



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

- (21) 2101522
(22) 26.03.2021
(46) Бюл. 177, 2021
(71) Горно-металлургический институт Таджикистана (TJ)
(72)(73) Рахимов Х.Ш. (TJ); Кадиров А.А. (TJ); Бадалов А. (TJ)
(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МЕХАНО-АКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФИДНЫХ СУРЬМЯННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**
(56) 1.С. М. Мельников, А. А. Розловский, А. М. Шуклин, П. П. Байбородов, Н. А. Колбин, И. С. Кульбацкий, Ф. И. Пономарев, Б. И. Бердичевский, В. А. Шупиков, Н. В. Дронов, Н. В. Ищенко, А. Б. Ежков. Сурьма. «Металлургия», 1977, с. 181-196.
2. Патент РФ № 2493280, 2013г., C22B 3/12, А.С. Медведев., П.В. Александров., А.А. Кадиров.
3. Патент РФ № 2533294, 2013г., C22B 3/04, А.С. Медведев., П.В. Александров., И.В. Александрович., Т. В. Петрович.
4. Медведев А.С, Со Ту, Хамхаш А., Гостеева Н.В., Птицын А.М. "Вариант переработки сульфидного медного концентрата комбинированным методом", Цветные металлы, №1, 2010 г.
5. Богатырева Е. В. Развитие теории и практики эффективного применения механоактивации в технологии гидрометаллургического вскрытия кисло-

2

родосодержащего редкометалльного сырья: Дисс. ...д.т.н. - М., 2015, 331 с.
(57) Изобретение относится к технологии (пиро-) металлургии, в частности, и использовано для производства сурьмы как оптимальная технология производства такого переходного металла как сурьма из ее сульфидных концентратов.
Сущность технического решения заключается в том, что предварительно механо-активированных сульфидных сурьмяных концентратов перемещают с хлорида натрия при соотношении 4:1. Полученная смесь проводят обжиг при температуре 450-500°C в течение 120 минут, в результате сульфидные соединения металлов под воздействием активного хлора превращаются в хлоридов и оксохлоридов сурьмы. В присутствии достаточного количества хлора и по мере достижения термодинамически необходимого количества тепловой энергии сурьма переходит из высшей сульфидной формы, равномерно уступая электроны хлору и кислороду (если он существует) в хлоридную, оксидную и оксохлоридную форму. Процесс хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов проводится в разработанной установке для окислительно-хлорирующего обжига, с помощью, которой улавливается газообразные соединения сурьмы, образующиеся в процессе термической обработки.

Изобретение относится к технологии (пиро-) металлургии, в частности, и использовано для производства сурьмы как оптимальная технология производства такого переходного металла как сурьма из ее сульфидных концентратов.

Сурьма из сложных сульфидных соединений переходит в хлоридную растворимую форму, из которой легко выделяется.

Известен способ обжига сурьмяной руды, со смесью хлоридов натрия и магния [1]. При следующих технологических условиях содержания хлорида натрия 3% мас. и коксика в шихте 3%, который позволяет снизить температуру обжига до 750°C с извлечением сурьмы в возгоны 95,4%. Окислительно - восстановительный процесс высокотемпературный.

К недостаткам предложенного способа можно отнести:

- высокая температура обжига (750°C);
- использована небогатая руда с малым содержанием основного компонента (1,3% Sb) и высоким содержанием сопутствующих соединений, которые усложняют протеканию и эффективности процесса;

- в процессе использованы в качестве восстановителей газы CO, H₂ и кокс без учёта неоднородности состава шихты, разных парциальных давлений насыщения паров, разности кинетики и термодинамики процессов окисления и восстановления.

Известен способ переработки молибденитовых концентратов [2], хлорирующий обжиг молибденитовых концентратов. Образованную смесь из молибденитового концентрата и хлорида натрия в соотношении 1:2 обжигали при температуре 450°C в течение 1,5 часа и достигли полного удаления серы и перевели 99,8 % молибдена в раствор.

Известен способ переработки сульфидного никелевого сырья [3], способ включает шихтовку исходного сырья с хлоридами щелочных металлов (NaCl, KCl) и низкотемпературный обжиг при температуре 350-400°C в течение 1,5-2 ч. После обжига ведут выщелачивание огарка водой с переводом в раствор водорастворимых соединений меди и кобальта. В результате обжига не только медь и кобальт, но и никель переходят в водорастворимые сульфаты и хлориды.

Известен способ переработки сульфидных медных концентратов [4], включающий обжиг концентрата с NaCl при температурах 450-500°C, двухстадийное выщелачивание огарка серной кислотой и экстракцию-реэкстракцию меди с последующей электроэкстракцией, что позволяет достигать извлечения меди 95%.

Прототипом данного изобретения является способ дистилляционного обжига [1]. Задача обжига является выделение сурьмы из обжигаемого сырья в виде летучей трехоксида с улавливанием ее из печных газов, при последующем получении металла при восстановительной плавке возгонов. Получаемые огарки являются отвальным продуктом, поэтому при обжиге необходимо обеспечить возможно более полное извлечение сурьмы из сырья в возгоны.

В качестве недостатка прототипа можно указать:

- высокая температура процесса прототипа более 900 °C; иногда температуру процесса в зависимости от крупности исходного сырья поднимают до 1100-1200° С при таких температурах создаются условия для спекания шихты, что значительно осложняет проведение процесса, так как в трубчатых печах образуются настывы, а в печах кипящего слоя спекы;

- сурьма выделяется из обжигаемого сырья в виде летучего трехоксида с улавливанием ее из печных газов из расчета последующего получения металла при восстановительной плавке возгонов. Из огарков не возможно извлечь оксиды сурьмы, огарок является отвальным продуктом, поэтому при обжиге необходимо обеспечить, возможно, более полное извлечение сурьмы из сырья в возгоны. Возгоны затем плавят в восстановительной плавке с добавлением углерода при высоких температурах и выделением углекислого газа.

- процесс является многостадийным, энергоемким, трудозатратным.

Целью изобретения является разработка более рационального и оптимального способа извлечение сурьмы.

Сущность изобретения заключается в том, что при низкотемпературном хлорировании в присутствии натрий хлор достигаются следующие приемлемые результаты:

- достижение низкой температуры процесса обжига до 450-500 °C;

- сурьма извлекается от сульфурного соединения полностью выходит из сульфидной формы Sb_2S_3 переходит в хлоридную (водорастворимую) и оксидную форму;

- достигается высокое извлечение основного продукта в виде нужного соединения, которые легко перерабатывается при дальнейшим производственном процессе электролизе;

- минимизации экологического ущерба;

- применение дешевых местных минералов (NaCl) в процессе переработки сернисто-сурьмяных концентратов.

Принципиальная технологическая схема окислительно-хлорирующего обжига предварительно механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов приведена на Фиг. 1.

Сущность процесса заключается в том, что предварительно механо-активированных сульфидных сурьмяных концентратов перемешивают с хлорида натрия при соотношении 1:4. Полученная смесь проводят обжиг при температуре 450-500°C в течение 120 минут, в результате сульфидные соединения металлов под воздействием активного хлора превращаются в хлоридов и оксохлоридов сурьмы. В присутствии достаточного количества хлора и по мере достижения термодинамически необходимого количества тепловой энергии сурьма переходит из высшей сульфидной формы, равномерно уступая электроны хлору и кислороду (если он существует) в хлоридную, оксидную и оксохлоридную форму. Часть серы (серы) улетучивается в виде SO₂. Появляются оксихлориды, диоксихлориды, триоксихлориды, четырёхоксихлориды, оксидхлориды и другие соединения сурьмы. Температура испарения оксидов сурьмы от низших оксидов к высшим оксидам увеличивается (только у не имею

щих примесей оксидов). Обусловлено это тем, что по мере повышения количество замещенных хлор-аниона в соединениях величина температуры испарения хлорсодержащих соединений уменьшается и становится всё ниже, чем сернистые и оксидные соединения.

Методика экспериментов хлорирующего обжига предварительно механоактивированных сульфидных сурьмяных концентратов.

Для установления закономерностей хлорирующего обжига сульфидных сурьмяных концентратов процесс проводили в муфельной лабораторной печи (СНОЛ) ПЛ 5/12,5, позволяющая достичь температуру до 1400 С.

Методика эксперимента. Сульфидный сурьмяной концентрат перемещали с хлоридом натрия. Полученная смесь, равномерно распределённая в керамическую тарелку, помещается в муфельную печь. Процесс обжига полученной смеси поведено при следующих условиях:

- при разных температурах обжига образца (в интервале $T=300\div700^{\circ}\text{C}$ с варьированием температуры $\Delta T=50^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношения массы концентрата (m_1 , г) и хлорида натрия (m_2 , г), равное $m_1/m_2=4/1$ и одинаковой времени ($\tau=120$ мин.) выдержки (таблица 1);

-при одинаковой температуре ($T=450^{\circ}\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), но с разной времени (τ , минут, с шагом $\Delta\tau=30$ мин) выдержки обжига образца (таблица 2);

-при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=450^{\circ}\text{C}$) и времени выдержки ($\tau=90$ мин.) образцов (таблица 3).

Условия опытов обжига смеси при разных температурах

Таблица №1.

Опыт №1.	Смесь	t, мин	T, °C
1.1	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	300
1.2	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	350
1.3	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	400
1.4	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	450
1.5	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	500
1.6	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	550
1.7	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	600
1.8	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	650
1.9	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	120	700

Условия обжига смеси с разными временными интервалами

Таблица № 2

Опыт № 2	Смесь	T, °C	t, мин
2.1	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	450	30
2.2	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	450	60
2.3	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	450	90
2.4	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	450	120
2.5	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	450	150
2.6	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	450	180
2.7	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	450	210

Обжиг смеси при разных соотношениях хлорида натрия и сульфидного сурьмяного концентрата

Таблица №3

Опыт № 3	T, °C	t, мин	Смесь
3.1	450	120	4 гр. Конц.+0.25 гр. NaCl
3.2	450	120	4 гр. Конц.+0.5 гр. NaCl
3.3	450	120	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl
3.4	450	120	4 гр. Конц.+2 гр. NaCl
3.5	450	120	4 гр. Конц.+4 гр. NaCl
3.6	450	120	4 гр. Конц.+6 гр. NaCl

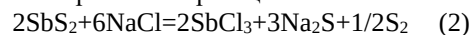
С целью установления оптимальных условий проведения экспериментального процесса хлорирующего обжига на собранной установке эмпирическим методом выявлены следующие режима хлорирующего обжига **T – 450°C, t-120 мин. 25% NaCl.**

Фазовый состав концентрата был следующим: стибитит Sb_2S_3 –49% масс.: сульфаты оксиды сурьма $\text{Sb}_6\text{O}_7(\text{SO}_4)_2$ –19.5%. После проведения хлорирующего обжига в зависимости от условий проведения процесса (температуры, времени, доступа кислорода, примеси, соотношения реагентов) взаимодействие сульфида сурьмы Sb_2S_3 с натрий хлор NaCl, на основании данных рентгенофазового анализа (Рентгенофазовый анализ на Дрон-3.0 Si-анод; Ni-фильтр) стал следующим (основные соединения) SbCl_3 –49,55%; Sb_2O_4 –25%. Эти соединения являются легко перерабатываемы и технологически выгодными.

В соответствии с этим взаимодействие сульфида сурьмы с хлоридом натрия проходит по новой реакции:

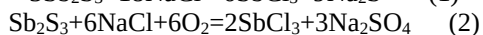


В отсутствии кислорода можно представить иной механизм процесса, изначально происходит образование трихлорида сурьмы и сульфида натрия и выделение серы. Новая реакция:



Окислительно-хлорирующий обжиг предварительно механоактивированных сульфидных сурьмяных концентратов.

Взаимодействие сульфида сурьмы с хлоридом натрия в атмосфере воздуха.



При соблюдении отмеченных условий процесс окислительно-хлорирующего обжига происходит при значительно низких температурах с удалением серы практически полностью из системы. Основная часть сурьмы путём переходит в хлоридную форму, из которой легко можно извлечь сурьму, а другая - в оксидную форму, которая тоже технологически извлекаемая.

Для составления материального баланса окислительно-хлорирующего обжига предварительно механоактивированных сульфидных сурьмяных концентратов было разработана установка для окислительно-хлорирующего обжига (см. Фиг.2), с помощью, которой возможно улавливать газообразные соединения сурьмы, образующиеся в процессе обжига. Экспериментальная технология состоит из трубчатой печи, реактора, помещенного в него, в которой помещена лодочка, конденсатора и абсорберов. Кварцевую лодочку с исследуемой смесью помещали в кварцевую трубку, обогреваемую трубчатой печью. Через трубку с определенной скоростью 1л/час пропускался воздух.

В каждом опыте определяли количество прореагировавших веществ. Хлориды и газообразные оксихлориды осаждаются в конденсаторе и абсорберах. В результате образуются сурьмасодержащие продукты в виде огарок, испарившие оксихлориды и хлориды в конденсаторе, и растворы, через которых проводили испарившие газы для улавливания их (абсорбция).

Наблюдается выделение сурьмы в виде возгона, состоящего из хлоридов, оксидов, оксохлоридов, оксония, гидратов и гидрооксидов, которые осаждаются на холодную часть трубки конденсатора. Конденсат, образующийся в виде золотистых кристаллов, при остывании приобретает темно-зеленый цвет. Исследование показали, что возгон представляет собой

Сервантит (Sb_2O_4); Хлорид сурьмы (SbCl_3); Сульфат натрия (Na_2SO_4); Хлорид оксида сурьмы ($\text{Sb}_3\text{O}_4\text{Cl}$); Оксид натрия сурьмы ($\text{NaSb}_5\text{O}_{13}$).

По аналогичному способу, предложенным институтом «Средазнипроцветмет» процесс обжига руды осуществляется при высоких температурах около 750 °С, что является энергозатратным. Предложенный нами способ позволяет достичь тех же, даже превосходящих результатов, при низких температурах ($T=450^\circ\text{C}$).

В сравнение с прототипом температура снижается существенно с 1100-1200 °С до 450 °С. В прототипе при 1100-1200 °С образуется оксид сурьмы, который требует дальнейшей дополнительной переработки восстановления с углеродом при высоких температурах. При предлагаемой нами технологии образуется водорастворимый хлорид сурьмы, что существенно снижает себестоимость сурьмы.

Пример. В качестве исходного материала был использован сульфидно-сурьмяной концентрат, имеющий помол 200 мм, имеющий фазовый состав: стибитит Sb_2S_3 —49% масс.; сульфаты оксиды сурьма $\text{Sb}_6\text{O}_7(\text{SO}_4)_2$ —19.5% SbS_2 ~30%, Sb_2S_3 —18,12%, Hg —0.58%. Концентрат был нами предварительно механически активизирован по технологии, разработанной в работе [5]. Смесью сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия равномерно размещённая в керамическую лодочку помещена в муфельной печи.

Процесс обжига полученной смеси был проведен при следующих условиях:

- при разных температурах обжига образца в интервале $T=300\div 700^\circ\text{C}$ (с шагом варьирования $\Delta T=50^\circ\text{C}$) и постоянстве соотношения массы концентрата (m_1 , г) и хлорида натрия (m_2 , г), равное $m_1/m_2=4/1$ и одинаковой времени ($\tau=120$ мин.) выдержки;

- при одинаковой температуре ($T=450^\circ\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), но с разной времени выдержки обжига образца (τ , в минутах) от 30 до 210 мин., с шагом $\Delta \tau=30$ мин.;

- при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=450^\circ\text{C}$) и времени выдержки ($\tau=120$ мин.).

Формула изобретения

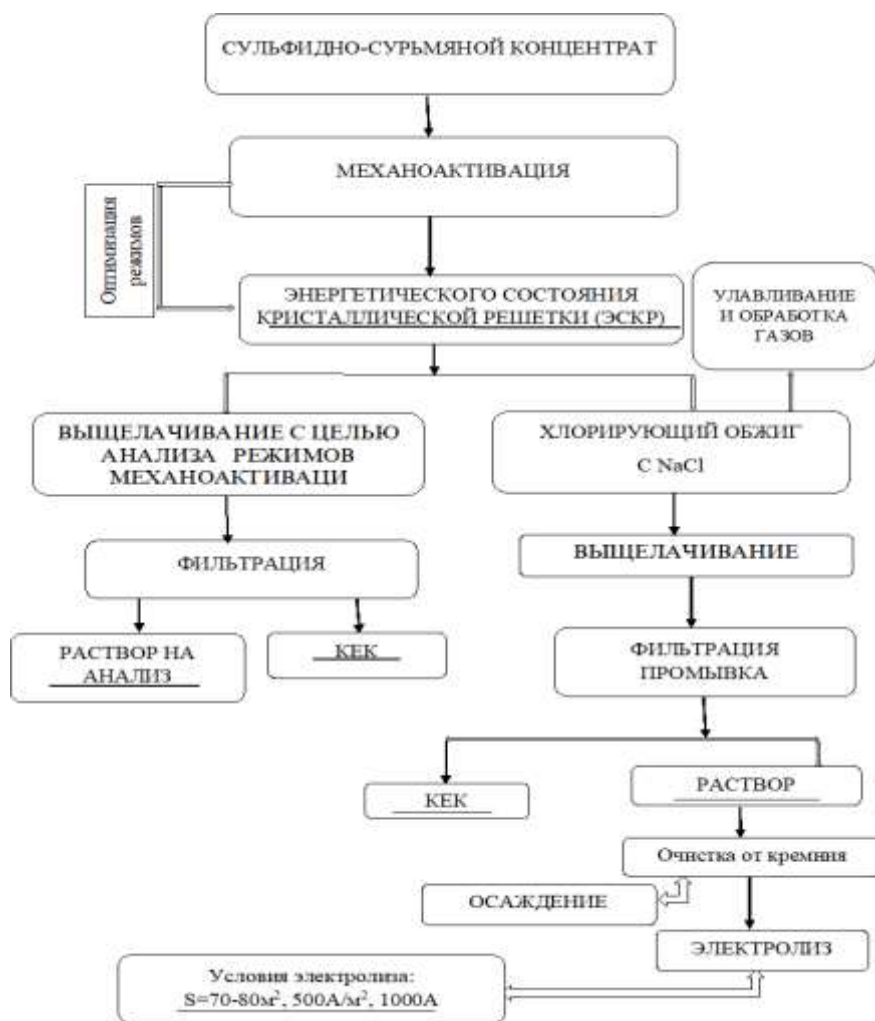
1. Способ переработки сульфидно-сурьмяных концентратов, включающий хлорирующий обжиг концентратов, **отличающийся тем, что** предварительно механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов перемещают с хлорида натрия, полученная смесь проводят обжиг при температуре 450-500 °С в течение 120 минут, причем в результате сульфидные соединения металлов под воздействием активного хлора превращаются в хлориды и оксохлориды сурьмы.

2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** процесс хлорирующего обжига проводят при одинаковой температуре и постоянстве соотношении

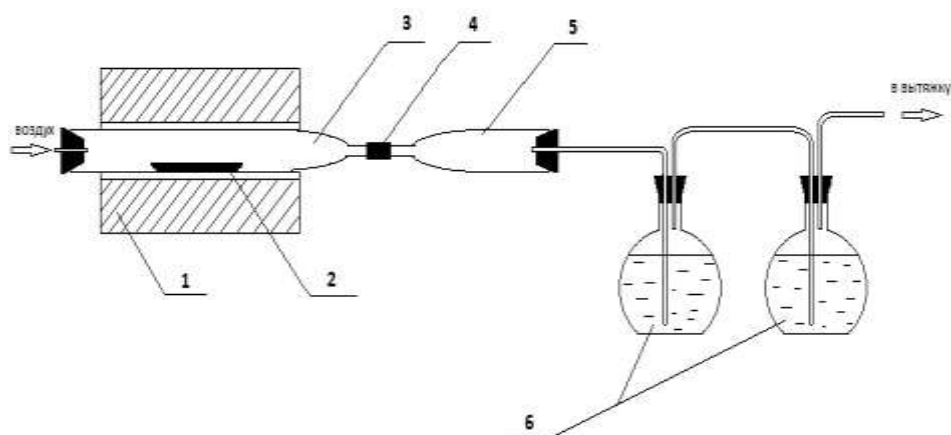
компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), и с разной времени (τ , минут, с шагом $\Delta \tau=30$ мин) выдержки обжига образца.

3. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** процесс хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов проводят в муфельной лабораторной печи марки (СНОЛ) ПЛ 5/12,5.

4. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** процесс хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов проводят в разработанной установке для окислительно-хлорирующего обжига, с помощью, которой улавливается газообразные соединения сурьмы, образующиеся в процессе термической обработки.



Фиг.1.



Фиг. 2

Компьютерный набор: Ризоева С.Р.