость извлечения сурьмы от катодной плотности тока получена путём ступенчатого регулирования значении полного тока электролиза от 225 до 500 А, с шагом 25 А. Продолжительность электролиза для каждого шага была равна 30 мин. Результат измерений обобщены в виде рисунка 4.12.

На рисунке 4.12 видно, что на участке с плотностью тока от 224 до 259 А/м^2 отмечена максимальная зависимость извлечения сурьмы от плотности катодного тока, чему соответствует рост показателя выхода от 54,3% до 83,79%. Точка (К) является критической и определяет оптимальный режим электролиза с соответствующими оптимальными параметрами выхода по массе – α_0=83,79% и по показателю чистоты – β=98.2%, которой соответствует плотности тока I_K=259 А/м^2, а показатель чистоты практически не меняется. Свыше точки (К) выход сурьмы продолжает расти, однако её реализация для получения большего значения выхода сурьмы является нецелесообразной с точки зрения перерасхода электроэнергии.

Катодную плотность тока на практике применяют в пределах 250-400 А/м^2. Повышение катодной плотности тока приводит к росту концентрацион-

ной поляризации, повышению напряжения на ванне и к необходимости применения усиленной циркуляции электролита. Полученный нами результат показывает, что критическая точка, соответствующая оптимальному выходу сурьмы, лежит в области, применяемой на практике.

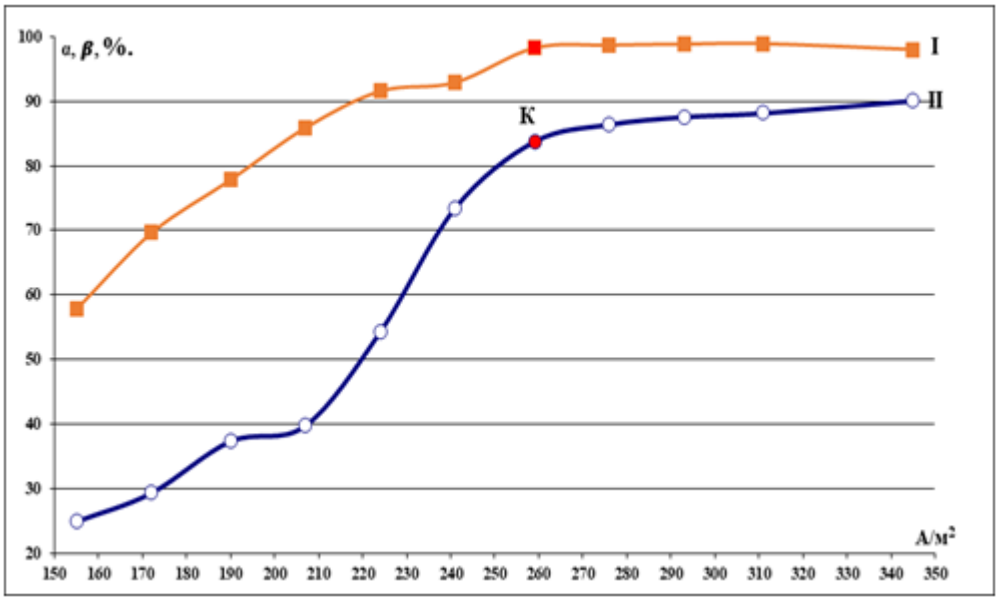


Рисунок 4.12 - Влияние плотности катодного тока на выход сурьмы по массе - «I» и по чистоте «II»

Чистота выхода сурьмы, соответствующая каждой плотности катодного тока, была определена на рентгенофлюоресцентном анализаторе

Нами исследована зависимость β от температуры в интервале от 50 до 80°С. Результаты исследования температурной зависимости показателей выхода и степени чистоты сурьмы при электролизе, приведены на рисунке 4.13. Температура электролита не оказывает особого влияния на выход катодных продуктов, в частности, на выход сурьмы, если электролиз проводится при оптимальной плотности катодного тока. Её влияние на чистоту выхода сурьмы также не существенно.

При электролизе в ванне с электролитом необходимо строго соблюдать тепловой баланс с окружающей средой, которому соответствует строго определённая естественная температура электролита. Всякое искусственное изме-

нение температуры электролита от естественного приводит к дополнительной затрате электроэнергии.

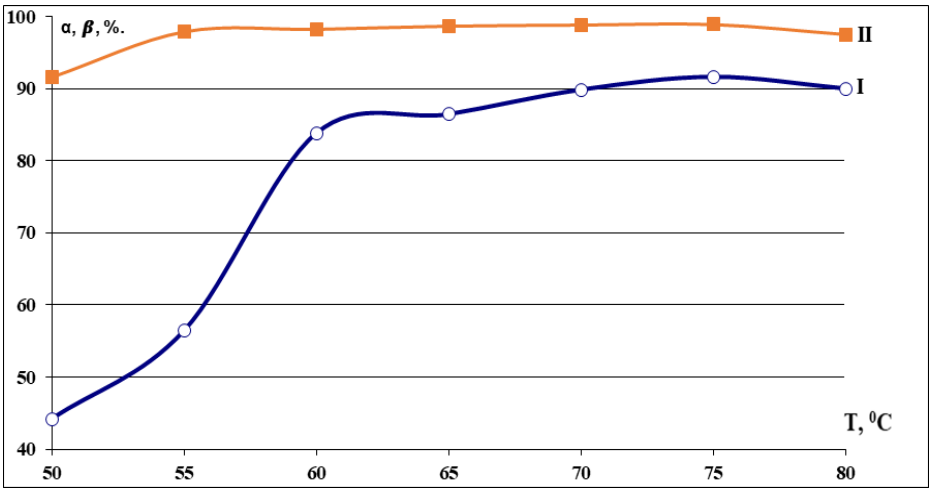


Рисунок 4.13 – Зависимость выхода сурьмы α (I) и её чистоты β (II) от температуры при постоянном значении катодной плотности тока (I_K=259 А/м^2)

С другой стороны, при повышении температуры увеличивается не только расход электроэнергии, но и увеличивается испарение газосодержащей влаги и ухудшаются условия труда в рабочей зоне. Удаление испарений из рабочей зоны требует интенсивной вентиляции, что также связано с соответствующим расходом электроэнергии.

Таким образом, выбор рабочей температуры электролита при извлечении сурьмы должен быть обоснован с точки зрения экономичности расходов на электроэнергию и выгоды, получаемой от степени чистоты сурьмы.

Зависимость чистоты выхода сурьмы от продолжительности процесса электролиза была анализирована путём проведения эксперимента с электрическими параметрами, соответствующими критической точке (К) (рисунок 4.14) с сохранением остальных, неэлектрических, параметров.

Критерием для оценки зависимости выхода сурьмы от продолжительности времени электролиза является массовая скорость выделения сурьмы на катодах $M_{вых}$/t, г/мин.

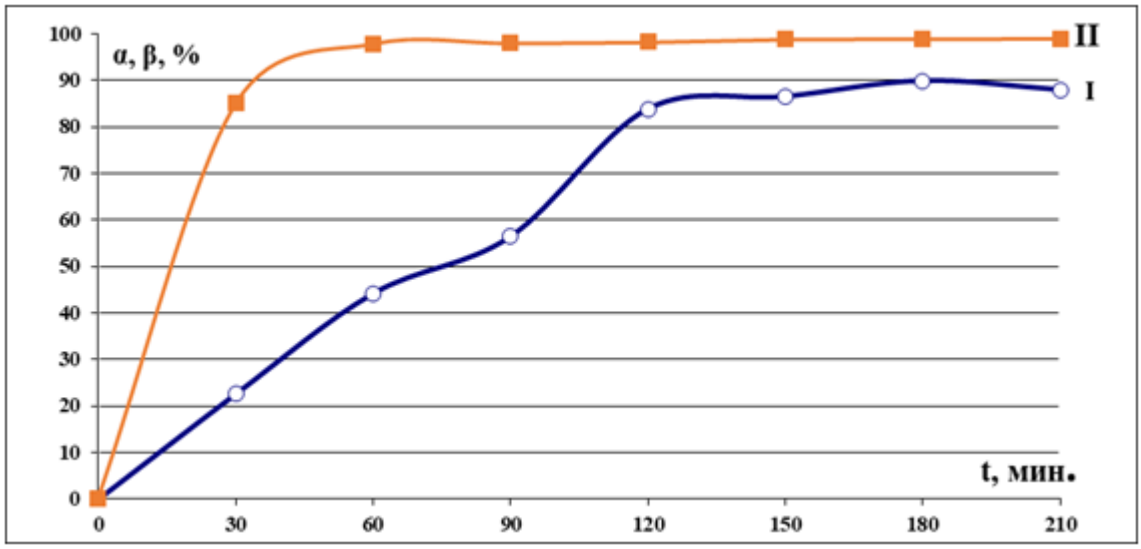


Рисунок 4.14. – График зависимости массовой скорости выхода сурьмы α (I) и её чистоты β (II) от времени при I_K=259 А/м^2 и T=60°C

Оптимальная продолжительность времени электролиза, соответствующая максимальной скорости извлечения сурьмы, является одним из основных факторов, который определяет эффективность расхода по электроэнергии. Исследования проводились в разные промежутки времени. Зависимость скорости извлечения от продолжительности электролиза показана на рисунке 4.14. Согласно графику, оптимальный выход 83,70% получается при продолжительности τ=120 мин. Далее, с увеличением продолжительности электролиза не наблюдается рост выхода, поэтому режим продолжительностью более 120 мин является экономически не выгодным.

Важным показателем при электролизе сурьмы также является выход по току. При проведении электролитического процесса в течение определённого времени (τ) и использовать при этом силу тока 1.0 А, то количество выделявшегося вещества, по закону Фарадея, можно вычислить по уравнению:

$$m=\frac{I\tau\alpha}{Fz},$$

где F=96500 - число Фарадея; k (количество электричества, необходимое для разложения или выделения 1 г-экв любого вещества; 96500 К = 26,8 А-ч); z - валентность; I - сила тока, А; τ - время, с; *a* количество вещества, прореа-

гировавшее на электроде, моль.

Теоретически при прохождении 1 А-ч на катоде должно выделиться из раствора 1,515 г сурьмы. Фактически же при прохождении тока силой в 1 А в течение 1 ч указанное количество сурьмы на катоде не выделяется, так как наряду с основным процессом осаждения сурьмы на катоде идет восстановление полисульфида и тиосульфата и растворение части катодной сурьмы этими солями. Такие явления на практике относятся к кажущимся отклонениям от закона Фарадея. Причины таких отклонений наиболее часто связаны с побочными явлениями на электродах и в объеме электролита [159-161]. Эти отклонения влияют на выход по току при электролизе и характеризуют полезное использование тока.

Выход по току определяется отношением:

$$A = \frac{Q_{практ}}{Q_{теорет}} 100\%.$$

Таким образом, величина *A* в общем случае всегда меньше или равна 100%. На практике выход по току при работе с диафрагмами составляет 80-85%.

В процессе электролизе необходимо соблюдение условий, чтобы процесс проходил с минимальным расходом удельной электроэнергии и максимальной скоростью. Исходя из этого, для процесса электролиза выведено общее уравнение удельного расхода электроэнергии:

$w = v/\alpha A \cdot кВт \cdot ч/г,$

в котором: *v* - напряжение на ванне, В;

a – эквивалент электрохимический, г/(А·ч);

А - выход по току, доли единицы.

Сурьма, полученная после электролиза, легко сгребается с электрода. Анализ выхода сурьмы по степени чистоты для каждого цикла исследований был проведён на рентгенофлюоресцентном анализаторе PFA-DX-2800M (рисунок 4.15).

Рисунок 4.15. – Рентгенофлюоресцентный анализатор RFA-DX- 2800M

Результаты спектрального анализа сурьмы, полученного при оптимальных параметрах электролиза, приведены в таблице 4.8. Из таблицы 4.8 видно, что содержимое катодного осаждения содержит 98,53% сурьмы, что близко маркировке Су2 (98,8%) по ГОСТ-у 1089-73, остальную часть составляют примеси: ванадий (0,81%), манганин (0,29%) и другие компоненты с концентрацией менее 0,1%.

Таблица 4.8. – Результаты спектрального анализа полученной сурьмы

Test Report													
SampleName		Sb-1234											
TestTime(s)		50(s)											
TestDate		1/20/2023 11:24:00 AM					**Karat:**		0.0				
Element	Antimony	Vandium	Manganese	Silver	Molybdenum	Uranium	Gold	Mercury	Thorium	Rhodium	Radium	Lead	Nickel
Content	98.53(%)	0.81(%)	0.29(%)	0.10(%)	0.10(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.02(%)	0.02(%)	0.01(%)	0.00(%)
	Copper	Zinc	Cadmium	Chromium	Tungsten	Iron	Germanium	Arsenic					
	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)					
Spectrum Photo													

Спектрограмма продукта, полученного при оптимальных параметрах электролиза раствора, изображена на рисунке 4.16.

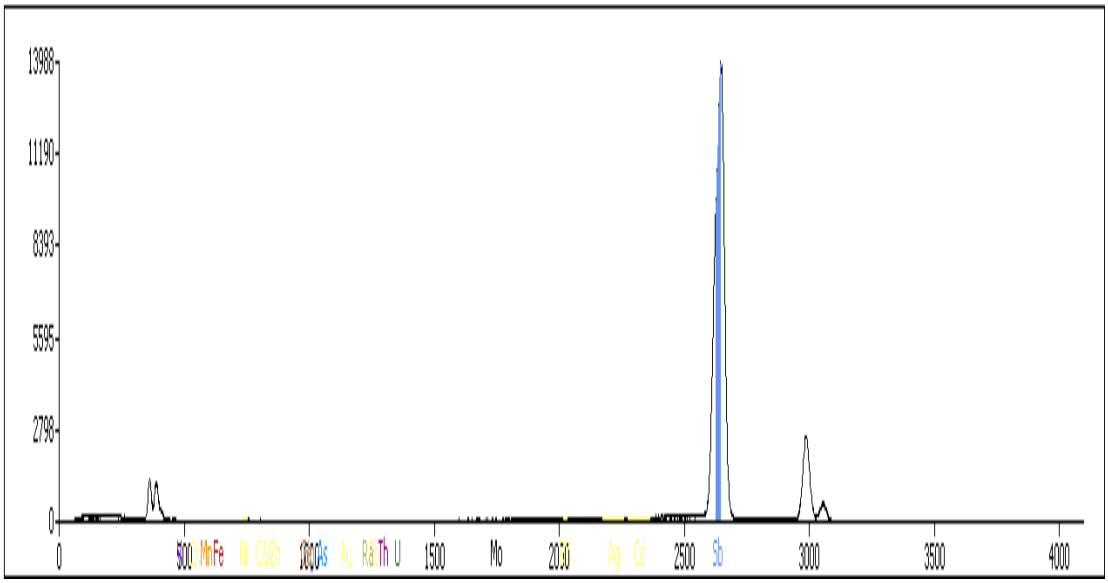


Рисунок 4.16. – Спектрограмма полученной сурьмы

На рисунке 4.17 показана морфология поверхности полученного конечнего продукта - черновой сурьмы.

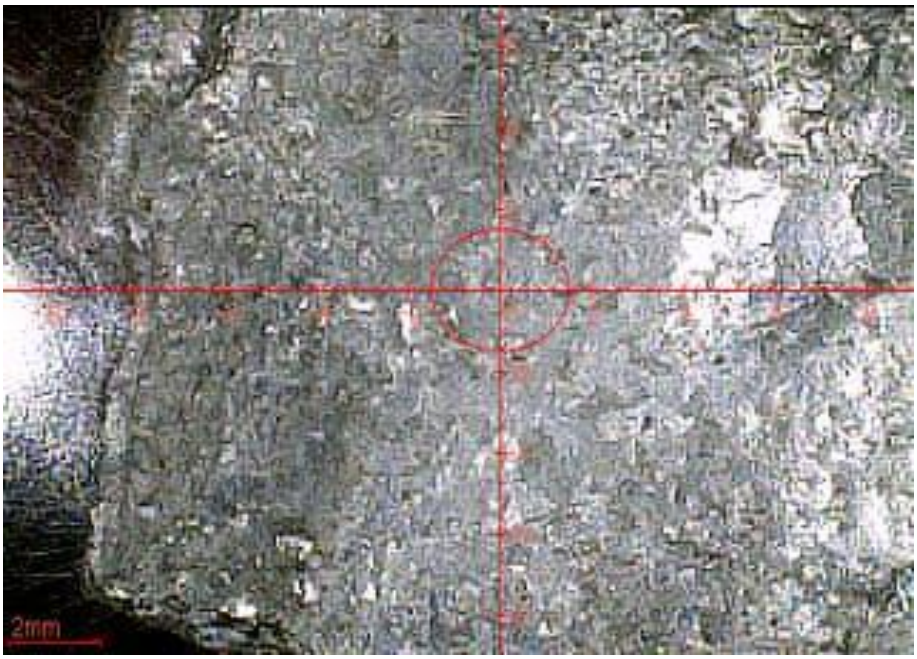


Рисунок 4.17. – Морфология поверхности черновой сурьмы

На основе полученных материалов разработана принципиальная технологическая схема, которая приведена на рисунке 4.18.

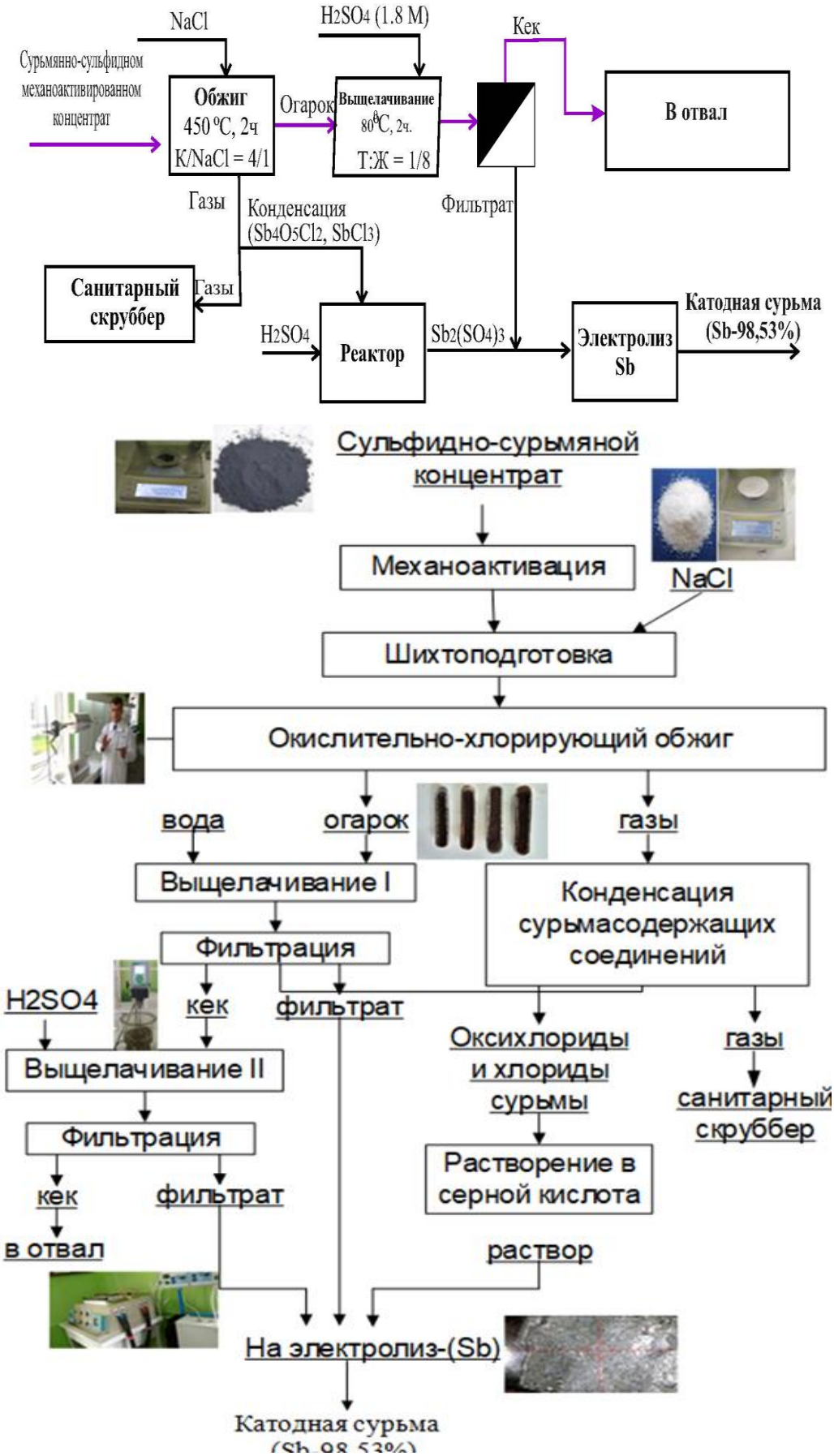


Рисунок 4.18. – Принципиальная технологическая схема получения катодной сурьмы [145]

4.3. Заключение и выводы по главе

Продукты хлорирующего обжига сурьмяного концентрата были подвергнуты гидрометаллургической переработке для извлечения соединений сурьмы в растворённом виде в растворах минеральных кислот – серной и соляной. Опыты показали, что процесс растворения соединений сурьмы в растворе серной кислоты протекает более интенсивно с высокой степенью иэвлечения сурьмы. Поэтому при дальнейших исследованиях использованы растворы серной кислоты. В качестве растворителя использован раствор, в котором 180 г концентрированной H_2SO_4 доводили до объёма 1 литр водой.

В экспериментах было установлено, что максимальное извлечение сурьмы (α=82%) может быть достигнуто при соблюдении следующих оптимальных условий процесса растворения продуктов, которые получены при хлорирующем обжиге концентрата: температура нагрева раствора 80°С, скорость вращения мешалки 400 об./мин, соотношение твердого вещества к жидкости 1:8, время τ=120 минут, содержание кислоты 180 г/л.

По результатам исследования составлена принципиальная технологическая схема гидрометаллургического способа переработки обожжённых концентратов сурьмы с получением электролита, содержащего максимальную концентрацию сульфата сурьмы (III), составляющей 83,2 мас%.

Процесс извлечения сурьмы из раствора сульфата сурьмы осуществлён путём электролиза как эффективного способа. Проведены серии экспериментов по определению оптимальных условий процесса электролиза, которые обеспечивали высокий выход конечного продукта – сурьмы. Изучено влияние следующих основных параметров на выбор условий проведения процесса электролиза: электрические, температурные и временные.

Процесс осаждения сурьмы на катод при электролизе происходит по следующей схеме:

$$Sb_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Sb^{3+} + 3SO_4^{2-}, \quad (4.1)$$

$$К\ (-):\ Sb^{+3} + 3e^- \rightarrow 3Sb, \quad (4.2)$$

А (+): $2H_2O-4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$. (4.3)

Вывод: $Sb_2(SO_4)_3+6H_2O \rightarrow 4Sb+ 3O_2+6H_2SO_4$. (4.4)

Установлено, что зависимость выхода сурьмы от плотности катодного тока весьма сильна на участке с плотностью тока от 224 до 259 А/м^2, чему соответствует рост показателя выхода от 54,3 до 83,79%. Определена критическая точка, обеспечивающая оптимальный режим электролиза с соответствующими оптимальными параметрами выхода по массе – α_0=83,79% и по показателю чистоты – β=98.2%, которой соответствует плотность тока I_K=259 А/м^2, а показатель чистоты практически не меняется. Свыше этой точки выход сурьмы продолжает расти, однако её реализация для получения большего значения выхода сурьмы является нецелесообразной с точки зрения перерасхода электроэнергии.

Выбор рабочей температуры электролита (60°С) при извлечении сурьмы должен быть обоснован с точки зрения экономичности расходов на электроэнергию и выгоды, получаемой от степени чистоты сурьмы.

Зависимость чистоты выхода сурьмы от продолжительности процесса электролиза была анализирована путём проведения эксперимента с электрическими параметрами, соответствующими критической точке (К) (рисунок 4.14) с сохранением остальных, неэлектрических, параметров. Критерием для оценки зависимости выхода сурьмы от продолжительности времени электролиза является массовая скорость выделения сурьмы на катодах. Установлено, что оптимальный выход 83,70% получается при продолжительности τ=120 мин.

В результате проведенных исследований определены следующие оптимальные условии проведения процесса электролиза раствора сульфата сурьмы, позволяющие достичь максимальную степень извлечения и чистоты металлической сурьмы:

- оптимальные величины плотности катодного тока - I_K=259 А/м^2;
- выход сурьмы по массе достигается при α_0=83,79%;
- выход сурьмы по степени чистоты металла - β=98.2%;
- установлена зависимость степени чистоты выхода сурьмы от темпера-

туры электролита. При оптимальном значении плотности катодного тока температура электролита должна быть в пределах 50-75°С;

- определено оптимальное время продолжительности процесса электролиза (τ), которое 120 мин.

Результаты спектрального анализа сурьмы, полученного при оптимальных параметрах электролиза, показывают, что полученная черновая сурьма имеет степень чистоты 98,53%. Продукт маркировки Су2 (98,8%) по ГОСТ-у 1089-73, остальную часть составляют примеси: ванадий (0,81%), манганин (0,29%) и другие компоненты с концентрацией менее 0,1%.

Сурьма, полученная после электролиза, легко сгребается с электрода и подвергается огневому рафинированию для приобретения нужной формы и очистки. Задачей передела рафинирования является удаление из чернового металла примесей с получением стандартных слитков марочной сурьмы. Как правило, черновой металл, полученный при осадительной или восстановительной плавках, рафинируют на низшие марки Су2 и Сyl, а катодную сурьму на высшие марки СуО и СуОО. Возможно использование катодной сурьмы, получаемой по гидроэлектрометаллургическому способу, в качестве товарного продукта (марка Су1Э) после отмывки ее от растворимых солей и подсушки до содержания влаги не более 0,5%. Требования, предъявляемые ГОСТом к химическому составу товарной сурьмы, приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9. – Химический состав торговых марок сурьмы, % (ГОСТ 1089-73)

Марка	Sb, более	Содержание примесей не более									
		Pb	As	Fe	S	Sn	Zn	Bi	Au	Ni	сумма нормируемых примесей
СуОО	99,9	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,005	0,005	$2\cdot10^{-4}$	0,008	0,098
СуО	99,6	0,2	0,02	0,02	0,1	0,02	0,005	0,005	$2\cdot10^{-4}$	0,016	0,38
Су1Э	99,4	0,1	0,02	0,1	0,1	0,1	—	—	—	—	0,6
Су2	98,8	0,6	0,02	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01	0,001	0,04	1,16

Таким образом, на основании результатов главы 4 сделаны следующие выводы:

1. Процесс растворения соединений сурьмы протекает более интенсивно с высокой степенью иэвлечения сурьмы при сернокислотном выщелачивании продуктов хлорирующего обжига сурьмяного концентрата.

2. Разработана принципиальная технологическая схема гидрометаллургического способа переработки обожжённых концентратов сурьмы с получением электролита, содержащего максимальную концентрацию сульфата сурьмы (III), составляющую 83,2 мас%.

3. Определены оптимальные условия проведения процесса электролиза сульфата сурьмы (III), обеспечивающие получение черновой сурьмы со степенью чистоты 98,53%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сурьма является важным стратегическим сырьём для Республики Таджикистан. Таджикистан занимает одно из ведущих позиций в мире по производству сульфидно-сурьмяных концентратов и металлической сурьмы. Применяемые производственные способы переработки и получения сульфидно-сурьмяных концентратов осуществляются при высоких температурах (1000-1200°С). Степени вскрытия концентратов и извлечения сурьмасодержащих соединений нуждаются в усовершенствовании технологий переработки. Разработка и внедрение эффективных способов переработки сульфидно-сурьмяных концентратов и других сопутствующих ценных компонентов при более низких температурах, повышение степени извлечения сурьмасодержащих соединений, уменьшение расхода электроэнергии и выбросов в атмосферу промышленных отходов вносят существенный вклад в реальную экономику и экологическую безопасность страны.

В диссертационной работе применён рациональный метод предварительной переработки сульфидно-сурьмяных концентратов Джижикрутского месторождения. Показано, что при «сухой» активации концентрата «степень аморфизации» достигает 50-55%. Определены следующие оптимальные условия механической активации сульфидно-сурьмяного концентрата: соотношение массы шаров и концентрата (5:1), степень заполнения объема барабана шарами ($Z_ш$) 0,6 или 0,15; степень заполнения барабана концентратом (Z_K) 0,023. Время проведения процесса составляло от 0,5 до 2,5 минут. При прочих равных условиях наиболее оптимальной степенью заполнения пространства мельницы (Z-объем) активатора-мельницы концентратом и шарами является Z-объем=80%. В этих условиях степень извлечения сурьмы в 25% растворе NaOH из механически активированного концентрата в два раза выше, по сравнению с не активированным.

Для переработки механоактивированного концентрата выбран метод хлорирующего обжига, как наиболее рациональный с учётом наличия огромного

запаса местного хлорида натрия и относительно дешёвого источника электрической энергии.

Термодинамический анализ обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридами натрия и кальция свидетельствует о высокой термодинамической вероятности протекания основных реакций процесса разложения. Термодинамические расчеты показали большую эффективность использования хлорида кальция по сравнению с хлоридом натрия в данном процессе.

Осуществлен хлорирующий обжиг механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата с использованием хлоридов натрия и кальция. Методом РФА определено, что наиболее высокий выход основных продуктов при разложении концентратов с реагентом хлоридом натрия (в виде хлорида ($SbCl_3$ - 49,55%), оксида (сервантит Sb_2O_4 - 25%), оксохлоридов (Sb_3O_4Cl), смеси оксидов сурьмы (Sb_2O_4, $NaSb_5O_{13}$) и Na_2SO_4 достигается при следующих условиях обжига: температура 450°С, время 120 мин, соотношение компонентов 4/1. По результатам экспериментов разработана принципиальная технологическая схема хлорирующего обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов.

Установлено при хлорировании механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата с реагентом хлоридом кальция, одновременно с указанными продуктами также происходит образование хлорида сурьма (V), а максимальные извлечения сурьмы из концентрата достигаются при выполнении следующих условий: шихту состава (m_1/m_2=2/1, где m_1 - масса концентрата, m_2 - масса хлорида кальция) нагревают до температуры 450°С в течение 120 минут.

Переработка продуктов хлорирующего обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов проведена гидрометаллургическим способом кислотного выщелачивания. Выщелачивание концентрата проведено в растворе, содержащем 180 г концентрированной серной кислоты в одном литре раствора. Изучено влияние следующих основных факторов - температуры,

скорости вращения мешалки, соотношения Т:Ж, времени и состава электролита на извлечение конечного продукта.

Наиболее оптимальными условиями для экстракции и перехода сурьмы в раствор (α=82%) являются следующие: температура нагрева раствора 80°С, частота вращения мешалки 400 об./мин, соотношение Т:Ж=1:8, время (τ) 120 мин, содержание в растворе H_2SO_4 180 г/л.

Полученный раствор, содержащий 83,2% сурьмы в виде $Sb_2(SO_4)_3$, подвергается электролизу для получения металлической сурьмы. Определены оптимальные электрические, временные и температурные параметры электролиза, соответствующие наиболее эффективному режиму выхода сурьмы как по току, так и по другим параметрам (по массе – α_0=83,79% и по показателю чистоты – β=98.2%). Согласно результатам рентгенофлюоресцентного анализа, содержимое катодного осаждения содержит 98,53% сурьмы, что близко к маркировке Су2 (98,8%) по ГОСТ-у 1089-73, остальную часть составляют примеси: ванадий (0,81%), манганин (0,29%) и другие компоненты с концентрацией менее 0,1 %.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при предварительной механической активации улучшается разложение сульфидно-сурьмяного концентрата и при определённых оптимальных условиях степень извлечения сурьмы увеличивается в два раза по сравнению с необработанным концентратом [2-А, 11-А, 14-А, 18-А, 35 -А].
2. Определены оптимальные условия для процесса окислительно-хлорирующего обжига механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата при использовании реагентов хлоридов натрия и кальция, при которых достигаются более высокие степени разложения концентрата при низких температурах обжига (450оС) по сравнению с традиционным методом окисления концентратов при температурах 1100-1200°С. Совпадающие результаты опытов и термодинамических расчётов показывают большую эффективность процесса хлорирования концентрата с хлоридом кальция [3-А, 4-А, 5-А, 6-А, 7-А, 10-А, 11-А, 14-А, 15-А, 19-А, 20-А, 26-А, 27-А, 29-А, 31-А, 33-А, 36-А].
3. Определены оптимальные условия процесса сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата. Максимальные извлечения и переход сурьмы в раствор (α= 82%) были достигнуты при следующих условиях: температура нагрева раствора 80°С, частота вращения мешалки 400 об./мин, соотношение Т:Ж=1:8, время (τ) 120 мин, содержание в растворе H2SO4 180 г/л [1-А, 9-А, 10-А, 22-А, 30-А, 37-А].
4. Предложены технологические схемы процесса хлорирующего обжига сульфидных сурьмяных концентратов хлоридами натрия и кальция, и процесса сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига [10-А, 11-А, 30-А, 36-А].
5. Определено, что оптимальными условиями проведения процесса электролиза 83,2% раствора сульфата сурьмы (Sb2(SO4)3) являются:

   - плотность катодного тока - IK=259 А/м2;

- выход сурьмы по массе - α=83,79%;
- выход сурьмы по степени чистоты - β=98.2%;
- температуры раствора в пределах 50-75°С;
- продолжительность процесса (τ=120 мин).

Чистота сурьмы после наших переработок составляет 98,53%. Данное значение по ГОСТ 1089-73 близка к маркировке Су2 (Sb - 98,8%) [28-А, 34-А, 37-А]

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные методы механической активации минеральных руд, хлорной переработки сурьмяных концентратов, сернокислотное их выщелачивание и электролиз могут быть использованы для комплексной переработки других поликомпонентных руд Таджикистана.

Результаты диссертации применены в ТА ООО СП «Анзоб», ГУП «Таджредмет» (имеются акты внедрения), и могут быть полезными Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, его подразделениям, проектным учреждениям и научным учреждениям НАН Таджикистана.

Полученные результаты работы могут быть использованы в технических вузах, в обучающем процессе технологических факультетов при подготовке специалистов по металлургическим, химическим, химико-технологическим и энергетическим профилям.

Получены три малых патента Республики Таджикистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Федорчук, В. П. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения / В. П. Федорчук. - М.: Недра, 1964. - 286 с.

[2]. Крейтер, В. М. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых / В. М. Крейтер. - М.: Госгеолиздат, 1960. – Т. I. - 322 с.; 1961. - Т. II. - 340 с.

[3]. Wang, C. Y. Antimony: Its History, Chemistry, Mineralogy, Geology, Metallurgy, Uses, Preparations, Analysis, Production, and Valuation; With Complete Bibliographies. – London: Charles Geiffin & Company, Limited, Exeter Street, Strand, 1919. - W. C. 2.

[4]. Schwarz-Schampera, U. Antimony: Critical Metals Handbook / U. Schwarz-Schampera / G. Gunn (Ed.). – Wiley, British Geological Survey, American Geophysical Union, 2014.

[5]. Bonewitz, R. L. Nature Guide-Rocks and Minerals / R. L. Bonewitz / First ed. – 2012, DK Publishing.

[6]. Segura-Salazar, J. Brito-Parada, P.R., Stibnite froth flotation: a critical review / J. Segura-Salazar, P. R. Brito-Parada / Miner. Eng. - 2021. – V. 163. – P. 106713. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106713.

[7]. A’xiang, H. Fluid inclusions and ore precipitation mechanism in the giant Xikuangshan mesothermal antimony deposit, South China: conventional and infrared microthermometric constraints / H. A’xiang, P. Jiantang // Ore Geol. Rev. - 2018. – V. 95. – P. 49-64. https://doi.org/ 10.1016/j.oregeorev.2018.02.005.

[8]. Geology and temporal evolution of alteration and Au-Sb-W mineralization, Stibnite Mining District, Idaho. - 31st ed. / V. S. Gillerman, M. D. Schmitz, J. A. Benowitz, P. W. Layer / Edited by Idaho Geological Survey Bulletin. - Idaho Geological Survey Bulletin, 2019.

[9]. Ashley, P. M. Invisible gold in ore and mineral concentrates from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW / P. M. Ashley, C. J. Creagh, C. G. Ryan // Miner. Deposita. - Australia. - 2000. – V. 35. - № 4. – P. 285-301. https://doi.org/ 10.1007/s001260050242.

[10].Kus¸ çu, I˙. Deformation of stibnites and pyrites in the Madsan antimony deposit (Nig˘de, Turkey): implications for pressure-temperature conditions of local deformation / I˙. Kus¸ çu, A. Erler // Turk. J. Earth. Sci. - 1999. – V. 8. – P. 57-66.

[11].Geology, mineralogy and geochemistry of the gold-bearing stibnite and cinnabar deposits in the Emirli and Haliko¨y areas (O¨ demis¸, I˙zmir, West Turkey) / M. Akçay, H. M. O¨ zkan, C. J. Moon, B. Spiro // Ore Geol. Rev. - 2006. - V. 29. – P. 19-51. https://doi. org/10.1016/j.oregeorev.2004.12.006

[12].Kwong, Y. T. J. Antimony leaching from stibnite and complex ores / Y. T. J. Kwong, A. Pratt, G. Botton / In: R. I. Barnhisel (Ed.) // 7th International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD). Saint-Louis: American Society of Mining and Reclamation (ASMR), 993–1006. doi: 10.21000/JASMR06020993. Antimony metal from lower grade krinj stibnite ore // J. Chem. Soc. Pak. - 2006. - V. 35. – P. 726-729.

[13].Richards, J. P. Geology of the Sari Gunay epithermal gold deposit, northwest Iran / J. P. Richards, D. Wilkinson, T. Ullrich / Econ. Geol. - 2006. – V. 101. – P. 1455-1496. doi: 10.2113/ gsecongeo.101.8.1455.

[14].The Barika gold-bearing Kuroko-type volcanogenic massive sulfide (VMS) deposit, Sanandaj-Sirjan zone. Iran / H. A. Tajeddin, E. Rastad, A. Yaghoubpour [et al.] / Ore Geol. Rev. ꝼ 2019. – V. 113. – P. 103081. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103081.

[15].Geology and temporal evolution of alteration and Au-Sb-W mineralization, Stibnite Mining District, Idaho. - 31st ed. / V. S. Gillerman, M. D. Schmitz, J. A. Benowitz, P. W. Layer / Edited by Idaho Geological Survey Bulletin. - Idaho Geological Survey Bulletin, 2019.

[16].Panda, S. Securing supplies of technology critical metals: resource recycling and waste management / S. Panda, A. Akcil // Waste Manag. - 2021. V. 123. – P. 48-51. https://doi.org/ 10.1016/j.wasman.2021.01.021.

[17].BIO by Deloitte, Study on Data for a Raw Material System Analysis: Roadmap and Test of the Fully Operational MSA for Raw Materials. - Prepared for the European Commission, DG GROW, 2015. – P. 1-179.

[18]. Qin, X. Beneficiation of antimony oxide ore: a review / X. Qin, J. Deng, H. Lai, X. Zhang // Russ. J. Non-Ferrous Met. – V. 201758. - № 4. – P. 321-329. https://doi.org/10.3103/ S1067821217040186.

[19]. Perpetua Resources. ANTIMONY: A Critical Metalloid for Manufacturing, National Defense and the Next Generation of Energy Generation and Storage Technologies, 2021 [WWW Document]: Available from: https://perpetuaresources.com/wp-content/uploads/2021/05/Antimony-White-Paper.pdf (accessed 17/10/2021).

[20]. USGS, 2017. Mineral Commodity Summaries 2017. - US Department of the Interior: U.S. Geological Survey, 200.

[21]. European Commission, 2020. Study on the EU's list of Critical Raw Materials / D. Fan, T. Zhang, J. Ye / The Xikuangshan Sb deposit hosted by the Upper Devonian black shale series, Hunan. China // Ore Geol. Rev. - 2004. – V. 24. - № 1-2. – P. 121-133. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.08.005.

[22]. Henckens, M. L. C. M. How can we adapt to geological scarcity of antimony? Investigation of antimony's substitutability and of other measures to achieve a sustainable use / M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, E. Worrell // Resour. Conserv. Recy. - 2016. - V. 108. – P. 54–62. https:// doi.org/10.1016/j.resconrec. 2016.01.012.

[23]. Anderson, C. G. The metallurgy of antimony / C. G. Anderson // Chem. Erde. - 2012. – V.72. – P. 3-8. https://doi.org/ 10.1016/j.chemer.2012.04.001.

[24]. Herath, I. Antimony as a global dilemma: geochemistry, mobility, fate and transport / I. Herath, M. Vithanage, J. Bundschuh // Environ. Pollut. - 2017. – V. 223. – P. 545-559. https:// doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057.

[25]. Roskill. 2020. Antimony: Outlook to 2030, 14th ed. [WWW Document]: Available from: https://roskill.com/market-report/antimony/ (accessed 10/12/2020).

[26]. USGS, 2015. Mineral Commodity Summaries, 2015. - U.S. Department of the Interior: USGeological Survey. – 196 p.

[27]. Mineral Commodity Summaries, 2020. - US Department of the Interior: U.S. Geological Survey. – 200 p.

[28]. European Commission, 2015. Report on critical raw materials for the EU. Critical raw materials profiles, 2015. Ares, 3396873. - 14/08/2015.

[29]. Schwarz-Schampera, U. Antimony: Critical Metals Handbook. / U. Schwarz-Schampera / In: Gunn, G. (Ed.). - Wiley, British Geological Survey, American Geophysical Union, 2014.

[30]. USAC, 2020. Antimony precises: Metal Prices Bulletin Average Monthly Metal Price per Metric Tons CIF USA. Published United States Antimony Corporation web site [WWW Document]: Available from: http://usantimony.com/pricing.htm (accessed 11/03/2021).

[31]. Mineral Commodity Summaries 2021. - US Department of the Interior: U.S. Geological Survey. 200 p.

[32]. Yücel, M. B. Antikdo¨nemdengünümüzebirserüven: Antimuan (Ed.) / M. B. Yücel // MTA Dog˘al Kaynaklarve Ekonomi Bülteni. -2020. – V. 29. – P. 79-100 [WWW Document].

[33]. Anderson, C. G. Hydrometallurgically treating antimony-bearing industrial wastes / C. G. Anderson // Jom. - 2001. – V. 53. - № 1. – P. 18-20. https://doi.org/10.1007/s11837-001-0156-y.

[34]. Ferric chloride leaching of antimony from stibnite / L. Ye, Z. Ouyang, Y. Chen, Y. Chen // Hydrometallurgy. - 2019a. – V. 186. – P. 210-217. https://doi.org/ 10.1016/j. hydromet.2019.04.021.

[35]. Selective separation of antimony from a Sb-Fe mixed solution by hydrolysis and application in the hydrometallurgical process of antimony extraction / L. Ye, Z. Ouyang, Y. Chen [et al.] // Sep. Purif. Technol. - 2019b. – V. 228. – P. 115753. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115753.

[36]. USGS, 2004. Mineral Commodity Profiles-Antimony.US Department of the Interior: U.S. Geological Survey [WWW Document]: Available from: https://www.usgs.gov/.

[37]. Critical mineral resources of the united states-economic and environmental geology and prospects for future supply / R. R. Seal, K. J. Schulz, Jr. H. De

Young / In: K. J. Schulz, Jr. H. De Young, R. Robert Seal II, D.C.B. (Eds.). - US Geological Survey Professional Paper 1802. - 2017. – P. 1-17.

[38].Multani, R. S. Antimony in the metallurgical industry: a review of its chemistry and environmental stabilization options / R. S. Multani, T. Feldmann, G. P. Demopoulos // Hydrometallurgy. - 2016. – V. 164. – P. 141-153. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.014.

[39].Henckens, M. L. C. M. How can we adapt to geological scarcity of antimony? Investigation of antimony's substitutability and of other measures to achieve a sustainable use / M. L. C. M. Henckens, P. P. J. Driessen, E. Worrell // Resour. Conserv. Recy. - 2016. – V. 108. – P. 54-62. https:// doi.org/10.1016/ j.resconrec.2016.01.012.

[40].Extracting antimony from high arsenic and gold-containing stibnite ore using slurry electrolysis / Y. Zhang, C. Wang, B. Ma [et al.] // Hydrometallurgy. - 2019. – V. 186. – P. 284-291. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.026.

[41].Efficient and stable antimony selenoiodide solar cells / R. Nie, M. Hu, A. M. Risqi [et al.] // Adv. Sci. - 2021. – V. 8. - № 8. – P. 2003172. https://doi.org/10.1002/ advs.202003172.

[42].Herath, I. Antimony as a global dilemma: geochemistry, mobility, fate and transport / I. Herath, M. Vithanage, J. Bundschuh // Environ. Pollut. - 2017. – V. 223. – P. 545-559. https:// doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057.

[43].Sb_2S_3-sensitized nanoporous TiO_2 solar cells / Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, G. Hodes // J. Phys. Chem. C. - 2009. – V. 113. – P. 4254–4256. https://doi.org /10.1021/jp900302b.

[44].Band diagram and effects of the KSCN treatment in TiO_2/Sb_2S_3/CuSCN ETA Cells / Y. Itzhaik, T. Bendikov, D. Hines [et al.] // J. Phys. Chem. C. - 2016. – V. 120. - № 1. – P. 31-41. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09233.

[45].Fabrication and characterization of a nanostructured TiO_2/In_2S_3-Sb_2S_3/CuSCN extremely thin absorber (eta) solar cell / Alí. M. Huerta-Flores, N. A. García-Go´mez, S. M. de la Parra-Arciniega, E. M. S´anchez // Semicond. Sci.

Technol. - 2016. – V. 31. - № 8. – P. 085011. https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/8/085011.

[46]. ZnO/TiO_2/Sb_2S_3 core-shell nanowire heterostructure for extremely thin absorber solar cells / R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko [et al.] // J. Phys. Chem. C. - 2017. – V. 121. - № 18. – P. 9672-9680. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00178.

[47]. Doping effects in Sb_2S_3 absorber for full-inorganic printed solar cells with 5.7% conversion efficiency / S. Ito, K. Tsujimoto, D.-C. Nguyen [et al.] // Int. J. Hydrogen Energ. - 2013. –V. 38. - № 36. – P. 16749–16754. https://doi.org/ 10.1016/j. ijhydene.2013.02.069.

[48]. Fabrication of Sb_2S_3 thin films by sputtering and post-annealing for solar cells / C. Gao, J. Huang, H. Li [et al.] // Ceram. Int. - 2019. – V. 45. - № 3. – P. 3044-3051. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.155.

[49]. Graphite-modified natural stibnite mineral as a high-performance anode material for sodium-ion storage / H. Li, M. Deng, H. Hou, X. Ji // RSC. 2019. - Adv. 9. - № 50. – P. 28953-28960. https://doi.org/10.1039/C9RA02663K.

[50]. Novel application of non- aqueous chemical bath deposited Sb_2S_3 thin films as supercapacitive electrode / S. S. Karade, K. Banerjee, S. Majumder, B. R. Sankapal // Int. J. Hydrogen Energ. - 2016. – V. 41. - № 46. – P. 21278-21285. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2016.07.196.

[51]. Facile synthesis via a solvent molecular template and formation mechanism of uniform zinc antimony nanorods / H. Zhang, X. Wang, X. Cai [et al.] // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. - 2018a. – V. 29. - № 12. – P. 10445-10452. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9102-4.

[52]. High-performance Antimony–Bismuth–Tin positive electrode for liquid metal battery / W. Zhao, P. Li, Z. Liu [et al.] // Chem. Mater. - 2018. – V. 30. - № 24. – P. 8739-8746. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01869.

[53]. Antimony tin oxide (ATO) nanoparticle formation from H2O2 solutions: a new generic film coating from basic solutions / S. Sladkevich, A. A. Mikhaylov, P. V. Prikhodchenko [et al.] // Inorg. Chem. - 2010. – V. 49. - № 20. – P. 9110-9112. https:// doi.org/10.1021/ic1015862.

[54]. PVB/ ATO nanocomposites for glass coating applications: effects of nanoparticles on the PVB matrix / S. Pizzanelli, C. Forte, S. Bronco [et al.] // Coatings. - 2019. - № 9. – P. 1-16. https://doi.org/10.3390/coatings9040247.

[55]. Antimony doped tin Oxide–synthesis, characterization and application as cathode material in Li-O_2 cells: Implications on the prospect of Carbon-free cathodes for rechargeable Lithium-air batteries / H. Beyer, M. Metzger, J. Sicklinger [et al.] // Electrochem. Soc. - 2017. - № 164. – P. A1026–A1036. doi: 10.1149/ 2.0441706jes.

[56]. Raoux, S. Phase change materials and their application to non-volatile memories / S. Raoux, W. Wełnic, D. Ielmini // J. Chem. Rev. – 2010. – V. 110. - № 1. – P. 240-267. https://doi.org/10.1021/ cr900040x.

[57]. Tan, C. L. Emerging technologies for high performance infrared detectors / C. L. Tan, H. Mohseni // Nanophotonics. -2018. - № 7. – P. 169-197. https://doi.org/10.1515/nanoph-2017-0061.

[58]. Antimony recovery from end- of-life products and industrial process residues: a critical review / D. Dupont, S. Arnout, P. T. Jones, K. Binnemans // J. Sustain. Met. - 2016. - № 2. – P. 79-103. https://doi.org/10.1007/s40831-016-0043-y.

[59]. Рахимов, Х. Ш. Перспективы производства сурьмы из Таджикистана / Х. Ш. Рахимов, М. Н. Бахтиёр, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2013. - № 3. - С. 77-80.

[60]. Программа ускоренной индустриализации Республики Таджикистан на 2020-2025 годы. – Душанбе, 2020, № 293. - 65 с.

[61]. Холов, Х. И. Характеристика геологии, минералогический и химический состав руд месторождения Джижикрут / Х. И. Холов, Ш. Р. Самихов, А. С. Ниёзов: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_36773646_27573678.pdf.

[62]. Вазиров, К. В. Особенности положения Кончочского рудного поля в региональных тектонических структурах Зеравшано-Гиссарского сурьмяно-ртутного пояса как фактор его многокомпонентности / К. В. Вазиров // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. - Т. 50. - № 2-8. - С. 151-158.

[63]. Бердичевский, Б. И. Научные труды (Средазнипроцветмет). - Вып. 3 / Б. И. Бердичевский, Е. Л. Попов. – Ташкент: Средазнипроцветмет, 1971. – С. 18-27.

[64]. Тырышкин, И. В. Цветная металлургия / И. В. Тырышкин // Бюллетень ин-та «Цветметинформация». - 1964. - № 14. -С. 12-14.

[65]. Справочник по обогащению руд. - Т. I. - М.: Недра, 1972. - 446 с.

[66]. Yong-Fu, X. Improved Smelting and Refining Processes for Pro- duction of Antimony and Its Oxides in Xikuangshan / X. Yong-Fu, Z. Wei-Tao. – China, Xikuangshan Bureau of Mines, 1981.

[67]. Окислительный обжиг сурьмяно-ртутных таллийсодержащих концентратов / М. Н. Абдусалямова, С. А. Гадоев, Х. Б. Кабгов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. - Т. 52. - № 7. - С. 563-567.

[68]. Халиков, Х. Х. Анзобский горно-обогатительный комбинат на пороге изменения / Х. Х. Халиков, Т. Д. Кобилов // Горный журнал. Цветные металлы. Специальный выпуск. - 2003. - С. 47-49.

[69]. Зеравшанский горнопромышленный регион Таджикистана: геология и минеральные ресурсы / Азим Иброхим, М. М. Мамадвафоев, М. Д. Джанобилов, Р. С. Фахрутдинов. - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2012. - 344 с.

[70]. Зинченко, З. А. Технология обогащения сурьмяно-ртутных золотосодержащих руд Джижикрутского месторождения / З. А. Зинченко, М. С. Исмаилова, И. А. Тюмин // Горный журнал. - 2009. - № 10. - С. 80-81.

[71]. Мязин, В. П. Бактериальное выщелачивание упорного золотосодержащего концентрата с оценкой тестового сорбционного цианирования остатков биоокисления / В. П. Мязин, В. В. Баранов // Вестник ЗабГУ. – 2015. - № 01 (116). - С. 37-43.

[72]. US Patent № 1,284,164. Starring mixture for antimony smelting / C. Y. Wang, 1918.

[73]. Improved Smelting and Refining Processes for Production of Antimony and Its Oxides in Xikuangshan / X. Yong-Fu, Z. Wei-Tao. - China. Xikuangshan Bureau of Mines, 1981.

[74]. Vladislav, H. Apparatus and methods for thermal treatment of various raw materials for nonferrous metallurgy in a cyclone furnace / H. Vladislav. - Ger. Offen, 1981. 2906584

[75]. US Patent № 5,290,338. Antimony separation process / C. G. Anderson [et al.]. - 1994, March 1.

[76]. Сажин, Н. П. Сурьма / Н. П. Сажин. – М.: Металлургиздат, 1941. - 152 с.

[77]. Абдусалямова, М. Н. Вакуумная дистилляция сурьмяно-ртутных золотосодержащих концентратов / М. Н. Абдусалямова, С. А. Гадоев, Х. Б. Кабгов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т. 54. - № 1.

[78]. Сурьма / С. М. Мельников, А. А. Розловский, А. М. Шуклин [и др.]. – М.: Металлургия, 1977. – С. 181-196.

[79]. Бабина, И. В. // Цветные металлы. – 1958. - № 7. - С. 70-77.

[80]. Мызенков, Ф. А., Колбин, Н. А., Савин, В. Ф. [и др.] // Цветная металлургия. - Бюллетень Ин-та Цветметинформация. – 1973. - № 8. - С. 33-35.

[81]. Кершанский, И. И. // В кн.: Переработка сурьмяных материалов. – М.: Цветметинформация, 1965. - С. 17-24.

[82]. Миллер, О. Г., Багдасаров, А. А., Грубина, Р. Д. // Цветная металлургия. - Бюллетень ин-та Цветметинформация. – 1966. - № 12 (305). - С. 22-25.

[83]. Пак, Н. Т., Байбородов, П. П., Михайлов, П. И. // Цветная металлургия. - Бюллетень ин-та Цветметинформация. – 1969. - № 1. - С. 34-35.

[84]. Hydrometallurgy at the sunshine mine metallurgical complex Ackerman / J. B. Anderson, C. G. Nordwick, S. M. Krys [et al.] / In: J. B. Hiskey, G. W. Warren (Eds.) // Proceedings of the Fourth International Symposium on Hydrometallurgy. AIME- SME, Salt Lake City, UT. 1993.

[85]. Anderson, C. G. Processing of antimony at the sun- shine mine / C. G. Anderson, S. M. Nordwick, L. E. Krys / In: R. G. Reddy, W. P. Imrie, P. B. Que-

neau, (Eds.) // Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations. AIME-TMS, San Diego, CA, 1992.

[86]. Anderson, C. G. Leaching of antimony from a refractory precious metals concentrate / C. G. Anderson, L. E. Krys / In: J. B. Hiskey, G. W. Warren, (Eds.) // Proceedings of the Fourth International Symposium on Hydrometallurgy. AIME-SME, Salt Lake City, UT, 1993.

[87]. Особенности способов получения сурьмы / А. А. Кадиров, Х. Ш. Рахимов, Ш. И. Мирзоев, А. Б. Бадалов // Теоретический и научно-практический журнал «Кишоварз» (Земледелец). - Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур. – Душанбе. - 2020. – № 3 (88). – С. 167-172. ISSN 2074-5435.

[88]. Бадалов, А. Б. Гидрометаллургический способ получение металлической сурьмы / А. Б. Бадалов, Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров // Международная научно-практическая конференция «Состояние и основные проблемы горно-металлургической промышленности Таджикистана». - Бустон, 2020. - С. 67-71.

[89]. Латимер, В. И. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. И. Латимер. - М., ИЛ, 1954. - 228 с.

[90]. Левин, А. И. Исследование процесса электроосаждения сурьмы при повышенных плотностях тока / А. И. Левин, Н. В. Ищенко, В. М. Лившиц. - М.-Свердловск: Изд. УПИ, 1965. - 98 с.

[91]. Allen, J. L. Sunshine mine responding to mineral changes in ore feed / J. L. Allen // Eng. Min. J. - 1998.

[92]. Nordwick, S. M. Advances in antimony electrowinning at the sunshine mine / S. M. Nordwick, C. G. Anderson / In: Proceedings of the Fourth International Symposium on Hydrometallurgy, Salt Lake City, UT, 1993.

[93]. Leaching of antimony with ferric chloride / Kim Soo Sik [et al.] // Taehan Kwangsan Hakoe Chi. - 1975. – V. 12. - № 4. – P. 35-39.

[94]. Li, W. A trial process for direct hydrometallurgical production of antimony white / W. Li, B. Xu // Hunana Metall. - 1984. - № 4. – P. 20-23.

[95]. Motoo, W. Equilibrium in reduction of antimony oxide with carbon monoxide / W. Motoo // Jpn. Phys. Chem. Inst. Compilation. - 1974. – V. 8. - № 12.

[96]. Su, Guohi. New hydrometallurgical process for antimony / Su Guohi // Research Report, 1981.

[97]. New techniques for treating the Dachang jamesonite concentrate / Tang Motang [et al.] // J. Central South Inst. Min. Metall. - 1981. – V. 4. – P. 18-27.

[98]. Vladislav, H. Apparatus and methods for thermal treatment of various raw materials for nonferrous metallurgy in a cyclone furnace / H. Vladislav // Ger. Offen. 2906584. - 1981.

[99]. International Patent Application № PCT/CA97/00659 / Process for producing antimony trioxide / J. Thibault [et al.]. - 1997, September 12.

[100]. The continuous heavy medium separation process on anti- mony sulfide ores from Xikuangshan / M. Huang [et al.] // Test Report, 1965.

[101]. Источник: Naked Science. журнал Minerals: Пресс-служба Кольского научного центра.

[102]. Богатырева, Е. В. Развитие теории и практики эффективного применения механоактивации в технологии гидрометаллургического вскрытия кислородосодержащего редкометалльного сырья: дис. … д-ра техн. наук / Е. В. Богатырева. - М., 2015. - 331 с.

[103]. Balaz, P. Механохимическое выщелачивание упорных комплексных сульфидных руд: от лабораторных испытаний к пилотным заводским экспериментам / P. Balaz, R. Kamel // Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. - № 6. - С. 259-261.

[104]. Mirsaidov, U. Mehano-Chemical method of alkale earth metals hydrides and Lanthanide's borohydrides production / U. Mirsaidov // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. – V. 36. - № 1. – P. 1190-1191.

[105]. Meyer, K. Physiklisch-chemische Kristallographie / K. Meyer. - Leipzig, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1968.

[106]. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 584 с.

[107]. Zhang, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling / D. L. Zhang // Progr. Mater. Sci. - 2004. - № 49. - P. 537-560.

[108]. Болдырев, В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. - РАН. - 2006. - Т. 75. - Вып. 3. - С. 203-216.

[109]. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. - Новосибирск: Наука, 1986. - 301 с.

[110]. Зеликман, А. Н. Применение механического активирования для интенсификации разложения концентратов тугоплавких металлов / Металлургия редких металлов. Порошковая металлургия: Тр. МИСиС / А. Н. Зеликман, А. С. Медведев. - М.: Металлургия, 1987.

[111]. Butyagin, P. Yu. Determination of energy yield of machanochemical reactions / P. Yu. Butyagin, I. K. Pavlichev // Reactivity of Solids. - 1986. - V. 1. - P. 361-372.

[112]. Патент РФ № 2339874. Способ механоактивации угольной пыли при сжигании в вихревой топке. - 2007.

[113]. Малый патент № TJ 1109. Способ переработки сульфидных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, А. Бадалов. - 2021. - 8 с.

[114]. Кодиров, А. А. Механическая активация сульфидно-сурьмяных концентратов / А. А. Кодиров, Х. Ш. Рахимов, А. Б. Бадалов // Доклады НАН Таджикистана. – 2021. - № 7-8. - С. 460-465.

[115]. Balaz, P. Extraction of antimony and arsenic from sulphidic concentrates / P. Balaz // Acta Montanistica Slovaca Ročník. – 2000. – V. 5. - № 3. – P. 265-268.

[116]. Preparation of nano-crystalline minerals by high energy milling / P. Balaz, E. Godocikova, L. Krillova [et al.] // Material Science Engineering. - 2004.

[117]. Переработка молибденитовых концентратов с использованием низкотемпературного окислительно-хлорирующего обжига / П. В. Александров, А. С. Медведев, А. А. Кадиров, В. А. Имидеев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2014. - № 1. - С. 12-16.

[118]. Александров, П. В. Взаимодействие молибденита с хлоридом натрия при нагреве / П. В. Александров, А. С. Медведев, А. А. Кадиров // Цветные металлы. НИТУ «МИСиС». – 2012. - № 12. - С. 73-77.

[119]. Вариант переработки сульфидного медного концентрата комбинированным способом / А. С. Медведев, Со Ту, А. Хамхаш, А. М. Птицын // Цветные металлы. НИТУ «МИСиС». – 2010. - № 1. - С. 33-36.

[120]. Chakravortty, M. Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl / M. Chakravortty, S. Srikanth // Thermochimica Acta. - 2000. - Vol. 362. - № 1/2. - P. 25-35.

[121]. Chakravortty, M. Non-isothermal thermoanalytical studies on the salt roasting of chalcopyrite using KCl / M. Chakravortty, S. Srikanth // Ibid. - 2001. - Vol. 370. - № 1/2. - P. 141-148.

[122]. Bayer, G., Weidemann, G. H. // Thermochimica Acta. – 1992. - № 198. – P.303-312.

[123]. Медведев, А. С. Комбинированная технология переработки Удоканского сульфидного медного концентрата / А. С. Медведев, Со Ту, А. М. Птицын // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. - № 2. – С. 17-20.

[124]. Медведев, А. С. Особенности электрохимических реакций, сопровождающих хлорирующий обжиг сульфидных медных концентратов / А. С. Медведев, Со Ту // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. - № 2. – С. 3-6.

[125]. Rajko Z. Vracar. Cerovic The study of Chlorination Kinetics of Copper (I) Sulfide by Calcium Chloride in the Presence of Oxygen / Rajko Z. Vracar, P. Katarina // Metallurgical and Materials Transactions. – 2000. – Vol. 31B. – P. 723-730.

[126]. Малый патент № TJ 1206. Способ переработки механоактивированных сульфидных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, А. Бадалов. - 2021. – 8 с.

[127]. Рахимов. Х. Ш. Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидных концентратов сурьмы хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, А. А.

Кодиров, А. Б. Бадалов // Доклады НАН Таджикистана. - 2021. - Т. 64. - № 9-10. - С. 583-587.

[128]. Рахимов, Х. Ш. Оптимальные условия процесса хлорирующего обжига механоактивированных сульфидносурьмяных концентратов хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов // Вестник Таджикского технического университета. – Душанбе. – 2022. - № 1 (57). – С. 49-55.

[129]. Рациональный метод переработки сульфидно-сурьмяных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // II Международная научная конференция «Инновационное развитие науки». – Душанбе, НАНТ, Центр инновационных технологий, 2022. - С. 46-49.

[130]. Mechanical Activation of Antimony Sulfide Concentrates Combined with Pyrometallurgical Chlorination / H. Sh. Rakhimov, C. G. Anderson, A. B. Badalov [et al.] // J. Miner. Sci. Materials. – 2023. - № 4. – P. 107135.

[131]. Рахимов, Х. Ш. Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, А. Б. Бадалов // Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы металлургической промышленности», посвященная провозглашению четвертой общенациональной Цели - индустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия». – Душанбе, 2021. – С. 122-126.

[132]. Рахимов, Х. Ш. Способ переработки сульфидно-сурьмяных концентратов методом механической активации. Оптимальные режимы механоактивации сульфидно-сурьмяных концентратов обеспечивающие оптимальное вскрытие концентрата / Х. Ш. Рахимов // V Международное книжное издание «Лучший молодой учёный-2022». - Нур-Султан, Казахстан, 2022. – С. 12-17.

[133]. Рахимов, Х. Ш. Кинетика процесса окислительно-хлорирующего обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, А. Б. Бадалов // Международная научно-практическая конференция «Использование природных ресурсов, экология и устойчивое развитие» в рамках Международного десятилетия действий “Во-

да для устойчивого развития 2018-2028 годы”. – Бустон, Таджикистан, 2022. – С. 125-128.

[134]. Окислительный обжиг сурьмяно-ртутных таллийсодержащих концентратов / М. Н. Абдусалямова, С. А. Гадоев, Х. Б. Кабгов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. - Т. 52. - № 7. - С. 563-567.

[135]. Рахимов, Х. Ш. Особенности процесса хлорирования механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, А. Б. Бадалов // Международной научно-практической конференции, посвященной 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ “ Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан”. – Душанбе, Таджикистан, 2021. – С. 35-38.

[136]. Dahlstedt, A. Thermodynamics of salt roasting of sulphide ores / A. Dahlstedt, S. Seerharaman, K. I. Jacob // Scandinavian Journal of Metallurgy. – 1992. – P. 242-245.

[137]. Pankratz, L B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides / L B. Pankratz // US Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 672, Washington DC, 1982.

[138]. Pankratz, L. B. Thermodynamic Data for Mineral Technology / L. B. Pankratz, J. M. Stuve, N. A. Gokcen // US Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 677, Washington DC, 1984.

[139]. Wicks, C. E. Thermodynamic Properties of 65 elements - their oxides, halides, carbides and nitrides / C. E. Wicks, F. E. Block // US Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 605, Washington DC, 1963.

[140]. Steinmetz, E., Roth, H. // J. Less-Common. Metals. – 1968. - № 16. – P. 295-342.

[141]. Free access to Factsage thermochemical software and Fact compound databases / Fact Web Programs / Fact Sage 2.8. - URL: http://www.crct.polymtl.ca/factweb.php (дата обращения 15.07.2022).

[142]. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

[143]. Рахимов, Х. Ш. Термодинамические характеристики процесса обжига механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, С. Б. Мирзажанова, Б. А. Бадалов / Композиционные материалы. - Узбекский научно-технический и производственный журнал. – 2023. - № 1. - С 61-65.

[144]. Эффективная технология переработки сульфидно-сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом / Х. Ш. Рахимов, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов, З. А. Разыков // Горный вестник Узбекистана. – 2023. - № 1. - С. 49-51.

[145]. Рахимов, Х. Ш. Разработка технологических процессов производства металлической сурьмы из сульфидного сурьмяного концентрата / Х. Ш. Рахимов // Вестник ТТУ. – Душанбе. – 2023. - № 1 (57). – С. 49-55.

[146]. Переработка золотосодержащего сурьмяно-сульфидного механоактивированного концентрата / Х. Ш. Рахимов, Б. Б. Эшов, А. А. Кодиров, А. Б. Бадалов / Горный журнал. Известия высших учебных заведений. – Екатеринбург. - 2023. - № 2. – С. 43-51.

[147]. Development of technological processes for the production of metal antimony from antimony sulphide concentrate / Kh. Sh. Rakhimov, A. A. Kadirov, B. B. Eshov [et al.] // International scientific and practical conference "Research and application of low-carbon metallurgy and the search for new production methods using green energy". - Central South University, Changsha, China, 2023. – P. 176-181.

[148]. Обоснованность эффективности гидрометаллургической переработки сурьмасодержащих огарков / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов [и др.] // Горный вестник Узбекистана. – 2023. - № 2. - С. 55-57.

[149]. Rakhimov, Kh.Sh. Mechanical Activation of Antimony Sulfide Concentrates Combined with Pyrometallurgical Chlorination / H. Sh. Rakhimov, C.G. Anderson, A. B. Badalov [et al.] // J. Miner. Sci. Materials – 2023. - № 4. – P. 107135.

[150]. Тугов, Н. И., Цыганов, Г. А. // Узбекский химический журнал. – 1963. - № 2. - С. 17-21.

[151]. Технология прямой переработки сурьмяных огарков с целью получения пигментов на основе сурьмы / П. М. Соложенкин, С. В. Усова, Т. Н. Акназарова, Р. Р. Фазылова // Цветные металлы. – 1994. - № 1. - С. 23-26.

[152]. Соложенкин, П. М. Способы переработки сурьмяно-мышьяковых руд и концентратов / П. М. Соложенкин // Цветные металлы. – 1997. - № 7. - С. 27-33.

[153]. Solozhenkin, P. M. The technology of direct processing of antimony calcines for obtaining of antimony pigments / P. M. Solozhenkin // Proceedings of the XIX IMPC, 1995.

[154]. Solozhenkin, P. M. The technology of direct processing of antimony-bearing materials for obtaining of antimony compounds / P. M. Solozhenkin, V. P. Nebera, I. G. Abdulmanov // Proceedings of the XXIMPC, 4, Aachen 1997.

[155]. Латимер, В. И. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. И. Латимер. - М., ИЛ, 1954. - 228 с.

[156]. Разработка гидрометаллургического способа переработки сурьмяных огарков / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов [и др.] // Международная конференция «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых». – М., ГМИТ, 2023. - С. 38-40.

[157]. Малый патент RU №2004120465/02. Способ переработки ртутно-сурьмяных концентратов / В. А. Чантурия, П. М. Соложенкин [и др.]. 06.07.2004. - 4 с.

[158]. Извлечение сурьмы из сульфидно-щелочных растворов с применением мембранного электролиза / Р. С. Воинков, С. А. Краюхин, К. Л. Тимофеев [и др.] // Международная научная конференция «Современные технологии производства цветных металлов». – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2022. - С. 131-136.

[159]. Левин, А. И. Теоретическая электрохимия / И. А. Левин. - М.: Металлургиздат, 1972. - 542 с.

[160]. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. - М.: Высшая школа, 1969. - 511 с.

[161]. Шейнин, А. В. Совершенствование технологии получения сурьмы электролизом / А. В. Шейнин, О. М. Данилович. - М.-Л.: Гипроникель, 1959. – 42 с.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

[1-А]. Кадиров, А. А. Особенности способов получения сурьмы / А. А. Кадиров, Х. Ш. Рахимов, Ш. И. Мирзоев, Б. Бадалов // Теоретический и научно-практический журнал «Кишоварз» (Земледелец) Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур. - 2020. - №3 (88). – С. 167-172.

[2-А]. Кадиров, А. А. Механическая активация сульфидно-сурьмяных концентратов / А. А. Кадиров, Х. Ш. Рахимов, А. Б. Бадалов // Доклады НАНТ. - 2021. - № 7-8. - С. 460-465.

[3-А]. Рахимов, Х. Ш. Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидных концентратов сурьмы хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кодиров, А. Б. Бадалов // Доклады НАНТ. - 2021. - № 9-10. - С. 583-587.

[4-А]. Рахимов, Х. Ш. Оптимальные условия процесса хлорирующего обжига механоактивированных сульфидносурьмяных концентратов хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов / Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2022. - № 1 (57). – С. 49-55.

[5-А]. Рахимов, Х. Ш. Термодинамические характеристики процесса обжига механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, С. Б. Мирзажанова, Б. А. Бадалов // Композиционные материалы. - 2023. - № 1. – С. 61-65.

[6-А]. Рахимов, Х. Ш. Эффективная технология переработки сульфидно-сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом / Х. Ш. Рахимов, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов, З. А. Разыков // Горный вестник Узбекистана. - 2023. - № 1. - С. 49-51.

[7-А]. Рахимов, Х. Ш. Переработка золотосодержащего сурьмяно-сульфидного механоактивированного концентрата / Х. Ш. Рахимов, Б. Б. Эшов, А. А. Кадиров А. Б. Бадалов // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. - Екатеринбург. - 2023. - № 2. - С. 43-51.

[8-А]. Рахимов, Х.Ш. Перспективы производства сурьмы из Таджикистана. / Х. Ш. Рахимов, М. Н. Бахтиёр, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. - Москва. - 2023. - № 3. - С. 77-80.

[9-А]. Рахимов, Х. Ш. Обоснованность эффективности гидрометаллургической переработки сурьма содержащих огарков / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов, З. А. Разыков // Горный вестник Узбекистана. - 2023. - № 2. - С. 55-57.

[10-А]. Рахимов, Х. Ш. Разработка технологических процессов производства металлической сурьмы из сульфидного сурьмяного концентрата / Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2023. - № 2 (62). – С. 72-80.

[11-А]. Rakhimov, Kh.Sh. Mechanical Activation of Antimony Sulfide Concentrates Combined with Pyrometallurgical Chlorination / H. Sh. Rakhimov, C.G. Anderson, A. B. Badalov [et al.] // J. Miner. Sci. Materials – 2023. - № 4. – P. 107135.

Публикации в материалах международных конференций:

[12-А]. Кадиров, А. А. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем лантаниды - сурьма / А. А. Кадиров, Х. Ш. Рахимов, А. Б. Бадалов, Тсюан Тсзингжи // ГНУ «Центр исследований инновационных технологий» при НАНТ. – Душанбе, 2020. - С. 50.

[13-А]. Рахимов, Х. Ш. Анализ стратегических программ и перспектив производства сурьмы в Республике Таджикистан / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // Промышленный форум «Устойчивые шаги для промышленного развития». – Бустон, 2021. - С. 63-65.

[14-А]. Рахимов, Х. Ш. Особенности процесса хлорирования механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А.

Кадиров, А. Б. Бадалов // Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан. – Душанбе, 2021. - С. 35-39.

[15-А]. Рахимов, Х. Ш. Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // «Современные проблемы металлургической промышленности», посвященной провозглашению четвертой общенациональной цели - индустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия». – Душанбе, 2021. - С. 122-126.

[16-А]. Рахимов, Х. Ш. Дистилляционный обжиг сурьмяного рудного сырья и промпродуктов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // «Состояние и перспективы развития горно-металлургической промышленности Таджикистана». – Бустон, 2022. - С. 66-69.

[17-А]. Рахимов, Х. Ш. Традиционные технологические схемы переработки сурьмяного рудного сырья Джижикрутского месторождения / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // Там же. - С. 69-72.

[18-А]. Рахимов, Х. Ш. Способ переработки сульфидно-сурьмяных концентратов методом механической активации. Оптимальные режимы механоактивации сульфидно-сурьмяных концентратов обеспечивающие оптимальное вскрытие концентрата / Х. Ш. Рахимов // V Международное книжное издание “Лучший молодой учёный - 2022”. – Астана, 2022. - С. 12-17.

[19-А]. Рахимов, Х. Ш. Кинетика процесса окислительно-хлорирующего обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // «Использование природных ресурсов, экология и устойчивое развитие» в рамках Международного десятилетия действий “Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы”. – Бустон, 2022. - С. 125-128.

[20-А]. Рахимов, Х. Ш. Рациональный метод переработки сульфидно-сурьмяных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Ба-

далов // «Инновационное развитие науки». – Душанбе, НАНТ, Центр инновационных технологий, 2022. - С. 46-49.

[21-А]. Рахимзода, К. Б. Эффективная технология переработки сульфидных золотосодержащих сурьмяных концентратов ОАО "ТАЛКО-ГОЛД" (Таджикистан), с использованием отечественной импортозамещающей технологии / К. Б. Рахимзода, Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // "Перспективные научные исследования и их роль в построении инновационной модели". – Омск, Международный институт перспективных исследований им. М.В. Ломоносова, 2023. - С. 12-18.

[22-А]. Рахимов, Х. Ш. Разработка гидрометаллургического способа переработки сурьмяных огарков / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов, З. А. Разыков // «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых». – Бустон, 2023. - С. 38-40.

[23-А]. Рахимов, Х. Ш. Стратегия сурьмы и ее использование в современной технологии / Х. Ш. Рахимов // «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых». – Бустон. 2023. - С. 48-50.

[24-А]. Рахимов, Х. Ш. Технологические тенденции, новые приложения и металлургические стратегии извлечения сурьмы из антимонита / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // «Новые достижения в области естественных наук и информации» Российско-Таджикского (Славянского) университета. – Душанбе, 2023. - С. 143-146.

[25-А]. Рахимов, Х. Ш. Прогноз развития рынки сурьмы Таджикистан до 2025 г. / Х. Ш. Рахимов, М. Н. Бахтиёр, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // «Электрические сети: Надежность, Безопасность, Энергосбережение и Экономические аспекты». – Казань, КГЭУ, 2023. - С. 207-212.

[26-А]. Рахимов, Х. Ш. Рациональный метод переработки сульфидно-сурьмяных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // «Новые достижения в области естественных наук и информатика». - Душанбе, Российско-Таджикский (Славянский) университет, 2023. - С. 115-117.

[27-А]. Рахимов, Х. Ш. Термодинамическое обоснование процесса обжига сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция / Х. Ш. Рахимов, С. Б. Мирзажанова, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты». – Душанбе, 2023. - С. 68-72.

[28-А]. Рахимов, Х. Ш. Электрохимический способ получения сурьмы из сульфата сурьмы / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // «Развитие новых направлений в химии и химической технологии”, посвящ. академику Х. Сафиеву. – Душанбе, ТНУ, 2023. - С. 163-165.

[29-А]. Рахимов, Х. Ш. Термодинамический анализ процесса хлорерующего обжига сурьмяного концентрата хлоридом кальция / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // Там же. - С. 105-108.

[30-А]. Rakhimov, Kh. Sh. Development of technological processes for the production of metal antimony from antimony sulphide concentrate / Kh. Sh Rakhimov, A. A. Kadirov, A. B. Badalov, Z. A Razykov // «Research and application of low-carbon metallurgy and the search for new production methods using green energy». - Central South University, Changsha, China, 2023. - P. 176-181.

[31-А]. Rakhimov, Kh. Sh. Thermodynamic characteristics of the ricing process of mechanoactivated antimony sulphide concentrate with sodium chloride / Kh. Sh. Rakhimov, S. B. Mirzazhanova, A. A. Kadirov, B. B. Eshov, A. B. Badalov // The Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering». - Uzbekistan Japan Innovation Centerof Youth, Tashkent, 2023. - P. 47-48.

Публикации в материалах республиканских научно-практических конференций:

[32-А]. Рахимов, Х. Ш. Флотационное обогащение сурьмяно-ртутных сульфидных руд «Анзобская фабрика» / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // «Интеграция геометрографических, точных и технических дисциплин в процессе подготовки инженеров”. – Бустон, 2023. - С. 152-155.

[33-А]. Рахимов, Х. Ш. Изучение кинетики процесса. Графико-эмпирическое выявление оптимальных режимов и условий процесса хлорирующего обжига сульфида сурьмы / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // «Организация технологических перевозок грузов в открытых горных месторождениях Республики Таджикистан». – Бустон, 2022. - С. 59-63.

[34-А]. Кадиров А. К. Установка режима процесса электролиза сурьмы из сульфата сурьмы / А. К. Кадиров, А. А. Кадиров, Х. Ш. Рахимов, Б. Б. Эшов, А. Б. Бадалов // Эффективная металлургическая переработка, экология и устойчивое развитие». – Бустон, 2023. - С. 3-5.

Патенты и изобретения по теме диссертации:

[35-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1109. Способ переработки сульфидных концентратов / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // Опубл. 19.05.2021 г. - 6 с.

[36-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1206. Способ переработки механоактивированных сульфидных сурьмяных концентратов хлорирующим обжигом / Х. Ш. Рахимов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов // Опубл. 12.09.2021 г. - 8 с.

[37-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1423. Способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмяных концентратов / Х. Ш. Рахимов, Б. Б. Эшов, А. А. Кадиров, А. Б. Бадалов, К. Б. Рахимзода // Опубл. 15.09.2023 г. - 8 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент на изобретение №2101500: «Способ переработки сульфидных сурьмяных концентратов»

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

НАХУСТПАТЕНТ

№ TJ 1192

БА ИХТИРОИ

Тарзи коркарди консентратҳои сулфидӣ

Дорандаи нахустпатент Раҳимов Ҳаётқул Шифокулович, Кадиров Абдурашид Абдурахимович, Бадалов Абдулхайр

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Раҳимов Ҳаётқул Шифокулович, Кадиров Абдурашид Абдурахимович, Бадалов Абдулхайр

Аввалияти ихтироъ 19.01.2021

Таърихи рӯзи пешниходи ариза 19.01.2021

Аризаи № 2101500

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон 12 октябри с. 2021 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 19 январи с.2021 то 19 январи с.2031

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

Патент на изобретение №2101522: «Способ переработки механоактивированных сульфидных сурьмяных концентратов хлорирующим обжигом»

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

НАХУСТПАТЕНТ

№ TJ 1206

БА ИХТИРОИ

Тарзи коркарди консентрати сулфидии сурмадори фаъолгардидаи механикӣ

Дорандаи нахустпатент Рахимов Х.Ш., Кадиров А.А., Бадалов А.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Рахимов Х.Ш., Кадиров А.А., Бадалов А.

Аввалияти ихтироъ 26.03.2021

Таърихи рӯзи пешниходи ариза 26.03.2021

Аризаи № 2101522

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон 12 ноябри с. 2021 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 26 марти с.2021 то 26 марти с.2031

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

Патент на изобретение № 2301804: «Способ переработки сульфидных золото-содержащих сурьмяных концентратов»

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

НАХУСТПАТЕНТ

№ TJ 1423

БА ИХТИРОИ

Тарзи коркарди консентрати сулфидии сурмаю тиллодор

Дорандаи нахустпатент Раҳимов Ҳ.Ш., Эшов Б.Б., Қадиров А.А., Бадалов А., Раҳимзода К.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Раҳимов Ҳ.Ш., Эшов Б.Б., Қадиров А.А., Бадалов А., Раҳимзода К.

Аввалияти ихтироъ 24.02.2023

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 24.02.2023

Аризаи № 2301804

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои

Ҷумҳурии Тоҷикистон 15 сентябри с. 2023 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 24 феврали с. 2023 то 24 феврали с. 2033

ДИРЕКТОР М. Исмоилзода

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт о намерении внедрения в Таджикско-Американское общество с ограниченной ответственностью «СП Анзоб»

«УТВЕРЖДАЮ»
Управляющий директор
ТА ООО "СП «Анзоб»
Дмитриев А.И.
«28» 06 2021г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор Горно-
металлургического института
Таджикистана к.т.н. доцент
Бахдаев М.Н.
«28» 06 2021г.

АКТ О НАМЕРЕНИИ ВНЕДРЕНИЯ

способа переработки предварительно механически активированного сульфидно - сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом хлоридом натрия

Настоящим актом подтверждается намерение о внедрении результатов совместной научно-исследовательской работы сотрудников Горно-металлургического Института Таджикистана[1] и Таджикского Технического Университета имени академика М.С. Осими[2] Рахимова Х.Ш.[1], Кадирова А.А.[1] и Бадалов А.Б.[2] на тему: «Механическая активация и хлорирующий обжиг сульфидно - сурьмяных концентратов».

Разработан более эффективный и рациональный технологический способ переработки предварительно механически активированного сульфидно - сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом хлоридом натрия. В лабораторных условиях определены оптимальные условия механической активации сульфидно - сурьмяного концентрата и проведения хлорирующего обжига концентрата хлоридом натрия.

Разработанный способ переработки сульфидно - сурьмяного концентрата способствует максимальному удалению серы на начальных стадиях, понизит температуру процесса обжига, сократит количество промежуточных окислительно - восстановительных процессов, переведет почти половину сурьмы из сульфидной формы в водорастворимую хлоридную, а оставшиеся часть в оксидную, которая технологически перерабатывается. Достигается значительное сокращение потери сурьмы в отвалы по сравнению с существующими способами.

Способ механической активации сульфидно - сурьмяного концентрата защищён положительным решением ГУ «Национальный Центр патентов и изобретений Республики Таджикистан от 19.05.21 №225/01.2. Подано заявка на малый патент РТ по технологии хлорирующего обжига

предварительно механически активированного сульфидно - сурьмяного концентрата хлоридом натрия.

Акт о намерении внедрения необходим для подготовки защиты кандидатской диссертации соискателя Рахимова Хаёткула Шифокуловича на тему «Хлорирующий обжиг сульфидных сурьмяных концентратов и их предварительное механо-активация».

Начальник испытательной
лаборатории СП «Анзоб»
_____Шарипова А.
«18»_____06.____2021г.

Ответственный
исполнитель заведующий
лаборатория
металлургии ГМИТ
_____Рахимова Х.Ш.
«18»_____06_____2021

Акт о намерении внедрения в ГУП «Таджредмет».

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора по науке, экологии и новым технологиям ГУП «Таджредмет»

_____М.К.Хочиён

«16» июня 2021г.

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Горно-металлургического института Таджикистана к.и.н., доцент

_____Бахтиёр М.Н.

«16» 06 2021г.

АКТ О НАМЕРЕНИИ ВНЕДРЕНИЯ

способа переработки предварительно механически активированного сульфидно - сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом хлоридом натрия

Настоящим актом подтверждается намерение о внедрении результатов совместной научно-исследовательской работы сотрудников Горно-металлургического Института Таджикистана[1] и Таджикского Технического Университета имени академика М.С. Осими[2] Кадирова А.А.[1], Рахимова Х.Ш.[1] и Бадалов А.Б.[2] на тему: «Механическая активация и хлорирующий обжиг сульфидно - сурьмяных концентратов».

Разработан более эффективный и рациональный технологический способ переработки предварительно механически активированного сульфидно - сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом хлоридом натрия. В лабораторных условиях определены оптимальные условия механической активации сульфидно - сурьмяного концентрата и проведения хлорирующего обжига концентрата хлоридом натрия.

Разработанный способ переработки сульфидно - сурьмяного концентрата способствует максимальному удалению серы на начальных стадиях, понизит температуру процесса обжига, сократит количество промежуточных окислительно - восстановительных процессов, переведет почти половину сурьмы из сульфидной формы в водорастворимую хлоридную, а оставшиеся часть в оксидную, которая технологически перерабатывается. Достигается значительное сокращение потери сурьмы в отвалы по сравнению с существующими способами.

Способ механической активации сульфидно - сурьмяного концентрата защищён положительным решением ГУ «Национальный Центр патентов и изобретений Республики Таджикистан от 19.05.21 №225/01.2. Подано заявка на малый патент РТ по технологии хлорирующего обжига

предварительно механически активированного сульфидно - сурьмяного концентрата хлоридом натрия.

Акт о намерении внедрения необходим для подготовки защиты кандидатской диссертации соискателя Рахимова Хаёткула Шифокуловича на тему «Хлорирующий обжиг сульфидных сурьмяных концентратов и их предварительное механо-активация».

Директор Центрально
научно исследовательской
лаборатории ГУП
«Таджредмет»
_____ Асоев М.
«18» 06 2021г.

Ответственный
исполнитель заведующий
кафедрой
металлургии ГМИТ
_____ Кадирова А.А.
«16» 06 2021

Акт о намерении внедрения в ГУП «Таджредмет»

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ГУП «Таджредмет»
М.Азими
«20» 12 2023г.

УТВЕРЖДАЮ
Ректор Горно-металлургического института Таджикистана профессор
Бахтиор М.Н.
«__» ____ 2023г.

АКТ О НАМЕРЕНИИ ВНЕДРЕНИЯ

Способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов

Настоящим актом подтверждается намерение о внедрении результатов совместной научно-исследовательской работы сотрудников Горно-металлургического Института Таджикистана, Государственное научное учреждение «Центр Исследования инновационных технологий» национальная академия наук Таджикистана и Таджикского Технического Университета имени академика М.С. Осими Рахимзода К.Б., Рахимова Х.Ш., Кадирова А.А., Эшов Б.Б., Бадалов А.Б., и на тему: «Способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов».

Разработан более эффективный и рациональный технологический способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов. В лабораторных условиях определены оптимальными условиями проведения процесса обжига сульфидно-сурьмяного концентрата, содержащего золота, позволяющие достичь максимальной степени извлечения сурьмы. Золото не реагирует с хлоридом натрия и полностью освобождается от сульфидных соединений. Сурьма с сульфидными соединениями полностью переходит в хлориднуюю форму.

Разработанный способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов способствует максимальному удалению серы на начальных стадиях, понизит температуру процесса обжига, сократит количество промежуточных окислительное - восстановительных процессов, переведет почти половину сурьмы из сульфидной формы в водорастворимую хлориднуюю, а оставшиеся часть в оксидную, которая технологически перерабатывается. Длостигается высокое извлечение основного продукта в виде нужного соединения, которые легко перерабатывается при дальнейшим производственом процессе выщилачивания;

Добавка хлорирующего реагента позволяет повысить извлечение золота при последующем цианировании огарка от 75 до 95—98% по сравнению с обычным окислительным обжигом.

Минимизации экологического ущерба достигается улетучиванием хлоридов, которые легко удаляются и затем конденсируются. Хлориды, присутствующие в конденсированном состоянии, можно выщелачивать, чтобы отделить их от пустой породы. Вся сера в руде превращается в Na_2SO_4 и таким образом, исключаются дорогостоящие операции по очистке газа.

Способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов защищён положительным решением ГУ «Национальный Центр патентов и изобретений Республики Таджикистан от 24.02.23г. №2301804 подано заявка на малый патент Республики Таджикистан по технологии Пперработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов

Акт о намерении внедрения необходим для подготовки к олимпиаде Рахимзода Кухзода на тему «**Способ переработки золота из сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов».**

Акт приняли:

Начальник лаборатория
ГУП «*Таджедмет*»
_____ Очилов Х.
«27» 12 2023г.

Ответственный
исполнитель
Старший преподаватель,
соискатель факультета
металлургии ГМИТ
_____ Рахимов Х.Ш.
«20» 12 2023

Руководитель:

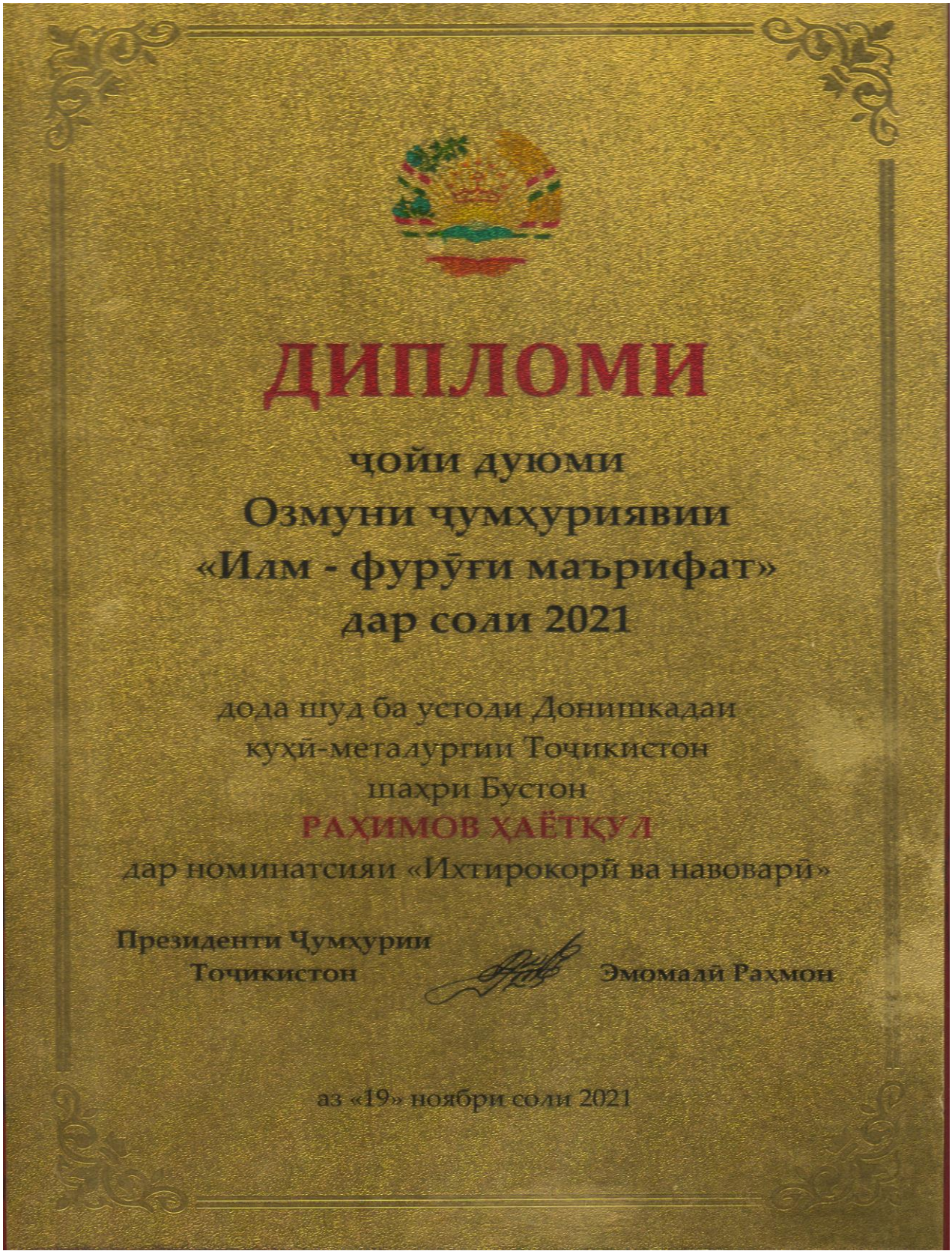
Зав.кафедрой металлургии Горно-металлургического
института Таджикистана к.т.н.
_____Кадиров А.А.

Исполнители:

_____Рахимзода К.Б.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Диплом II места республиканского конкурса «Илм-фуруги маърифат» в 2021 году в номинации «Изобретения и инновации»



ДИПЛОМИ

ҷойи дуюми
Озмуни ҷумҳуриявии
«Илм - фурӯғи маърифат»
дар соли 2021

дода шуд ба устоди Донишкадаи
кӯҳӣ-металургии Тоҷикистон
шаҳри Бустон
РАҲИМОВ ҲАЁТҚУЛ
дар номинатсияи «Ихтирокорӣ ва навоварӣ»

Президенти Ҷумҳурии
Тоҷикистон Эмомалӣ Раҳмон

аз «19» ноябри соли 2021

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Диплом II места «Лучший изобретатель Таджикистана» за 2021-2022 гг.

МУАССИСАИ ДАВЛАТИИ
МАРКАЗИ МИЛЛИИ ПАТЕНТУ ИТТИЛООТИ
ВАЗОРАТИ РУШДИ ИҚТИСОД ВА САВДОИ
ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ДИПЛОМИ
дарачаи II

Раҳимов
Ҳаётқул Шифоқулович

Дар асоси хулосаи Комиссияи озмуни
«Ихтироъкори беҳтарини Тоҷикистон
дар солҳои 2021-2022» ва тибки фармони
Директори МД ММПИ таҳти № 17 - ФА
аз 2 июни соли 2023 сарфароз
гардонида мешавад.

Директор Исмоилзода М.Ҳ.

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Диплом 1 степени за занятие первое место в Республиканском конкурсе «Молодые исследователи и изобретатели»

ВАЗОРАТИ МАОРИФ ВА ИЛМИ
ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ДИПЛОМИ

ДАРАҶАИ I

РАҲИМОВ ҲАЁТҚУЛ ШИФОҚУЛОВИЧ

барои ишғоли **ҷойи якум** дар Озмуни ҷумҳуриявии «Муҳаққиқ ва ихтироъкори ҷавон» миёни донишҷӯён, магистрантон, докторантон аз рӯи ихтисос (PhD) ва унвонҷӯёни муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ ва илмии Ҷумҳурии Тоҷикистон барои дартовардҳо дар бахши фанҳои табиатшиносӣ бахшида ба Рӯзи илми тоҷик сарфароз гардонида шуд.

Вазир Раҳим Саидзода

«24» аперли соли 2024

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Диплом участника в международной научно-практической конференции «Исследование и применение низко углеродной металлургии и поиск новых методов производства с использованием зеленой энергетики», Центральный Южный университет, Чанша, Китай, 2023 г.

特邀报告证书

Invited Report Certificate

2023年国际产学研用合作会议·低碳冶金与绿色发展

2023 International Conference on the Cooperation and Integration of Industry, Education, Research and Application of Low Carbon Metallurgy and Green Development

湖南·长沙

Changsha, Hunan

H.Sh. Rakhimov

Mining-metallurgical Institute of Tajikistan

报告题目

Report Title

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЫ ИЗ СУЛЬФИДНОГО СУРЬМЯННОГО КОНЦЕНТРАТА

指导单位：中华人民共和国教育部
主办单位：教育部学校规划建设发展中心
承办单位：湖南省教育厅　中南大学
协办单位：中南大学冶金与环境学院
有色金属清洁增值冶金学科创新引智基地

Guidance: Ministry of Education of the People's Republic of China
Sponsor: School Planning and Construction Development Center of the Ministry of Education
Organizer: Hunan Provincial Department of Education, Central South University
Co-organizer: School of Metallurgy and Environment, Central South University
Innovation and Talent Introduction Base of Clean & Value-added Nonferrous Metals Metallurgy