



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1423**
(51) **МПК (2022)**
C22B11/06; C22B30/02

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** **К МАЛОМУ ПАТЕНТУ**

(21) 2301804

(22) 22.04.2023

(46) Бюл.199, 2023

(71) (73) Давлатшоев С.К. (TJ).

(72) (73) Рахимов Х.Ш. (TJ); Эшов Б.Б. (TJ); Кадиров А.А. (TJ); Бадалов А. (TJ); Рахимзода К. (TJ).

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ
СУЛЬФИДНЫХ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ
СУРЬЯННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

(56) 1. Anderson, C.G., Nordwick, S.M., Kryz, L.E., 1992. Processing of antimony at the sunshine mine. In: Reddy, R.G., Imrie, W.P., Queneau, P.B. (Eds.), Residues and Effluents—Processing and Environmental Considerations. AIME-TMS, San Diego, CA.

2. Патент РФ № 2533294, 2013г., C22B 3/04, А.С. Медведев., П.В. Александров., И.В. Александрович., Т. В. Петрович.

3. Лодейщиков В.В. «Технология извлечения золота и серебро из упорных руд», Иркутск, ОАО Иргиредмет, 1999г., т.1., с.310.

4. Рахимов Х.Ш., Кодиров А.А., Бадалов А. Способ переработки механоактивированных сульфидных концентратов.- Малый патент №TJ 1206. 2021, 8с.

(57) Изобретение относится к металлургии тяжёлых и благородных цветных металлов, в частности к получению хлорид сурьмы с попутным выделением золота в самостоятельный товарный продукт.

Сущность технического решения заключается в том, что наиболее оптимальными условиями проведения процесса обжига сульфидно-сурьмяного концентрата, содержащего золота, позволяющие достичь максимальной степени извлечения сурьмы, являются: шихта составом (тконцентрата/тNaCl=4/2) необходимо нагреть до температуры 450оС в течение 120 минут, причем золото не реагирует с хлоридом натрия и полностью освобождается от сульфидных соединений. Сурьма с сульфидными соединениями полностью переходит в хлоридную форму. Золото остается в продуктах сгорания. В результате исследований установлено, что хлорид натрия не влияет на золото, присутствующее в концентрате, при температуре до 450оС, при повышении температуры золото может перейти в оксид. Твёрдый продукт обжига растворяем с технический H2SO4 при условиях, обеспечивающих полное извлечение окисленных соединений сурьма в раствор: [H2SO4]—180 г/л, продолжительность – 2 ч, температура - 80 °С, Т: Ж = 1:8, скорость вращения 400-450 об/мин.

Изобретение относится к металлургии тяжёлых и благородных цветных металлов, в частности к получению хлорид сурьмы с попутным выделением золота в самостоятельный товарный продукт. Предлагаемый способ относится к металлургии цветных металлов, в частности к металлургии сурьмы и золота.

Известны гидрометаллургические методы, которые 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 электроосаждением [1]. В действительности в гидрометаллургии сурьмы используются только две системы растворителей. Это щелочная сульфидная система и кислая хлоридная система, при этом преобладает щелочная сульфидная система. Основная масса золота концентрируется в нерастворимом остатке, откуда извлекается цианированием.

Известен способ переработки сульфидного никелевого сырья [2], 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.

В качестве прототипа выбран пирометаллургический способ переработки сурьмяных руд и концентратов, предусматривающие их получением черновой сурьмы [3]. Окислительный обжиг позволяет достаточно полно удалить сурьму из относительно бедных этим металлом комплексных руд, однако при переработке богатого сурьмой сырья возникают осложнения в связи с опасностью образования настывы в печах. В то же время при высокой температуре (1000-11000C) большое количество золота может перемешиваться с оксидами.

В качестве недостатками прототипа можно указать:

- высокая температура процесса прототипа более 10000C; иногда температуру процесса в зависимости от крупности исходного сырья поднимают до 1100-1200°C 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 спеки;

- окислительный обжиг позволяет достаточно полно удалить сурьму из относительно бедных этим металлом комплексных руд, однако при переработке богатого сурьмой сырья возникают осложнения в связи с опасностью образования настывы в печах. Сурьма может быть удалена при обжиге с хлорированием.

Недостатками указанных способ является загрязнения окружающей среды, высокий расход

дорогостоящих реагентов, недостаточное извлечение сурьмы (85-90%) и золота (75-80%).

В то же время при высокой температуре (1000-11000C) большое количество золота может перемешиваться с оксидами.

Пирометаллургический методы являются относительно дорогим и сопровождаются выбросом сернистого газа в атмосферу.

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

Сущность изобретения заключается в том, что наиболее оптимальными условиями проведения процесса обжига сульфидно-сурьмяного концентрата, содержащего золота, позволяющие достичь максимальной степени извлечения сурьмы, являются: шихта составом (mконцентрата/mNaCl=4/2) необходимо нагреть до температуры 450oC в течение 120 минут.

Шихта сульфидно-сурьмяного концентрата, содержащего золота с хлоридом натрия, равномерно разместили в керамическую лодочку, а лодочку разместили в трубчатая печь Nabertherm RT 50-250/11/B410, часть полученного хлорида сурьмы (водорастворимую) направляют на процесс выщелачивания. Золото не реагирует с хлоридом натрия и полностью освобождается от сульфидных соединений. Сурьма с сульфидными соединениями полностью переходит в хлоридную форму. Золото остается в продуктах сгорания. В результате исследований установлено, что хлорид натрия не влияет на золото, присутствующее в концентрате, при температуре до 450oC.

Твёрдый продукт обжига растворяем с технический H₂SO₄ (ГОСТ 2184-2013) при условиях, обеспечивающих полное извлечение окисленных соединений сурьма в раствор: [H₂SO₄]-180 г/л, продолжительность – 2 ч, температура - 80 °C, Т: Ж = 1:8, скорость вращения 400-450 об/мин. После процесса полученный кек и раствор анализировали. В результате исследований определены степень растворения сурьмы в растворе и оптимальная точка перехода процесса. Золото, химически неактивный металл, не растворяется в серной кислоте. Сурьма полностью растворяется, распадается на ионы и при полировке попадает в раствор. Наиболее большое количество золото остается в кеке. Полученный кек направляем на цианирование для производства золота. Отстоявшийся раствор направляем на электролиз сурьмы, для производства чистой металлической сурьмы.

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

- достижение низкой температуры процесса обжига до 450-500 0C;

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

- 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.

- применение дешевых местных минералов NaCl в процессе переработки сурьмяно-сурьмяного концентрата.

Принципиальная технологическая схема процесса хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата, содержащего золота приведена на Фиг 1.

Технология является экономичным способом с высокой производительностью, производится золотой осадок и направляется в процесс цианирования.

Методика эксперимента

Для определения оптимальных условий процесса хлорирующего обжига концентрата с

натрий хлор, проведены серии опытов при разных режимах:

(а) - при разных температурах обжига образца в интервале $T=250\div 600^\circ\text{C}$ (с шагом варьирования $\Delta T=50^\circ\text{C}$), неизменности соотношения массы концентрата (m_1 , г) к массе хлорида кальция (m_2 , г), равное $m_1/m_2=4/2$ и одинаковом времени ($\tau=120$ мин.) выдержки шихты;

(б) - при изменении времени выдержки обжига образца (от 30 до 240 мин., с шагом $\Delta\tau=30$ мин.), одинаковой температуре ($T=450^\circ\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов шихты ($m_1/m_2=4/2$);

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

По достижению заданных условий эксперимента в систему подается воздух со скоростью 1л/час. Парообразные продукты хлорирующего обжига концентрата - хлориды сурьмы конденсируются в конденсаторе, а серосодержащие газы абсорбируются в водном растворе NaOH в абсорберах. Условия проведения опытов при трёх режимах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия проведения хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата:
состав шихты (г) - m_1 -масса концентрата, m_2 -масса натрия хлор

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

Шихты сульфидных золотосодержащего сурьмяных концентратов с натрий хлор, равномерно размещённая в керамической лодочке, помещается в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11/B410 проведен на установке (Фиг. 2). Печь позволяет проводить опыты при горизонтальном и вертикальном положениях до температуры 1100°C .

Спек выщелачивали в реакторе, погружённом в ультра термостат UTU2/82. Перемешивание осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки Экрос ПЭ8100. Перемешивание жидкостей лопастными мешалками в колбах, стаканах, бутылках и других емкостях.

С целью установления оптимальных точек параметров проведены эксперименты, и установлено, что температура процесса 80°C, скорость вращения 400-450 об/мин, соотношение твердого вещества к жидкости 1:8, время $\tau=120$ минут, концентрация $[H_2SO_4]$ -180 г/л.

В результате процесса растворения сульфата сурьмы был получен $[Sb_2(SO_4)_3]$. Для производства металлической сурьмы проводят процесс электролиза. Определена оптимальная точка перехода процесса.

В результате проведенного анализа и исследований определены оптимальные точки перехода процесса электролиза сурьмы.

Оптимальная точка плотности силы тока соответствует 259-А/м² при этом извлечение $\alpha=83,79\%$.

Оптимальная точка от напряжения $U=3,75$ В, при этом извлечение составляет $\alpha=98,22\%$.

Оптимальная точка от температура $T=60$ °C при этом извлечение $\alpha=83,79\%$.

Оптимальная точка от время $t=120$ мин, при этом извлечение составляет $\alpha=83,70\%$

Образовавшуюся катодную сурьму анализировали. Анализ проводился в РФА-DX-2800М. Результат анализа, проведенного на РФА-DX-2800М. (Фиг. 3).

По анализу было определено, что количество сурьмы составляет 98,53%. По маркировке сурьмы (ГОСТ 1089-73) чистота получаемой сурьмы близка к маркировке Sb_2 (Sb-98,8%).

Аналогом является способ предложенным ОАО Иргиредмет процесс обжига упорных руды осуществляется при высоких температурах около 1000-1100 °C, что является энергозатратным. Предложенный нами способ позволяет достичь

тех же, даже превосходящих результатов, при низких температурах ($T=450^\circ C$).

Пример. В качестве исходного материала был использован сульфидный золотосодержащий сурьмяной концентрат. Шихта сульфидного золотосодержащего сурьмяного концентрата с натрий хлор (ХЧ, ГОСТ 4233-77), равномерно размещённая в керамическую лодочку помещается в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11/B410 и обжиг проводят на улавливающей установке. Процесс обжига полученной смеси был проведен при следующих условиях:

- шихта состава $m_1/m_2=4/2$;
- необходимо нагреть до температуры $T=450^\circ C$;
- оптимальная точка от время $t=120$ мин;

Процесс выщелачивания был проведен при следующих условиях: температура процесса 80°C, скорость вращения 400-450 об/мин, соотношение твердого вещества к жидкости 1:8, время $\tau=120$ минут, концентрация $[H_2SO_4]$ -180 г/л.

Таким образом, в сравнение с прототипом температура снижается существенно с 1100-1200°C до 450 °C. В прототипе при 1100-1200 °C образуется оксид сурьмы, который требует дальнейшей дополнительной переработки восстановления с углеродом при высоких температурах, высокий расход дорогостоящих реагентов, недостаточной высокое извлечение сурьмы (85-90%) и золота (75-80%). При предлагаемой нами технологии образуется водорастворимый хлорид сурьмы, что существенно снижает себестоимость сурьмы. Добавка хлорирующего реагента позволяет повысить извлечение золота при последующем цианировании огарка от 75 до 95—98% по сравнению с обычным окислительным обжигом.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмяных концентратов, включающий хлорирующий обжиг концентратов, **отличающийся тем, что** проводят шихтовку исходного сырья с хлоридом натрия NaCl и низкотемпературный обжиг при одинаковой температуре $T=450^\circ C$ и постоянстве соотношении компонентов шихт $m_1/m_2=4/2$, и с разным времени (τ , минут, с шагом $\Delta\tau=30$ мин) выдержки обжига образца, причем золото не реагирует с хлоридом натрия и полностью освобождается от сульфидных соединений, а сурьма с сульфидными соединениями полностью переходит в хлоридную форму, золото остается в продуктах сгорания, затем твердый продукт обжига выщелачивают в среде технической кислоты H_2SO_4 при условии полном извлечение окисленных соединений сурьмы в растворе:

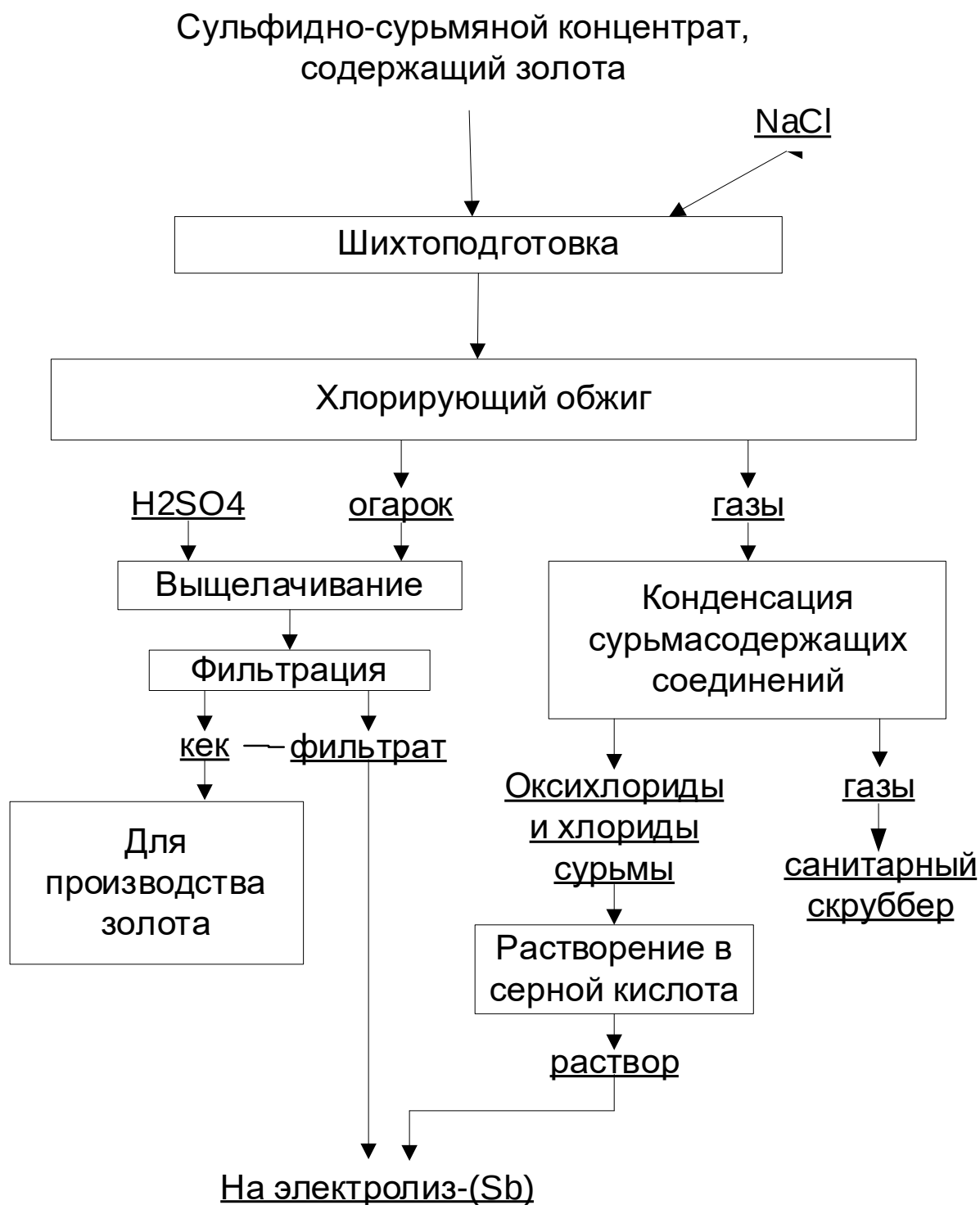
H_2SO_4 - 180 г/л, продолжительность - 2 ч, температура - 80 °C, $T: Ж = 1:8$, скорость вращения 400-450 об/мин., и путем электролиза получают 98,53% металлической сурьмы, который по чистоте близок к маркировке Sb_2 (Sb-98,8%).

2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** хлорирующий обжиг сульфидно-сурьмяного концентрата проводят в трубчатой печи Nabertherm RT 50-250/11/B410.

3. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** твердый продукт обжига выщелачивают в реакторе, погруженном в ультра термостате UTU2/82.

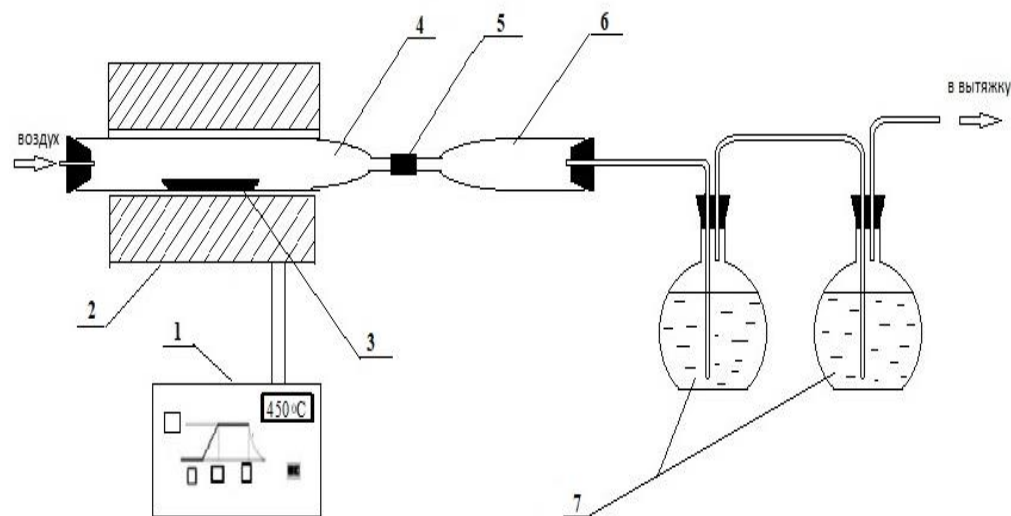
Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** чистота металлической сурьмы определяют с помощью анализатора РФА-DX-2800М.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУРЬМЯННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

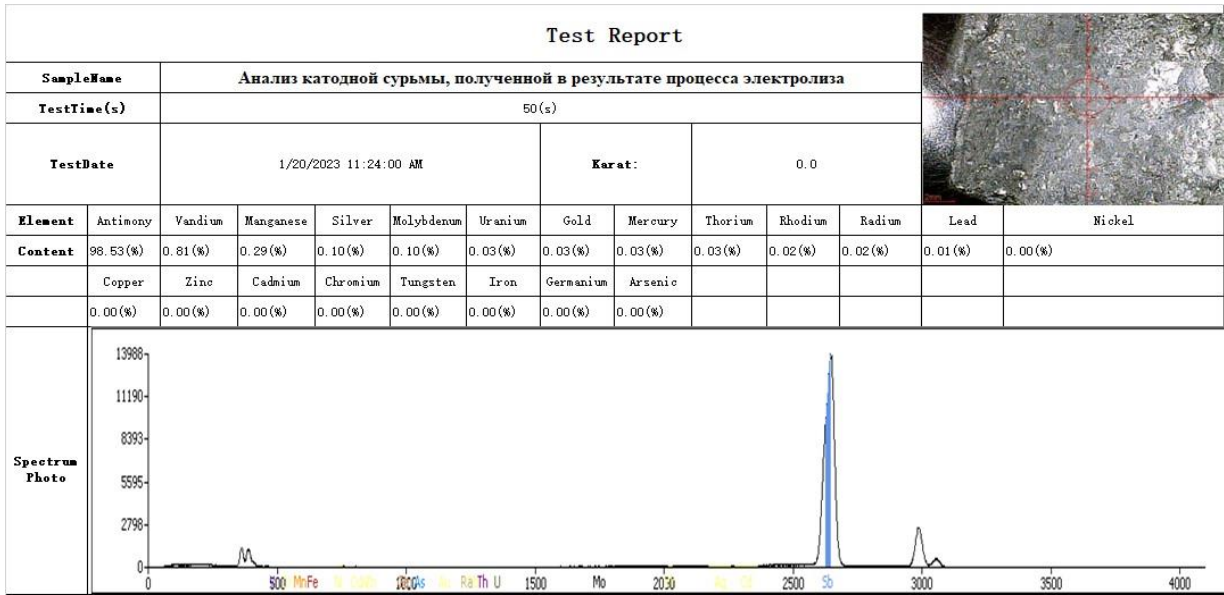


Фиг.1.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУРЬМЯННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ



Фиг. 2



Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.