

На правах рукописи

ГАДОЕВ Сафарали Айнидинович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТАЛЛИЙ - И
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУРЬМЯНО-РТУТНЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ ДЖИЖИКРУТСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАДЖИКИСТАНА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**



Душанбе – 2012

Работа выполнена в лаборатории «Геохимия и аналитическая химия» Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Научный руководитель: доктор химических наук, заслуженный деятель науки и техники Республики Таджикистан
Абдусалямова Махсуда Негматуллаевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, заслуженный работник Республики Таджикистан
Зинченко Зинаида Алексеевна

кандидат химических наук
Суяров Курбон Джураевич

Ведущая организация: Институт промышленности Министерства энергетики и промышленности Республики Таджикистан

Защита состоится «23» мая 2012г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «20» апреля 2012г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. По запасам сурьмы Таджикистан занимает пятое место в мире и второе среди стран СНГ. Мировые подтвержденные запасы сурьмы составляют 3.9 млн. т. Из них 62% приходится на КНР, на Россию - около 10%, на Таджикистан- 4%. Обеспеченность сурьмяной промышленности мира имеющимися запасами металла при современном уровне потребления сурьмы – порядка 30-35 лет. Многие сурьмяные и ртутные месторождения богаты редкими, рассеянными и драгоценными металлами. Одним из таких месторождений является Джижикрутское сурьмяно-ртутное таллий- и золотосодержащее месторождение. При этом в переработку в ближайшей перспективе будут вовлекаться золотосодержащие руды Нижнего горизонта сурьмяно-ртутного месторождения Джижикрут, в котором содержание попутных элементов значительно возрастает.

Поэтому проблема комплексности использования сурьмосодержащего сырья является **актуальной**.

Целью работы является изучение физико-химических основ переработки таллий- и золотосодержащих сурьмяно-ртутных концентратов месторождения Джижикрут Республики Таджикистан.

Поставленная цель исследований была решена:

- изучением физико-химических основ экологичного отделения ртути вакуумной возгонкой, разработкой технологии отделения ртути, определением поведения сурьмы, редких и драгоценных металлов при этом процессе;

- исследованием физико-химических основ вакуумной пироселекцией огарка после отделения ртути, с целью получения относительно чистых монометаллических фракций и получения остатка, в котором концентрируется основное количество золота, при минимальном содержании сурьмы, проведением цианирования остатка с целью получения золота;

- проведением кинетического изучения процесса окисления огарка после вакуумной дистилляции, с целью получения оксидов сурьмы, разработкой технологии окисления сурьмы в печи кипящего слоя;

- рассмотрением поведения таллия при переработке таллийсодержащих концентратов, выпускающихся в настоящее время на ГОКе «Анзоб» в различных газовых средах, при получении металлической сурьмы.

Диссертационная работа выполнена в рамках Стратегии Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015г. и проекта МНТЦ (проект Т-1598): «Теоретически-экспериментальное изучение экологически чистого разделения сурьмы и ртути с извлечением золота при комплексном освоении трудноперерабатываемых руд»

Научная новизна работы. Установлены оптимальные условия вакуумной пироселекции сульфидов при переработке золотосодержащих сурьмяно-ртутных концентратов. Разработаны технологические схемы переработки золотосодержащих концентратов, впервые полученных в Институте химии АН Республики Таджикистан и таллийсодержащих концентратов, которые в настоящее время выпускает ГОК «Анзоб». Проведено кинетическое исследование процесса окисления сульфидного огарка сурьмы после вакуумной дистилляции ртути и дана технологическая схема переработки огарка с целью получения оксидов сурьмы.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанные технологии переработки золотосодержащих и таллийсодержащих сурьмяно-ртутных концентратов месторождения Джижикрут Таджикистана, могут являться основой технологии для металлургического завода. Полученные данные по зависимости извлечения ртути от температуры, вакуума, продолжительности процесса, вакуумной пироселекции сульфидов с целью получения монометаллических фракций, также могут быть использованы при переработке других ртутных и сурьмяных руд и концентратов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты вакуумной возгонки ртути из золотосодержащих сурьмяно-ртутных концентратов;
- вакуумная пироселекция сульфидного огарка с целью получения нового золотосодержащего сырья и извлечения из него золота;
- кинетическое исследование процесса окисления огарка, технология получения оксидов сурьмы из огарка;
- поведение таллийсодержащих сурьмяно-ртутных концентратов при обжиге в различных газовых средах.

Апробация работы. Основные результаты работы и ее отдельные положения доложены на Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2007г.); Международной конференции по кристаллохимии металлических систем (Львов, 2007, 2010 гг.); Республиканской научно-практической конференции «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством» (Душанбе, 2008г.); Республиканской научно-практической конференции «Прогрессивные методы производства» (Душанбе, 2009г.); Республиканской научно-теоретической конференции «VI Нумановские чтения» (Душанбе, 2009г.); 9-ой Азиатской конференции термодинамических свойств (Пекин, Китай, 2010г.); Международной научно - практической конференции «Перспективы развития науки и

образования в XXI веке» (Душанбе, 2010г.); Республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию член-корр. АН Республики Таджикистан Аминджанова А.А. (Душанбе, 2011г.); Международной конференции «Стимулирование потенциала общества, науки и неправительственных организаций к сохранению биоразнообразия и охраны окружающей среды» (Душанбе, 2011г.); VI Московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2011г.); «19-ой Европейской конференции по термодинамике» (Салоники, Греция, 2011г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи, 17 тезисов докладов, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации, получены 2 малых патента Республики Таджикистан.

Вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных и их обобщении, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и литературы, включающей 110 наименований, изложена на 94 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 27 рисунками и 24 таблицами.

Основное содержание работы

Во введении изложены актуальность данной работы, ее цель и научная новизна, практическая значимость, раскрыта структура диссертации.

В первой главе приведены основные технологические схемы, использующиеся в мировой практике для переработки сурьмяно-ртутного сырья, имеющиеся в литературе данные по физико-химическим свойствам металлической ртути, сурьмы и их соединений и на их основе намечены направления собственных исследований.

Во второй главе приводится описание аппаратуры и методик, используемых в диссертации.

В третьей главе исследовано влияние газовой среды на поведение основных компонентов при обжиге таллийсодержащих сурьмяно-ртутных концентратов.

В четвертой главе представлены данные по вакуумной возгонке ртути из золотосодержащих сурьмяно-ртутных концентратов.

Даны физико-химические основы процесса вакуумной пироселекции сульфидов из огарка с целью получения монометрических фракций сульфидов, отделения сурьмы и мышьяка и концентрации золота и серебра в остатке. Приведены данные по химическому и минералогическому

составу остатка, цианированию остатка с целью извлечения золота и серебра. Приведена технологическая схема переработки золотосодержащих сурьмяно-ртутных концентратов, полученных в лаборатории обогащения руд Института химии им. В.И. Никита АН Республики Таджикистан из руд Джижикрутского месторождения - Нижние горизонты.

В пятой главе изложена кинетика процесса окисления огарка после отгонки ртути. Приведена технологическая схема окисления огарка после отгонки ртути в печи кипящего слоя.

1. Исследование влияния газовой среды на обжиг сурьмяно-ртутного таллийсодержащего концентрата Джижикрутского месторождения

Исследования проводили на концентратах, которые выпускает в настоящее время ГОК «Анзоб». Состав используемого концентрата: сурьма- 40%, ртуть- 1.02%, таллий- 0.0136%. Обжиг проводили в нейтральной, окислительной и восстановительной средах.

1.1. Обжиг в нейтральной среде

Обжиг проводился в токе очищенного азота, пропускаемого со скоростью 6 л/час, время опыта 2 часа. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость степени возгонки сурьмы, ртути и таллия от температуры в нейтральной среде

№ п/п	Температура, °С	% возгонки		
		Сурьма	Ртуть	Таллий
1.	250	0	12.12	0
2.	500	3.3	97.2	21.3
3.	750	62	100	51.16

1.2. Обжиг в окислительной среде

Обжиг в окислительной среде проводили в токе воздуха, пропускаемого со скоростью 6 л/час и 36 л/час. Данные по летучести приведены в таблицах 2, 3. По данным таблиц можно заключить, что в процессе окислительного обжига сурьмяно-ртутного концентрата при полной отгонке ртути (500-550°С) происходит возгонка таллия на 50-60%.

Таблица 2

Зависимость степени возгонки сурьмы, ртути и таллия от температуры в окислительной среде при скорости воздуха 36 л/час

№ п/п	Температура, °С	% возгонки		
		Сурьма	Ртуть	Таллий
1.	200	0	31.7	18.2
2.	260	0	39.7	28.27
3.	360	3	62.6	49.19
4.	500	8	100	62.6
5.	615	15.1	100	85.7
6.	725	25	100	100

Таблица 3

Зависимость степени возгонки сурьмы, ртути и таллия от температуры в окислительной среде при скорости воздуха 6 л/час

№ п/п	Температура, °С	% возгонки		
		Сурьма	Ртуть	Таллий
1.	230	0	10	0
2.	370	5	49.8	26.0
3.	500	11	97.2	50
4.	550	14.5	100	74.8
5.	675	20	100	100
6.	800	31.5	100	100

1.3. Обжиг в восстановительной среде

Третья серия опытов проводилась в восстановительной среде. В качестве восстановителя брали местный каменный уголь в токе азота. Количество восстановителя- 20% от веса концентрата. Скорость пропускания азота 6 л/час, время- 2 часа. Данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость степени возгонки сурьмы, ртути и таллия от температуры в токе азота с применением твердого восстановителя

№ п/п	Температура, °С	% возгонки		
		Сурьма	Ртуть	Таллий
7.	345	2	89.9	12.5
8.	500	6	100	25.6
9.	590	8.5	100	58.22
10.	750	15	100	82.22
11.	815	19.5	100	100

Как видно из данных таблиц, ртуть полностью испаряется при 450-550°C во всех газовых средах. Наилучшее отделение ртути при минимальных потерях сурьмы и максимальной концентрации таллия в огарке – это обжиг в восстановительной среде.

Огарок, полученный при обжиге концентрата в восстановительной среде при 500°C, подвергался осадительно-восстановительной плавке. Для плавки во всех опытах бралась одинаковая навеска, а количество железа в шихте и продолжительность плавки менялись. Состав шихты, продолжительность опыта и продукты, полученные в результате плавки, приведены в табл. 5. Плавку проводили при температуре 1200°C. Распределение таллия в продуктах плавки следующее: 60-70% переходит в штейн, 10-20% в металл, 6-7% в шлак. Штейн является оборотным материалом, поэтому разработана технология извлечения таллия и сурьмы из штейна хлоридно-окислительным обжигом в печи кипящего слоя.

На рис. 1 приведена технологическая схема переработки джизжикрутских сурьмяно-ртутных таллийсодержащих концентратов.

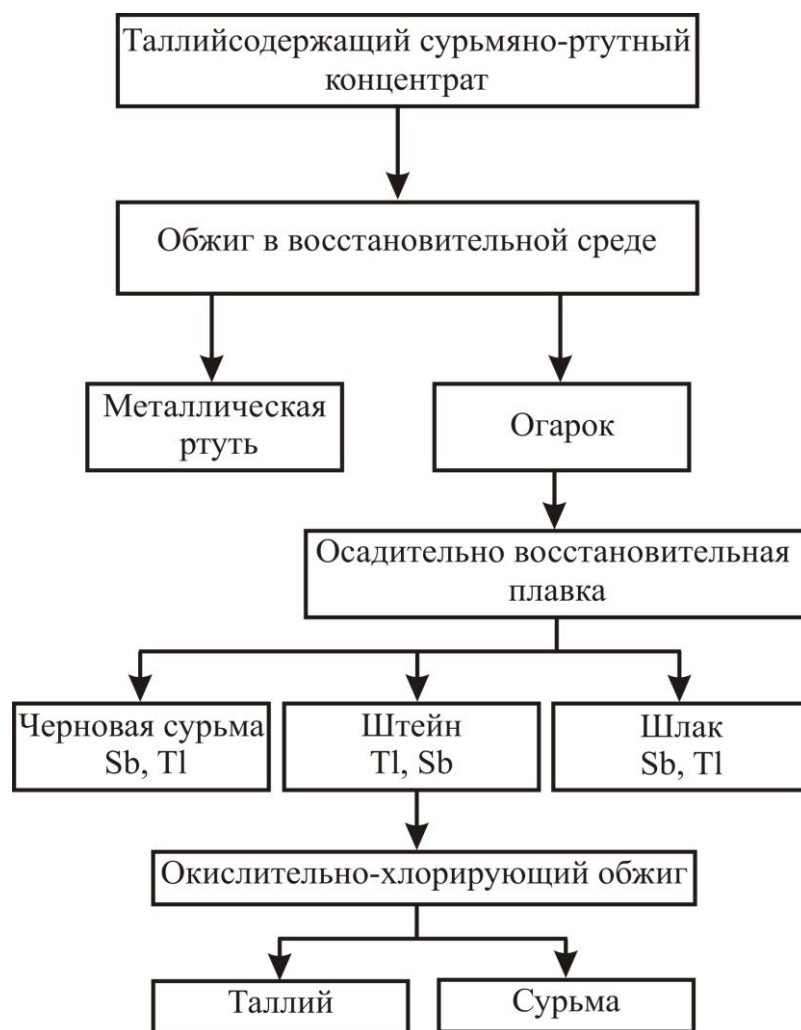


Рис. 1. Технологическая схема переработки джизжикрутских сурьмяно-ртутных таллийсодержащих концентратов.

Таблица 5

Распределение сурьмы и таллия при осадительно-восстановительной плавке

№	Загружено				Продолжи- тельность, час	Получено					
	Состав шихты, г					Элемен ты	Шлак в %	Штейн в %	Металл		% улетучивания (по разности)
	Огарок, г	Железо, г	Сульфат натрия, г	Уголь, г					выход в %	содерж. в %	
1.	20	6.27	6.1	1.2	3	Таллий Сурьма	19.86 25.9	12.89 31.3	8.94 4.27	- 99.02	58.31 1.1
2.	20	10	6.1	1.2	3	Таллий Сурьма Железо	- 6.47 20.86	69.6 30.4 47.86	9.1 55.27 -	- 98.9 1.04	21.3 7.86 -
3.	20	15	6.1	1.2	3	Таллий Сурьма	12.1 6.3	42.3 16.9	27.5 73	- 36.5	18.1 3.8
4.	20	11	6.1	1.2	3	Таллий Сурьма Железо	8.1 3.87 11.34	70.9 11.5 54.0	15.1 82.9 -	- 76.9 23	5.9 1.73 -
5.	20	10	6.1	1.2	4	Таллий Сурьма	7.8 6.21	68.3 18.74	9.1 67.5	- 97.2	14.2 7.55
6.	20	10	6.1	1.2	5	Таллий Сурьма	- 11.2	- 39.5	- 31	- 97.6	- 18.1

2. Физико-химические основы вакуумной дистилляции сурьмяно-ртутных золотосодержащих концентратов Джижикрутского месторождения - Нижние горизонты

Химический и минералогический состав концентратов

Концентраты впервые получены в лаборатории обогащения руд Института химии АН Республики Таджикистан в рамках проекта МНТЦ (Т-1598).

Содержание сурьмы в концентрате- 52.5%, ртути- 4.1%, золота- 6 г/т, 259.6 г/т таллия.

Рентгенофазовый анализ концентрата показал, что основная часть сурьмы представлена минералом антимонитом (Sb_2S_3), а ртуть в виде киновари (HgS) рис. 2.

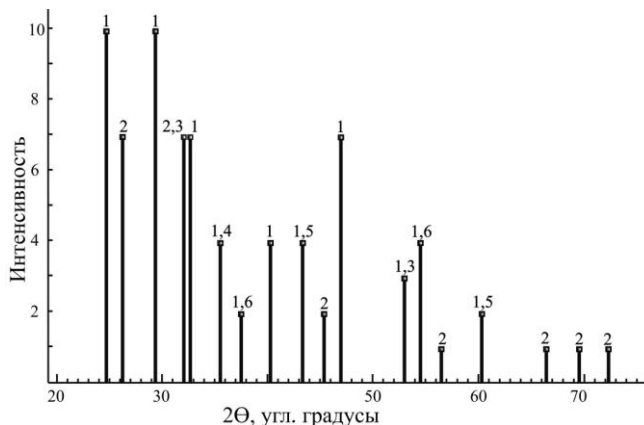


Рис. 2. Штрихдиаграмма исходного концентрата.

1- Антимонит Sb_2S_3 ; 2- Киноварь HgS ;
3- Арсенопирит $FeAsS$; 4- Доломит $CaMg(CO_3)_2$; 5- Анортит $Ca\{Al_2Si_2O_5\}$;
6- Таллиевый натролит $(Tl, Na)\{Al_2Si_3O_{10}\} \cdot 2H_2O$.

Вакуумная дистилляция ртути из сурьмяно-ртутного концентрата

Главными минералами руды нижних горизонтов Джижикрутского месторождения являются антимонит, киноварь, марказит, пирит, кварц, доломит.

Ртуть из концентратов получают, в основном, пирометаллургическим путем. Пирометаллургический способ получения ртути сводится к двум приемам: дистилляционному обжигу ртутного концентрата и последующей конденсации ртутных паров и печных газов.

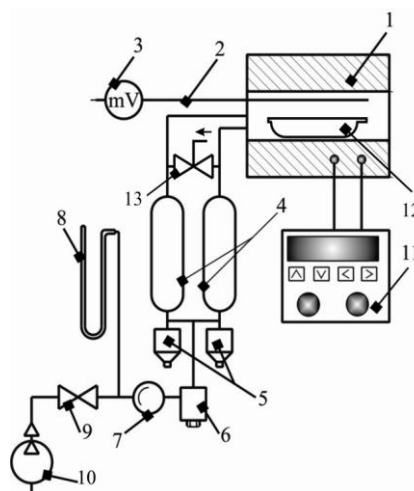
Несмотря на простоту процесса, этот способ является опасным как для обслуживающего персонала, так и для окружающей среды.

В связи с этим был разработан метод для отделения сурьмы и ртути вакуумно-термической отгонкой ртути. Этот метод основан на различии давления насыщенного пара ртути, киновари и антимонита.

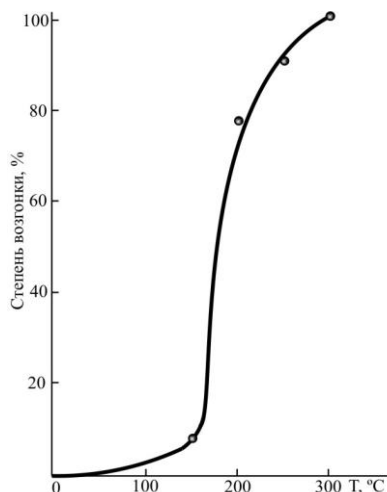
Было проведено исследование возгонки ртути в виде металла с целью установления зависимости вакуумной возгонки от температуры, продолжительности процесса, остаточного давления и толщины слоя концентрата.

Для этого была собрана установка, представленная на рис. 3.

Рис. 3. Схема установки для дистилляции ртути из концентрата:
 1- трубчатая печь; 2- термопара;
 3- милливольтметр;
 4- расширительные камеры;
 5- коллекторы; 6- фильтр;
 7- манометр стрелочный;
 8- ртутный манометр; 9- кран запорный;
 10- вакуумный насос;
 11- регулятор температуры;
 12- лодочка; 13- игольчатый напускной кран.



2.1. Исследование влияния температуры на процесс вакуумной возгонки ртути



Дистилляцию проводили при давлении $0.79 \cdot 10^{-4}$ Па, время- 0.5 часа. Полученные данные приведены на рис. 4 и табл. 6.

Рис. 4. Зависимость возгонки ртути от температуры.

Таблица 6

Содержание ртути, сурьмы, таллия и мышьяка в огарке после возгонки ртути в зависимости от температуры

№ п/п	Температура, °C	Ртуть, %	Сурьма, %	Таллий, %	Мышьяк, %
1.	150	3.81	52.11	0.012	0.25
2.	200	0.89	53.83	0.011	0.2
3.	250	0.42	56.71	0.010	0.2
4.	300	-	58.7	0.011	0.2
5.	350	-	63.5	0.011	0.24

Как видно из рис. 4 и табл. 6, ртуть при 300°C практически полностью испаряется, а сурьма остается в огарке.

2.2. Исследование зависимости возгонки ртути от продолжительности процесса

Зависимость возгонки ртути от времени изучали при температуре 300°C.

Полученные данные приведены на рис. 5 и табл. 7.

При этом оказалось, что ртуть практически за 20-25 мин. отгоняется на 98-99%.

Рис. 5. Зависимость возгонки ртути от времени.

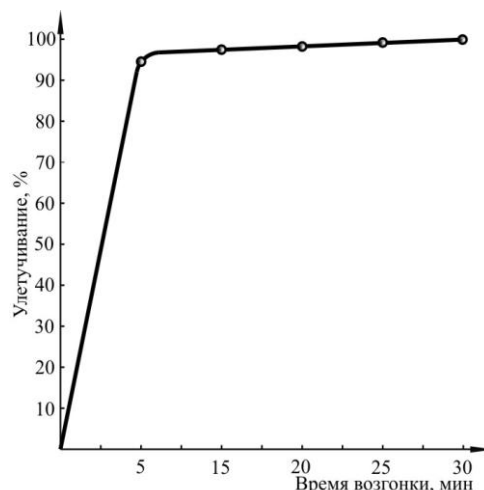
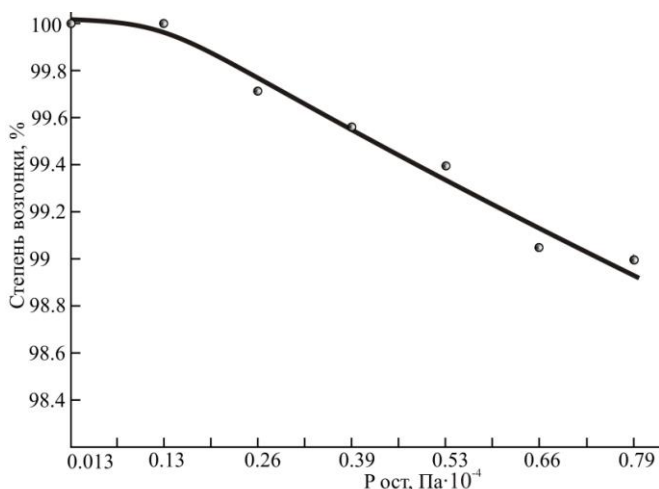


Таблица 7

Содержание ртути, сурьмы, таллия и мышьяка в огарке после возгонки ртути в зависимости от продолжительности

№ п/п	Время, мин	Ртуть, %	Сурьма, %	Таллий, %	Мышьяк, %
1.	5	0.205	57.9	0.011	0.28
2.	10	0.083	58.1	0.10	0.22
3.	20	0.043	58	0.1	0.23
4.	25	-	58.2	0.1	0.22
5.	30	-	58.7	0.1	0.21

2.3. Исследование зависимости возгонки ртути от давления



Было изучено влияние остаточного давления на возгонку ртути. Оказалось, что остаточное давление оказывает значительное влияние. Данные приведены в табл. 8 и рис. 6.

Рис. 6. Зависимость возгонки ртути от остаточного давления.

Таблица 8

Содержание сурьмы, ртути, таллия и мышьяка в огарке после возгонки ртути в зависимости от остаточного давления

№ п/п	Давления, Па·10 ⁻⁴	Сурьма, %	Ртуть, %	Таллий, %	Мышьяк, %
1.	0.013	50.52	-	0.011	0.21
2.	0.13	50.54	-	0.011	0.21
3.	0.26	54.2	0.012	0.01	0.2
4.	0.39	56.19	0.020	0.010	0.22
5.	0.53	56.27	0.024	0.011	0.23
6.	0.66	56.66	0.04	0.011	0.22
7.	0.79	59.44	0.041	0.011	0.28

Была исследована зависимость возгонки ртути от крупности зерен и толщины слоя. Полученные данные свидетельствуют о том, что испарение ртути мало зависит от этих характеристик в области толщины слоя от 2 до 15 мм.

Огарок после отгонки ртути анализировали химическим, термическим и рентгенофазовым методами анализа. На рис. 7 приведена штрихдиаграмма, а на рис. 8 термограмма нагрева огарка.

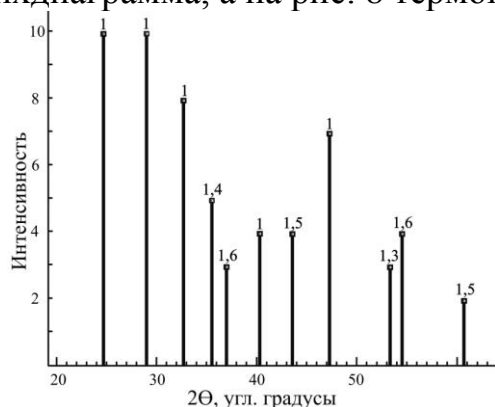


Рис. 7. Штрихдиаграмма огарка, полученного при 300°C.

1- Антимонит Sb_2S_3 ; 3- Аурипигмент As_2S_3 ; 4- Доломит $CaMg(CO_3)_2$; 5- Анортит $Ca\{Al_2Si_2O_5\}$; 6- Таллиевый натролит $(Tl, Na)\{Al_2Si_3O_{10}\} \cdot 2H_2O$.

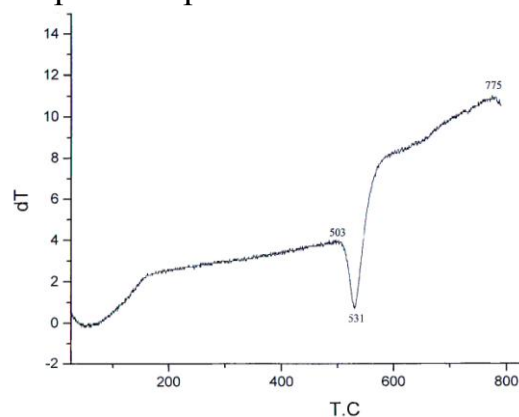


Рис. 8. Термограмма огарка после отгонки ртути.

Как видно из рис. 7, после вакуумной возгонки ртути на штрихдиаграмме отсутствуют линии киновари. Термический анализ обнаружил пик при 531°C, который соответствует температуре плавления минерала антимонит (температура плавления Sb_2S_3 -540°C).

Полученный огарок содержит 58.7% сурьмы, 0.011% таллия, 0.22% мышьяка, 5.8 г/т золота.

3. Пироселекция огарка после предварительной отгонки ртути

В рудах нижних горизонтов Джижикрутского месторождения золото и серебро находятся в самородной форме. Антимонит и киноварь не являются носителями драгоценных металлов. Основная часть золота связана с нерудной составляющей, поэтому основное золото уходит в хвосты обогащения. Пирит, арсенопирит содержат большое содержание золота и серебра, но содержание этих минералов низкое (среднее 0.2%). Несмотря на то, что основное золото уходит в хвосты, содержание золота в концентрате высокое- 6 г/т, и необходимо разработать технологию извлечения золота из концентрата. Ранее было показано, что после отделения ртути вакуумной дистилляцией, основное количество золота остается в огарке. Содержание мышьяка незначительное (0.22%), но и это количество при цианировании мешает.

Золотомышьяковые и золотосурьмяные руды и концентраты относятся к сложному сырью, и переработка их существующими методами связана с технологическими трудностями и низким выходом.

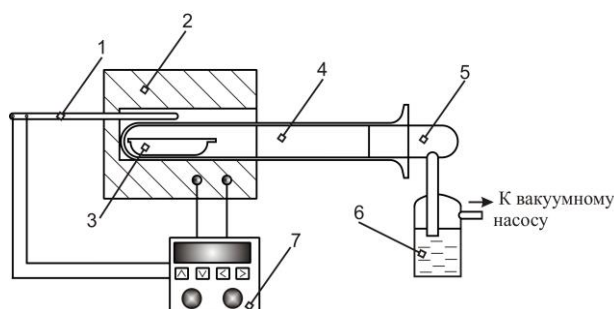
При плавке сурьмы золото распределяется между всеми продуктами плавки. При извлечении золота цианированием и выщелачиванием тиомочевинной необходимо полное удаление сурьмы.

В связи с этим была разработана принципиальная схема вакуумной отгонки сурьмы в виде антимонита и отдельно мышьяковистых соединений.

Была собрана установка по фракционной конденсации антимонита и мышьяковистых соединений путем вакуумной дистилляции (рис. 9).

Рис. 9. Установка для вакуумной селекции огарка:

- 1- термопара;
- 2- трубчатая печь;
- 3- лодочка с навеской;
- 4- труба кварцевая;
- 5- стеклянная пробка;
- 6- ловушка для отходящих газов;
- 7- регулятор температуры.



Для исследования дробной конденсации сульфидов из огарка был проведен ряд экспериментов. Цель экспериментов – максимальная возгонка сурьмы и мышьяка при полной концентрации золота в остатке. Опыты проводились с навеской 7 г.

Было изучено влияние температуры, продолжительности, остаточного давления на разделение сульфидов и концентрации золота в остатке.

Влияние температуры на степень возгонки летучих компонентов из огарка было изучено при остаточном давлении $0.013 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 1 часа.

При возгонке конденсат осаждался в виде двух колец разного цвета. В зоне более высокой температуры осаждались игольчатые кристаллы темносеребристого, почти черного цвета, напоминающие монокристаллы сульфида сурьмы, в более холодной части в конденсате оранжевого цвета осаждалась смесь сульфида мышьяка, серы и следы антимонита.

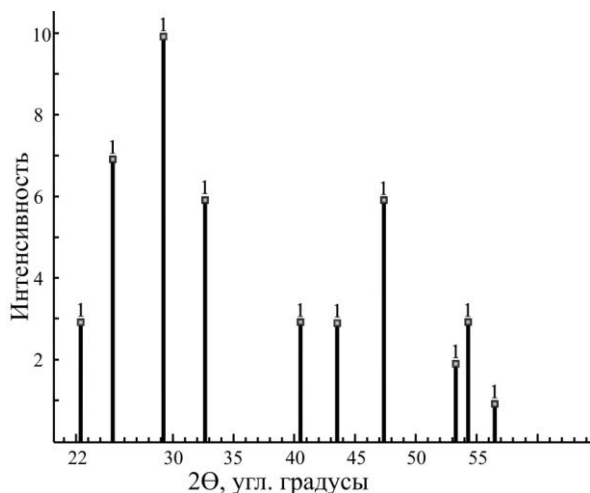


Рис. 10. Штрихдиаграмма конденсата, полученного при 700°C и возгонке 1 час.
1-Антимонит Sb_2S_3 .

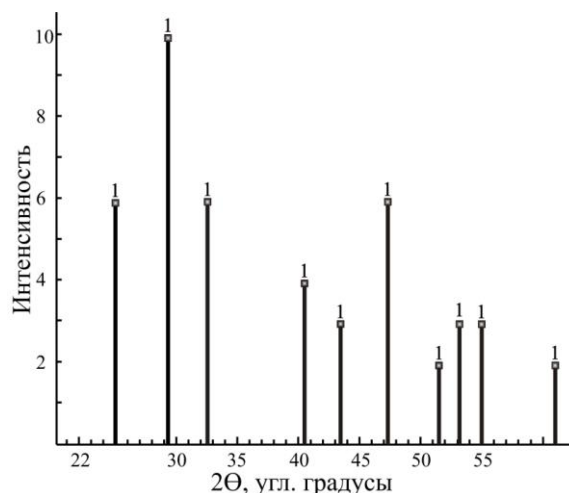


Рис. 11. Штрихдиаграмма черного конденсата, полученного при 900°C и возгонке 1 час.
1-Антимонит Sb_2S_3 .

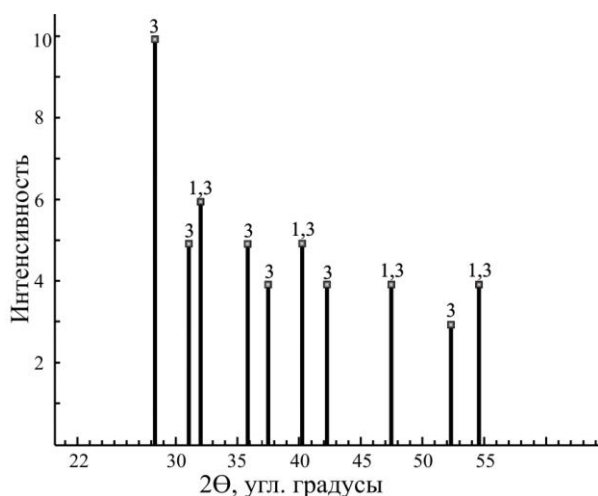


Рис. 12. Штрихдиаграмма оранжевого конденсата, полученного при 900°C и возгонке 1 час.
1-Антимонит Sb_2S_3 ; 3-Аурипигмент As_2S_3 .

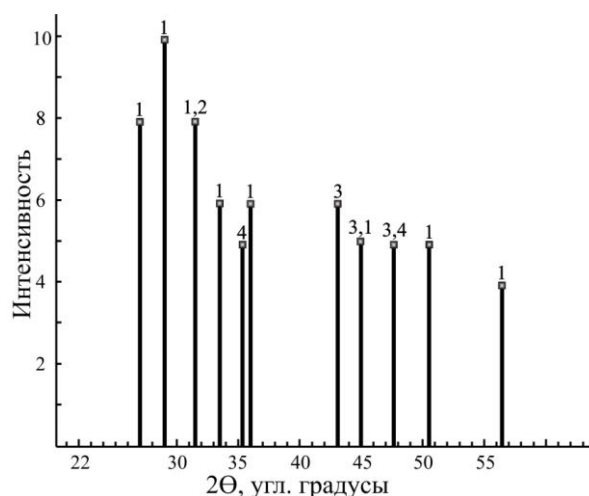


Рис. 13. Штрихдиаграмма остатка в лодочке, полученного при 900°C и возгонке 1 час.
1-Кварц SiO_2 ; 2-Доломит $CaMg(CO_3)_2$; 3-Корунд Al_2O_3 ; 4-Данбурит $(Ca\{B_2Si_2O_8\})$.

Содержание сурьмы в остатке снизилось с повышением температуры в пределах от 700 до 900°C с 14% до 2.63%.

Материальный баланс процесса приведен в табл. 9.

Таблица 9

Материальный баланс процесса возгонки золотосодержащего сурьмяного огарка

№	Наименование	Температура, °С	Вес, гр.	% от веса огарка	Сурьма			Сера		
					Содержание, %	Количество, гр.	% к общему количеству	Содержание, %	Количество, гр.	% к общему количеству
Загружено:										
1.	Огарок		7	100	65.97	4.6179	100	17.6	1.232	100
Получено:										
1.	Черный конденсат (антимонит)	700	5.4004	77.1486	78.69	4.2596	92.02	19.2	1.037	84.16
2.	Оранжевый конденсат		0.0855	1.2214	79.75	0.0682	1.4766	18.9	0.0162	1.3116
3.	Остаток в лодочке		0.9117	13.024	14.09	0.1284	2.7818	8.93	0.0814	6.608
			6.3972	91.494		4.4462	96.278		1.134	92.079
1.	Черный конденсат (антимонит)	800	5.108	72.971	80	4.0864	88.4984	19.2	0.9807	79.605
2.	Оранжевый конденсат		0.3204	4.577	80.2	0.257	5.5699	19.1	0.0623	5.06
3.	Остаток в лодочке		0.7597	10.8529	11.32	0.086	1.8623	19.2	0.07597	6.176
			6.1881	88.4009		4.4294	95.93		1.0506	84.665
1.	Черный конденсат (антимонит)	900	4.984	71.2	80.51	4.0126	86.894	20.8	1.037	84.145
2.	Оранжевый конденсат		0.422	6.029	75.13	0.317	6.8658	18.2	0.0768	6.234
3.	Остаток в лодочке		0.584	8.34	2.63	0.01536	0.3328	8.67	0.0506	4.1098
			5.99	85.569		4.345	94.0926		1.1644	94.4888

Рентгенофазовый и силикатный анализы остатка в лодочке при 900°C показали содержание в них в основном силикатов.

Таблица 10

Силикатный анализ остатка в лодочке

Остаток в лодочке	SiO ₂ ,	Al ₂ O ₃ ,	Fe ₂ O ₃	MgO,	CaO,	TiO ₂ ,	K ₂ O,	Na ₂ O,	S
	%	%	Общ.%	%	%	%	%	%	Общ.%
	33.66	6.66	7.54	13.7	28.38	0.35	0.50	0.45	5.26

Распределение Au, Ag в остатке в зависимости от температуры представлено в табл. 11. Содержание Au и Ag в остатке определяли атомно-абсорбционным методом.

Таблица 11

Зависимость содержания золота и серебра в остатке от температуры
возгонки

Температура, °С	700	800	900
Золота, г/т	5.76	11.15	30.8
Серебро, г/т	660	1040	1020

Анализ остатка после отгонки при 900°C пробирным методом, показал наличие в остатке 62 г/т золота и 1264 г/т серебра.

С целью извлечения золота из остатка последний был подвергнут цианированию. Цианирование исходного остатка в данной серии опытов вели 24 часа. В раствор цианирования из остатка извлекается только 29.1% золота, что, вероятно, объясняется негативным влиянием сульфидов сурьмы, находящихся в остатке.

С целью окисления сульфида сурьмы остаток был подвержен обжигу в токе воздуха при температуре 650°C в течение 2-х часов, после чего было проведено цианирование.

Как видно из табл. 12, на данном этапе исследования извлечение золота из остатка составляет 63.3%.

Таблица 12

Результаты цианирования остатка в лодочке

Время, час	Навеска, гр.	Объем раствора NaCN, мл.	Измеренная конц. NaCN, мг/л	pH	Расчитанная конц. Au, мг/л	Извлечение Au	
						г/т	%
Начало	7.0	21	5000	10.6	-	-	-
4			2100	11.6	5.20	15.3	49.7
8			4160	10.4	5.25	15.4	50.0
24			3300	10.8	6.06	17.8	57.8
32			4100	10.8	6.25	18.3	59.4
48			1600	10.6	6.60	19.5	63.3

На рис. 14 приведена технологическая схема переработки джизикрутских сурьяно-ртутных золотосодержащих концентратов.

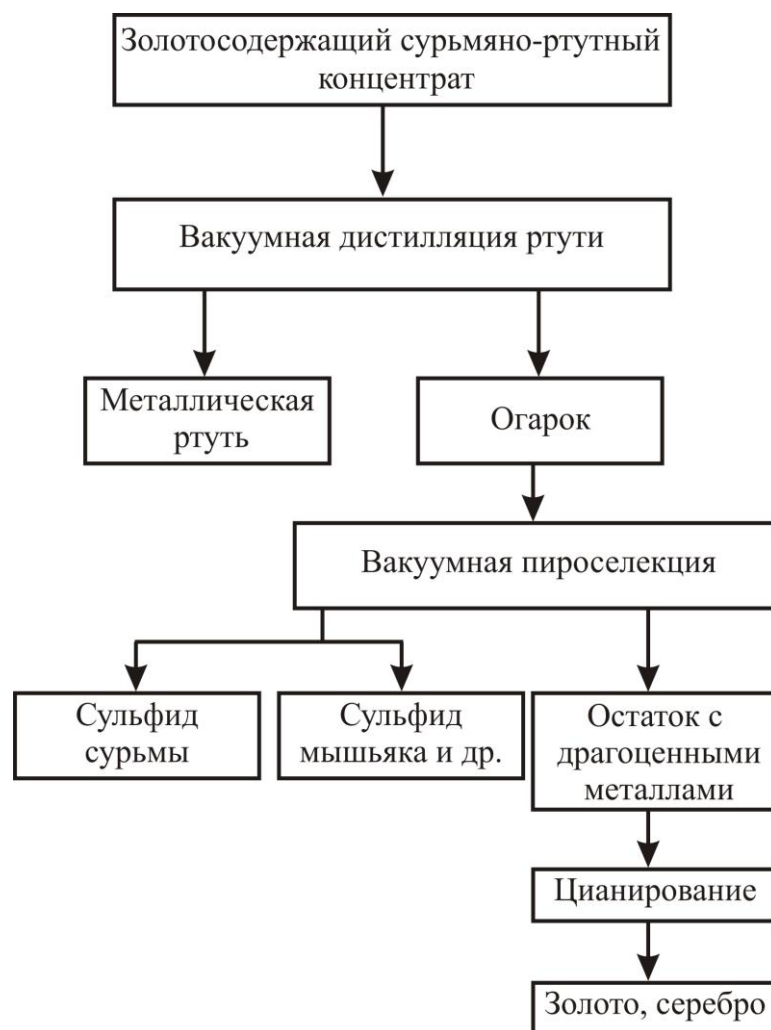


Рис. 14. Технологическая схема переработки джизикрутских сурьяно-ртутных золотосодержащих концентратов.

4. Кинетическое исследование процесса окисления огарка после вакуумной дистилляции ртути. Окислительный обжиг огарка в печи кипящего слоя

Кинетику окисления огарка проводили термогравиметрическим методом, основанном на непрерывном взвешивании образцов. Метод позволяет определить кинетические параметры окисления.

Порошки огарка до и после окисления подвергали рентгенофазовому анализу. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α -излучение, Ni-фильтр, область углов 2θ от 5 до 90°) при комнатной температуре и атмосферном давлении.

ИК- спектры окисленного огарка были сняты на ИК- спектрометре UR-20 в диапазоне 400-4000см⁻¹.

Процесс окисления проводили при 573, 673, 773 К.

На рис. 15 приведены кривые окисления огарка, которые имеют параболический вид. С увеличением температуры скорость окисления растет, но окисление идет интенсивно в начальный период.

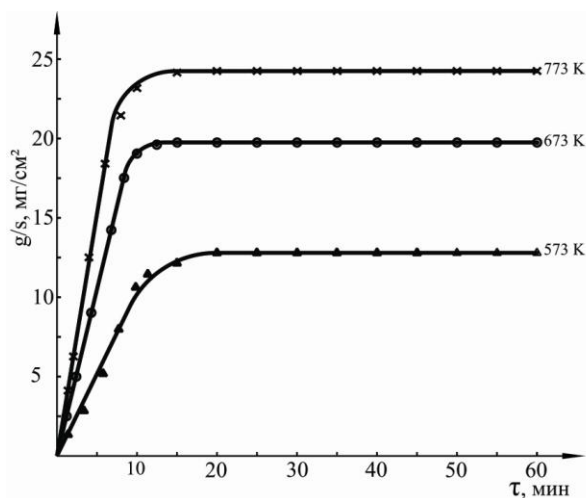


Рис. 15. Кинетические кривые окисления огарка.

По кинетическим кривым, построенным по изменению массы образца от времени, была рассчитана скорость окисления при каждой температуре. По прямой зависимости $\lg K - 1/T$ была рассчитана кажущаяся энергия активации.

Полученные данные приведены в табл. 13.

Таблица 13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления огарка

Состав	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущая энергия активации, кДж/моль
Огарок (Sb_2S_3)	573	3.33	170
	673	5.6	
	773	8.3	

Окисленный огарок подвергали рентгенофазовому и ИК спектральному анализам.

Рентгенофазовый анализ показал, что максимумы на дифрактограммах соответствуют справочным данным для оксидов сурьмы.

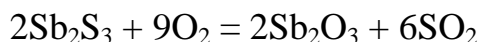
ИК-спектр окисленного образца имеет сильное поглощение при 750 см⁻¹, характерная для колебаний Sb-O в оксидах сурьмы.

4.1. Исследование окисления огарка в печи кипящего слоя

Технологические процессы в печах кипящего слоя чаще применяются для переработки окисленных руд и концентратов.

Окислением сульфида сурьмы занимались многие исследователи, но в данном вопросе нет какого-либо определенного мнения о механизме

этого процесса. Считается, что окисление антимонита начинается при температуре около 200°C и до 300°C протекает сравнительно медленно и зависит от величины зерна. Считают, что до 400°C окисление идет по реакции:



Но кроме этой реакции окисление сульфида сурьмы может идти с образованием тетраоксида Sb_2O_4 , причем окисление до тетраоксида идет после окисления всего сульфида до триоксида. Наилучшими условиями протекания реакции:



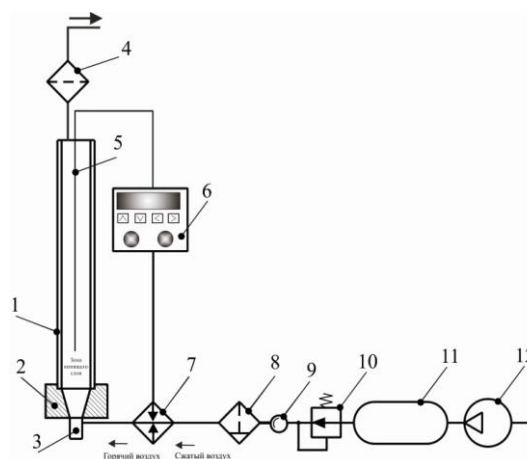
являются температуры 400-500°C и избыток воздуха.

Нами изучался процесс окисления полученных огарков после отгонки ртути в печи кипящего слоя.

Для окислительного обжига в кипящем слое была собрана установка (рис. 18).

Рис. 18. Схема установки кипящего слоя для переработки сурьмяно-ртутных концентратов:

- 1- ёмкость для обжига в кипящем слое;
- 2- конус; 3- выгрузочное отверстие;
- 4- фильтр; 5- термопара; 6- регулятор температуры;
- 7- воздухонагреватель;
- 8- маслоотделитель; 9- манометр;
- 10- регулятор давления; 11- ресивер;
- 12- компрессор.



В смонтированной установке обогрев был электрический и температура не превышала 450°C.

Огарок был гранулирован. Связующим веществом служил водный раствор конторского клея. Была исследована зависимость окисления от температуры, скорости воздуха и продолжительности. В табл. 14 приведены данные по окислительному обжигу при скорости воздуха 2.5 м/сек и температуре 300°C. При этом получают нелетучие оксиды Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , которые восстанавливаются до летучей Sb_2O_3 при температурах выше 1000°C. Обычно печи кипящего слоя обогреваются природным газом, создаются дополнительные процессы диссоциации и восстановления нелетучих оксидов оксидом углерода и водородом.

Таблица 14

Материальный баланс процесса окислительного обжига в кипящем слое

№	Режим обжига, °C/час	Масса огарка до и после обжига, гр	Содержание Sb до и после обжига, %	Количество Sb до и после обжига, гр	Улетучивание сурьмы, %	Содержание S до и после обжига, %	Количество S до после обжига, гр	Улетучивание серы, %
1.	350°C/1час	4.0023	65.97	2.6403	9.1	17.6	0.7	35.7
		3.4682	69.14	2.3979		13.2	0.45	
2.	400°C/1час	4.0075	65.97	2.6437	7.13	17.6	0.7	84.8
		3.513	69.89	2.4552		3.04	0.10	
3.	450°C/1час	4.0029	65.97	2.6407	13.8	17.6	0.7	92.7
		3.2737	69.49	2.2748		1.57	0.51	
4.	350°C/2час	4.0023	65.97	2.64	10.6	17.6	0.7	90.85
		3.4101	69.49	2.36		1.9	0.064	
5.	400°C/2час	4.0034	65.97	2.64	9.8	17.6	0.7	82.42
		3.4313	69.38	2.38		3.6	0.123	
6.	450°C/2час	4.0026	65.97	2.64	17.045	17.6	0.7	99.27
		3.115	70.42	2.19		1.64	0.051	

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние различных газовых сред на поведение сурьмы, ртути и таллия при обжиге таллийсодержащих сурьяно-ртутных концентратов, выпускающихся ГОКом «Анзоб». Установлено, что наилучшим, с точки зрения распределения таллия и сохранения сурьмы в огарке, является обжиг в восстановительной среде ($\approx 80\%$ ТI в огарке), с последующей осадительно-восстановительной плавкой, когда таллий распределяется по продуктам плавки с сохранением таллия на 70% в штейне.
2. Проведена вакуумная возгонка ртути из золотосодержащих сурьяно-ртутных концентратов, полученных из руды нижних горизонтов Джижикрутского месторождения. Показано, что при 300°C , вакууме $0.79 \cdot 10^{-4}$ Па и в течение 30 мин ртуть полностью возгоняется, а сурьма, драгоценные металлы и таллий остаются в огарке.
3. Физико-химическими методами определен химический и минералогический состав огарка после вакуумной дистилляции ртути.
4. Исследованы физико-химические основы вакуумной селекции огарка с целью получения отдельных фракций сульфидов и остатка, в котором концентрируется основное количество золота и серебра.
5. Физико-химическими методами исследован остаток после вакуумной селекции, проведено цианирование остатка и разработана технология извлечения драгоценных металлов из него.
6. Разработана принципиальная экологичная технологическая схема переработки золотосодержащих концентратов с получением металлической ртути, антимонита и золота.
7. Изучена кинетика окисления огарка после возгонки ртути, найдена кажущая энергия активации, которая составляет 170 кДж/моль.
8. Рассмотрена возможность получения оксидов сурьмы из огарка после вакуумной дистилляции ртути в печи кипящего слоя.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

*Статьи опубликованные в научных журналах, определенных ВАК
Министерства образования и науки Российской Федерации*

1. Абдусалямова М.Н., Гадоев С.А., Рахматов О.И., Соложенкин П.М. Окислительный обжиг сурьяно-ртутных таллийсодержащих концентратов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2009.- Т.52.- №7.- С.563-567.
2. Абдусалямова М.Н., Гадоев С.А., Кабгов Х.Б., Соложенкин П.М. Вакуумная дистилляция сурьяно-ртутных золотосодержащих концентратов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011.-Т.54.- №1.- С.74-79.

3. Абдусаллямова М.Н., Гадоев С.А., Эшов Б.Б., Соложенкин П.М. Исследование кинетики окисления огарка сурьмяно-ртутного концентрата // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011.- Т.54.- №2.- С.149-152.

Статьи, опубликованные в материалах конференций

4. Абдусаллямова М.Н., Гадоев С.А., Холиков Х.Х. Изучение распределения таллия при получении черновой сурьмы из сурьмяно-ртутных концентратов / Материалы Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин».- Чкаловск, 2007. – С.87.
5. Абдусаллямова М.Н., Гадоев С.А., Холиков Х.Х. Попутное извлечение таллия при переработке сурьмяно-ртутных концентратов / Материалы Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин».- Чкаловск, 2007. – С.88.
6. Abdusalyamova M.N., Gadoev S.A. Theoretic and experimental learning of ecological pure sharing of minerals mercury and antimony with extraction of gold at complex reclamation of intractable ores / Abstracts «X International conference on crystals chemistry of intermetallic compounds». -Lviv, 2007, – P.79.
7. Абдусаллямова М.Н., Гадоев С.А., Соложенкин П.М. Вакуумметрический способ переработки сурьмяно-ртутных руд и концентратов / Материалы республиканской научно-практической конференции «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством».- Душанбе, 2008 – С.266-268.
8. Гадоев С.А., Абдусаллямова М.Н., Рахматов О.И., Соложенкин П.М., Фатхуллаева М. Экологичные гидрометаллургические методы переработки золотосодержащих сурьмяно-ртутных концентратов / Материалы Республиканской научно-практической конференции, посвященной 35-летию кафедры «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты» (Прогрессивные методы производства).- Душанбе, 2009 – С.222-225.
9. Абдусаллямова М.Н., Гадоев С.А., Соложенкин П.М., Дрейзингер Д. Перспектива штабельного выщелачивания комплексных сурьмяных руд РТ / Материалы «VI Нумановских чтений».- Душанбе, 2009 – С.221.
10. Abdusalyamova M.N., Gadoev S.A., Solozhenkin P.M., Dreisinger D. Prospect of heaps leaching of complex antimony ores of republic of Tajikistan / Abstracts «Numanovskie chtenia».- Dushanbe, 2009 – P.219.
11. Abdusalyamova M.N., Gadoev S.A., Rachmatov O.I. Vacuum treatment of the Sb – Hg concentrates / Abstracts «XI international conference on crystals chemistry of intermetallic compounds». – Lviv, 2010 – P.67.
12. Abdusalyamova M.N., Gadoev S.A., Badalov A.B. Calculation of thermodynamic properties of some antimonides based on the basis their

- thermal heat / Abstracts «9th Asian Thermodynamical Properties Conference (ATPC 2010)», China National Convention Center (CNCC). – Beijing, 2010. – P. 78.
13. Гадоев С.А., Абдусалымова М.Н. Экспериментальное исследование теплоемкости антимонита Sb_2S_3 и расчет некоторых термодинамических свойств / Материалы международной научно - практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке».- Душанбе, 2010 – С.152-154.
 14. Гадоев С.А., Абдусалымова М.Н. Обжиг сурьмяно-ртутных таллийсодержащих концентратов в нейтральной среде / Материалы республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию член-кор. АН Республики Таджикистан Аминджанова А.А.- Душанбе, 2011 – С.148-149.
 15. Абдусалымова М.Н., Алиев К.А., Гадоев С.А., Шаропов Ф.С., Дрейзингер Д., Соложенкин П.М. Микроорганизмы, выделенные при выщелачивании сурьмяно-ртутных золотосодержащих руд и концентратов и изучение процесса биосорбции сурьмы и ртути / Материалы VI Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития».- Москва, 2011. – С.321.
 16. Abdusalyamova M.N., Aliev K.A., Gadoev S.A., Sharopov F.S., Dreisinger D., Sologhenkin P.M. Microorganisms selected at leaching antimony-mercury gold- bearing of ores and concentrates and study of process biosorption of antimony and mercury / Abstracts of Moscow International congress «Biotechnology: state of the art and prospects of development».- Moscow, 2011. – P.322.
 17. Гадоев С.А., Абдусалымова М.Н., Кабгов Х.Б. Разработка экологичной технологии переработки золотосодержащих сурьмяно-ртутных концентратов / Материалы международной конференции «Стимулирование потенциала общества, науки и неправительственных организаций к сохранению биоразнообразия и охраны окружающей среды».- Душанбе, 2011. – С.35.
 18. Abdusalyamova M.N., Gadoev S.A., Rakhmatov O.I. Investigation of kinetic of oxidation of auriferous antimony-mercurial concentrate / Abstracts «19th European conference of thermophysical properties». – Thessaloniki, Greece, 2011. – P.355.

Изобретения по теме диссертации

19. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 293. Способ кучного выщелачивания сурьмяных руд / Абдусалымова М.Н., Гадоев С.А., Соложенкин П.М., Рахматов О.И. / Приоритет изобретения от 03.02.2010г.
20. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 376. Способ вакуум-термической переработки ртутно-сурьмяных концентратов / Абдусалымова М.Н., Гадоев С.А., Рахматов О.И., Соложенкин П.М. / Приоритет изобретения от 02.09.2010г.

Разрешено к печати *18.04.2012* г.
Сдано в печать *20.04.2012* г.
Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.
Печать офсетная. Заказ №18. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ТТУ им. ак. М.С. Осими,
734042 г. Душанбе, пр. Раджабовых, 10