



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **293**

(51)) **МПК(2006) С 22 В**
30/02

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 0900297

(22) 14.04.2009

(46) Бюл.57 (1), 2010

(71) Институт химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан (TJ); Абдусаломова М.Н. (TJ); Гадоев С. (TJ); Рахматов О.И. (TJ); Соложенкин П.М. (RU).

(72) Абдусаломова М.Н. (TJ); Гадоев С. (TJ); Соложенкин П.М. (RU); Рахматов О.И. (TJ).

(73) Абдусаломова М.Н. (TJ); Гадоев С. (TJ); Соложенкин П.М. (RU); Рахматов О.И. (TJ).

(54) **СПОСОБ КУЧНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУРЬМЯНЫХ РУД**

(56) 1. Соложенкин П.М. Проблемы экологии новые тенденции рационального использования золота - сурьмяных руд и концентратов. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация ВИНТИ .2006, № 2. С.1-122.

2. Патент РФ. № 2219267

3. Кучное выщелачивание благородных металлов./Под ред. М. И. Фазлуллина. М.: Изд. Академии горных наук. 2001.-647с.

(57) Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к металлургии сурьмы.

Способ кучного выщелачивания сурьмяных руд, осуществляется выщелачиванием растворами, содержащим серную кислоту, хлористый натрий в

2

присутствии соединений марганца в степени окисления не ниже 3, из продуктивного раствора сурьмы извлекается гидролизом, цементацией, электроосаждением, остаточные растворы регенерируют с выделением соединений марганца.

В качестве выщелачивающего раствора используют раствор с концентрацией, г/л: концентрации раствора NaCl 128,26-176,36 г/л, серной кислоты 107,6-147,96 г/л, эквивалентной концентрации соляной кислоты 80-110 г/л, концентрации активного хлора 3,0-3,5, отношение Ж :Т=5:6, при температуре 18-25°C, продолжительность выщелачивания 1,0-1,5 часа.

В качестве выщелачивающего раствора используют раствор с концентрацией, г/л: HfeSCV 10,8-14,8, NaCl -128,3-176,4, диоксида марганца от 3,69-4,3, с избыток соединений марганца в степени окисления не ниже 3 выше стехиометрии на 10-15 %.

Цементация осуществляется при отношении объема раствора (л) к поверхности железных пластин (м²) равным 100±20:3, при 90-95°C и продолжительности процесса 2-3 часа.

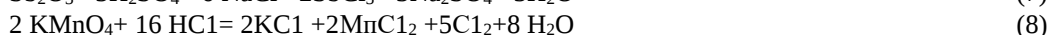
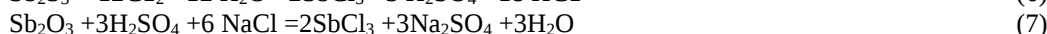
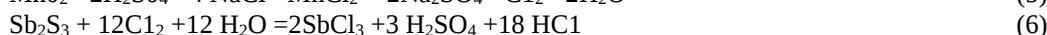
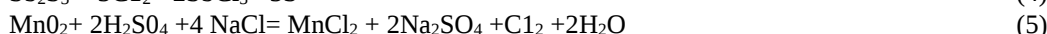
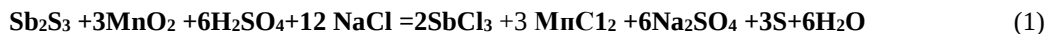
В качестве сырья марганца используют железомарганцевые конкреции, отходы ферромарганцевой промышленности.

Изобретение относится к металлургии цветных металлов, в частности к металлургии сурьмы.

Известен способ переработки сурьмяных материалов феррохлоридным выщелачиванием (раствором хлорного железа в соляной кислоте) с осаждением (гидролизом) и синтеза из полученных растворов триоксида сурьмы или получение катодной сурьмы электролизом [1-2]. По данной технологии получают триоксид сурьмы или катодную сурьму.

Одним из существенных недостатков феррохлоридного выщелачивания является необходимость нагрева пульпы до 80-90 °С.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ кучного сернокислотно-хлоридно-пиролитического выщелачивания (СХП) благородных металлов из руд [3], заключающийся в подземном выщелачивании золотосодержащих руд путем обработки их растворами серной кислоты, хлористого натрия в присутствии диоксида марганца. Одним из недостатков известного способа является не полное



Технический результат также достигается тем, что:

- в качестве выщелачивающего раствора используют раствор с концентрацией, г/л: H_2SO_4 - 10,8-14,8, NaCl - 128,3-176,4, диоксида марганца от 3,69-4,3, с избыток соединений марганца в степени окисления не ниже 3 выше стехиометрии на 10 -15 %.

- извлечение сурьмы осуществляют гидролизом с получением хлорокиси сурьмы и последующим синтезом триоксида сурьмы щелочными растворами;

- гидролиз осуществляют добавлением воды в количестве, определяемом из выражения:

$$V = 3 V_i$$

где V- добавляемый объем воды, V_i -объем раствора, поступающего на гидролиз;

- в качестве окислителя используют соединений марганца в степени окисления не ниже 3;

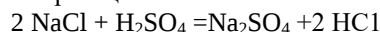
- соотношение сурьмы в руде и соединений марганца в степени окисления не ниже 3 превышает стехиометрическое на 10%.

Предлагаемый способ включает следующие основные операции: рудоподготовку, выщелачивание минералов сурьмы из штабеля, переработку

извлечение сопутствующих ценных компонентов, выщелачивание только золота и не предусмотрены мероприятия по предотвращения возможных выбросов хлора.

Целью изобретения является повышение извлечения сурьмы из комплексных сурьмяных руд и снижения затрат реагентов.

Технический результат достигается тем, что сурьмяную руду выщелачивают раствором, содержащим серную кислоту, хлористый натрий с образованием эквивалентного количества соляной кислоты по реакции:



(эта смесь позволяет исключить применение дорогой соляной кислоты - в дальнейшем в тексте под HCl имеется в виду эта смесь для краткости изложения) в присутствии соединений марганца в степени окисления не ниже 3 (диоксида марганца, перманганата калия). Процесс растворения сульфидных и окисленных минералов сурьмы можно представить следующими уравнениями:

продуктивных растворов с получением триоксида сурьмы или катодной сурьмы, регенерация соединений марганца.

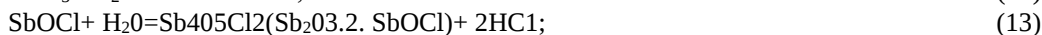
Способ осуществляется следующим образом.

Измельченную сурьмяную руду вместе с соединениями марганца в степени окисления не ниже 3 (MnO_2 , KMnO_4) предварительно окомковывают в барабанном окомкователе, поверхность которого орошают раствором связующего на основе жидкого стекла. Для получения соединениями марганца в степени окисления не ниже 3 предусмотрено также использовать железомарганцевые конкреции, отходы ферромарганцевой промышленности, которые предварительно растворяют в смеси растворов хлористого натрия и серной кислоты- H_2SO_4 и затем отделяют известными методами железо от марганца, последние осаждают щелочью, окисляют и продукт окисления применяется в процессе выщелачивания.

Окатыши выдерживают при температуре 20°С от нескольких часов до одних-двух суток. Затем окатыши загружают в специальную заранее подготовленную кювету в виде бетонной емкости прямоугольной формы и формируют штабель. Расход при окомковании - (MnO_2 , KMnO_4) -90 кг/т.

насосом подают по разводке заглубленных полиэтиленовых трубопроводов на орошение поверхности рудных окатышей. Процесс выщелачивания протекает быстро 3-13 час).

Рассматриваемая технология дает возможность в силу агрессивности растворителя проводить одновременно разложение антимонита и при наличии благородных металлов растворять золото.



Выделение триоксида сурьмы



Цементация. Из продуктивных растворов последовательной цементацией в цементаторе с подвесными вращающимися железными пластинами получают цементную сурьму.



Регенерация диоксида марганца из остаточных растворов осуществляется по известным химическим уравнениям:



Маточный раствор при pH >2 подвергается обработке известью до pH= 6, сгущают, промывают. Сгущенный продукт отправляют в отвал, а слив обрабатывают воздухом и известью до pH=11. Затем вновь сгущают, промывают, фильтруют с получением осадка диоксида марганца. Маточный раствор и слив кондиционируют серной кислотой и хлористым натрием и направляют на кучное выщелачивание штабеля. Хранение, транспортировка и эксплуатация оборудования, связанного с использованием серной кислоты, хлористого натрия и соединений марганца в степени окисления не ниже 3 (MnO₂ или KMnC>4) не вызывает осложнений.

Пример 1. Необходимые параметры выщелачивание сульфидов сурьмы были установлены на пробе концентрата с содержанием сурьмы 39,5% и золота 148,8 г/т. При лабораторных исследованиях

ном колодце, который расположен на дне штабеля и на достаточном расстоянии от борта штабеля (для предохранения от возможного образования газообразного хлора). Продуктивные растворы направляются или на гидролиз или цементацию, или на электролиз. Гидролиз растворов осуществляется по основным реакциям:

в раствор подавали газообразный хлор. Это полностью имитируют систему с получением хлора при использовании системы с окислителями - соединениями марганца в степени окисления не менее 3 в соляной кислоте.

Высокий окислительный потенциал системы Cl₂ - HCl способствует растворению сульфидов. С целью определения влияния газообразного хлора на степень извлечения сурьмы и разложение сульфидов был проведен ряд опытов, с различной концентрацией активного хлора в выщелачивающем растворе (таблица 1). Проведенные исследования показали эффективность использования активного хлора, как весьма сильного окислителя сульфидной серы, в результате чего ионы сурьмы совместно с хлор ионами образуют растворимые комплексные соединения.

Таблица 1

Определение эффективной концентрации активного хлора при выщелачивании сурьмы

№ опыта	Содержание акт. Хлора, г/л	Навеска, г	Ж/Т	Выщелачивающий раствор			Продуктивный раствор				Масса кека, г
							Сурьма		Золото		
				НСl, г/л (эквивалент)	pH	Eh, мВ	г/л	Е, %	мг/л	Е, %	
6	1,08	50	6	100	0,54	1224	42,8	65,1	0,45	1,8	28,29
7	2,88	50	6	100	0,55	1221	50,2	76,2	0,-80	3,2	25,2
8	5,11	50	6	100	0,54	1222	48,0	73,0	1,02	4,1	25,92
9	6,78	50	6	100	0,53	1223	51,0	77,5	1,10	4,5	24,46

Примечание: выщелачивающий раствор содержал раствор NaCl 160,3 г/л, серной кислоты 134,5 г/л, при

7

293

8

эквивалентном содержании 100 г/л НС

Полученные результаты работ показывают, что с введением активного хлора с 1,08 до 6,78 г/л происходит увеличение концентрации сурьмы в растворе с 42,8 г /л до 51,0 г /л. При этом эффективность введения активного хлора отмечается в диапазоне его концентраций 1,0-3,0 г/л (опыт 6, 7) дальнейшее увеличение концентраций до 7 г /л (опыт 9) не столь эффективно, поскольку отмечается незначительный прирост степени выщелачивания сурьмы с 76,2% до 77,5%.

Исследовали эффективность использования хлорида натрия при солянокислотном выщелачивании. Увеличение содержания хлорид иона в выщелачивающем растворе позволяет снизить

смеси NaCl и H₂SO₄ - расход соляной кислоты и газообразного хлора в процессе выщелачивания. Хлор ионы взаимодействуют с ионами Sb³⁺ с образованием комплексных соединений типа SbCl₄⁻, SbCl₅²⁻, SbCl₆³⁻ и др. обладающих высокой растворимостью в водных растворах до 91,5 г/л при T = 25°C.

Был проведен ряд опытов с концентрацией хлорида натрия -60, 120, 180 и 240 г/л. При этом выщелачивающий раствор содержал раствор NaCl 151,5 г/л, серной кислоты 127,1 г/л, эквивалентном содержании 94,5 г/л соляной кислоты и 3,63 г/л активного хлора. Результаты исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние хлорида натрия на степень извлечения сурьмы и золота

№ опыт а	С NaCl,г/ л	Навеск а, г	ж / т	Выщелачивающий раствор				Продуктивный раствор				Масса- кека, г
								Сурьма		Золото		
				НСl г/л (‘экви вален т сод.)	Актив.С I ₂ , г/л	pH	Eh, мВ	г/л	Е, %	мг/л	Е, %	
10	60	50	6	94,5	3,63	0,62	1219	48,8	74,1	2,06	8,3	26,28
11	120	50	6	94,5	3,63	0,61	1221	55,0	83,5	2,5	10,1	23,7
12	180	50	6	94,5	3,63	0,60	1222	55,2	83,8	3,11	12,5	25,1
13	240	50	6	94,5	3,63	0,61	1220	55,3	84,0	4,6	18,6	24,9

Примечание: выщелачивающий раствор содержал раствор NaCl 151,5 г/л, серной кислоты 127,1 г/л, при эквивалентном содержании 94,5 г/л НСl.

Использование хлористого натрия позволяет увеличить концентрацию сурьмы в продуктивном растворе с 48,8 г/л до 55,0 г/л, а извлечение сурьмы с 74,1 до 83,5%.

Кроме этого увеличение концентрации хлористого натрия приводит к увеличению степени извлечения золота с 8,3 % до 18,6 %.

В процессе технологических исследований по определению оптимальных параметров кислотно-окислительного выщелачивания был установлен оптимальный состав выщелачивающего раствора:

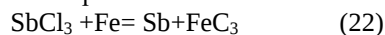
-концентрация раствора NaCl 128,26-176,36 г/л, серной кислоты 107,6-147,96 г/л, эквивалентной концентрации соляной кислоты 80-110 г/л, концентрация активного хлора - 3,0-3,5 г/л, концентрация хлористого натрия 160-180 г/л.

Исследовали влияние продолжительности процесса выщелачивания сурьмы из продуктов обогащения. Установлено, что в течение 1 часа выщелачивается -85,1% сурьмы, за два часа -90,2 % и за три часа - 91,7%. Таким образом, оптимальная продолжительность выщелачивания 1-1,5 часа за это время выщелачивается 85,1-88,6% сурьмы и 8,5-9,8% золота.

По результатам проведенных исследований были определены оптимальные параметры вскрытия сурьму - содержащих продукта обогащения по кислотно-окислительной схеме. Наилучшие параметры вскрытия достигаются при следующих условиях: концентрации раствора NaCl 128,26-176,36 г/л, серной кислоты 107,6-147,96 г/л, эквивалентной концентрации соляной кислоты 80-110 г/л, концентрация активного хлора 3,0-3,5 г/л, концентрация хлористого натрия 160-180 г/л, отношение Ж :Т=5:6, температура процесса 18-25°C, продолжительность выщелачивания 1,0-1,5 часа. В этих условиях в раствор переходит 88-89% сурьмы и 7-9% золота. Содержание полезных компонентов в растворе: сурьмы -53-56 г/л, золота 2,2-2,6 мг/л. Выход кека составляет 44-49 % при содержании

Пример 2. Извлечение сурьмы из раствора осуществляли цементацией на железе.

Среднее извлечение сурьмы из поступающего на цементацию раствора в цементный металл с содержанием 90,28% составило 96,98%. Использовали старые железные электроды, бывшие в употреблении в электролизных ваннах:



Цементация продолжалась 2-3 часа при 90-95°C при общем необходимом содержании HCl в растворе 60,0 г/л - при концентрации раствора NaCl 96,195 г/л, серной кислоты 80,7 г/л. Отношение объема раствора (л) к поверхности железных пластин (м²) составило 100±20:3. За это время сурьма практически полностью переходит из раствора в цементный осадок. Восстановленная сурьма представляет собой рыхлый, мелкодисперсный черный порошок, который легко отрывается с поверхности пластин и падает на дно цементатора.

Пример 3. Были установлены оптимальные условия процесса электроосаждения сурьмы: содержание сурьмы в католите 30 г/л и выше, выход по току достигал практически 100%, напряжение в ячейке 3В, расход электроэнергии 1930 кВт. ч /т осаждаемой сурьмы. Плотность тока поддерживали ниже 300 А/м², чтобы избежать образование «взрывчатой сурьмы» и осаждение примеси. Температура осаждения 30-45 °С. Растворы направляли в катодную секцию электролизера с диафрагмой из бейтинговой ткани. Электролиз вели с использованием стального анода и графитового катода. Катодную сурьму направляли на огневое рафинирование до металла высших марок (Cu -О, Cu-ОО), а обедненный по сурьме электролит (анолит) возвращали на выщелачивание концентрата. Извлечение сурьмы в металл составило 95,5, а золота в кек -96%).

Таким образом, предлагаемый способ позволяет повысить извлечение сурьмы и основные реагенты химически регенерируются.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ кучного выщелачивания сурьмяных руд, включающий предварительное обогащение с последующим организацией штабеля, выщелачивание руды с переводом в раствор сурьмы, **отличающийся тем, что** выщелачивание руды осуществляют растворами, содержащим серную кислоту, хлористый натрий в присутствии соединений марганца в степени окисления не ниже 3, хлором в солянокислом растворе, продуктивный раствор хлорида сурьмы направляют на извлечение сурьмы цементацией, гидролизом, электроосаждением, растворы после извлечения сурьмы регенерируют с

выделением соединений марганца и возвращают в процесс выщелачивания.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем, что** в качестве выщелачивающего раствора используют раствор с концентрацией г/л: концентрации раствора NaCl 128,26-176,36 г/л, серной кислоты 107,6-147,96 г/л, эквивалентной концентрации соляной кислоты 80-110 г/л, концентрации активного хлора 3,0-3,5, отношение Ж:Т=5:6, температура процесса 18-25°C, продолжительность выщелачивания 1,0-1,5 часа.

3. Способ по п. 1-2, **отличающийся тем, что** в качестве выщелачивающего раствора используют раствор с концентрацией г/л: H_2SO_4 - 10,8-14,8, NaCl -128,3-176,4, диоксида марганца от 3,69-4,3, с избытком соединений марганца в степени окисления не ниже 3, выше стехиометрии на 10-15%.

4. Способ по п. 1-3, **отличающийся тем, что** извлечение сурьмы осуществляют гидролизом

раствора трихлорида сурьмы с получением хлороксида сурьмы и последующим синтезом триоксида сурьмы щелочными растворами, при этом гидролиз осуществляют добавлением воды в количестве, определяемом из выражения:

$$V = 3 V_1$$

5. Способ по п. 1-4, **отличающийся тем, что** цементацию осуществляют при отношении объема раствора (л) к поверхности железных пластин (м^2) равным $100 \pm 20:3$, при $90-95^\circ\text{C}$ при общем необходимом содержании HCl в растворе 60,0 г/л - при концентрации раствора NaCl 96,195 г/л, серной кислоты 80,7 г/л и продолжительности процесса 2-3 часа.

6. Способ по п. 1-5, **отличающийся тем, что** оптимальные условия процесса электроосаждения сурьмы: содержание сурьмы в католите 30 г/л, напряжение в ячейке 3В, плотность тока ниже 300 А/ м^2 , температура осаждения $30-45^\circ\text{C}$.

7. Способ по п. 1-6, **отличающийся тем, что** для получения соединений марганца в степени окисления не ниже 3, в качестве сырья используют железомарганцевые конкреции.

8. Способ по п. 1-7, **отличающийся тем, что** для получения соединений марганца в степени окисления не ниже 3, в качестве сырья используют отходы ферромарганцевой промышленности.

9. Способ по п. 1-8, **отличающийся тем, что** соотношение сурьмы в присутствии соединений марганца в степени окисления не ниже 3 превышает стехиометрическое на 10%.

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а.