

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ЮЖНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ ИМ. А.С.ДЖАМАНБАЕВА

на правах рукописи
УДК 669.002.68+016.628.4

Ысманов Эшкозу Мойдунович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ КАДАМЖАЙСКОГО
СУРЬМЯНОГО КОМБИНАТА**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.ф-м.н., профессор Ташполотов Ы.

Ош - 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОЛОГИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ	
1.1 Техногенные отходы Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК). Химический и фазовый состав	11
1.2 Обзор исследований. Анализ способов металлургической переработки отходов КСК	22
1.2.1 Пирометаллургические методы переработки	23
1.2.2 Подготовка вторичного сырья к переработке	37
1.2.3 Гидрометаллургические способы переработки	39
1.3 Электрохимические способы переработки отходов с получением металлургической сурьмы	57
1.4 Цель, задачи и выбор процессов переработки отходов КСК.....	67
ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУРЬМЫ ИЗ ОТХОДОВ (ШТЕЙНА И ШЛАКА) КСК НА ОСНОВЕ РАФИНИРОВАНИЯ	
2.1 Химический состав штейна и шлака	71
2.2 Методика исследований и используемые приборы	72
2.3 Обоснование применения методов обогащения для извлечения сурьмы из отходов КСК	75
2.4 Выщелачивание сурьмы (сульфидно-щелочное выщелачивание).....	78
2.5 Осаждение мышьяка и железа из промышленных отходов (штейн и шлак) химическим методом.....	81
2.6 Электролиз сурьмы	85
2.7 Рафинирование сурьмы	89
2.8 Выводы по главе 2.....	95

ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСИЛИЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ КСК

3.1	Химический состав отходов (шлак, штейн) после их гравитационного обогащения сурьмы	98
3.2	Лабораторное исследование по получению ферросилиция на основе «вторичных» отходов КСК	99
3.3	Полупромышленное испытание разработанной технологии переработки техногенных отходов КСК: получение металлургической сурьмы и ферросилиция	102
3.4	Технико-экономическое обоснование технологии получения металлической сурьмы из техногенных отходов КСК.....	105
3.5	Выводы по главе 3	106
	ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ	107
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	108
	ПРИЛОЖЕНИЯ	118
	Приложения. АКТ о внедрении ресурсосберегающей технологии получения сурьмы из отходов в ОАО Кадамжайском сурьяном комбинате.	

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ, ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОЛОГИЙ

КСК – Кадамжайский сурьмяный комбинат;

ФС – ферросилиций;

F^{+2} – двух валентная железа;

F^{+3} – трех валентная железа;

T_{As} – титр мышьяка;

Титр – титрование – определение содержания какого-либо вещества путем постепенного смешения анализируемого раствора (например, кислоты) с контролируемым количеством реагента (например, щелочи);

Шлак – Твёрдый остаток после выплавки металла из руды, а также от сжигания угля, т.е. это нерастворимое вещество которое образуется в процессе плавления в самой верхней части сурьмяного сплава;

Штейн – промежуточный продукт при получении цветных металлов из сульфидных руд; отходное вещество полученное из сплава после отчистки шлака;

Пульпа – смесь воды и грунта или горной породы, получаемая при земляных и горных работах гидравлическим способом; нерастворимое вещество содержаемое в растворе после выщелачивания;

Пиролиз – термическое разложение органических и многих неорганических соединений путем нагревания без доступа воздуха;

Кокс (кокстик) – Твёрдый продукт, получаемый путём прокаливания каменного угля без доступа воздуха;

Коагуляция – процесс слипания мелких частиц дисперсных систем в более крупные под влиянием сил сцепления с образованием коагуляционных структур;

Крудум - антимониум крудум — это сурьма;

Осадка – процесс оседания частиц под действием силы тяжести;

Выщелачивание – это процесс растворения в жидком растворителе одного или нескольких составляющих твердых материалов.

Рафинирование — очистка руд от ненужных примесей.

Сгуститель – аппарат для разделения пульпы на твёрдую и жидкую фазы под действием сил тяжести, центробежной силы, магнитного поля;

Сепаратор – аппарат, производящий разделение отходов на тяжелые и легкие фракции;

Хвостохранилище — это место, предназначенный для хранения или захоронения токсичных и других отвальных отходов обогащения полезных ископаемых;

Флюсы (плавни) — неорганические вещества, которые добавляют к руде при выплавке из неё металлов, чтобы снизить её температуру плавления и облегчить отделение металла от пустой породы.

Отвал — размещение на поверхности пустых пород, некондиционного минерального сырья отходов, шлаков и др.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время экологические проблемы, связанные с образованием, хранением, использованием и утилизацией техногенных отходов являются одними из основных проблем в природоохранной деятельности в силу своего комплексного характера. С одной стороны, эти проблемы присущи практически всем сферам деятельности человечества, а с другой, они оказывают воздействие на все сферы окружающей среды – почву, атмосферу, водные ресурсы и в целом на всю природу и жизнь общества [6,56,63,92].

При анализе проблем, связанных с отходами в регионе следует учитывать следующие специфические основные особенности, влияющие на трансграничные аспекты [6,7]:

1) Значительная часть территории региона представляет собой высокогорную экологическую систему, особо уязвимую к природному и антропогенному воздействию;

2) Территория региона в значительной степени подвержена воздействию стихийных бедствий, таких как землетрясения, оползни, сели, паводки, прорывоопасные озера, камнепады, обвалы, подтопления, снежные лавины;

3) Кроме обычных проблем использования и образования отходов, в регионе существует проблема отходов, доставшихся по «наследству» от советской горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности. В регионе сосредоточено большое количество хранилищ отходов переработки полиметаллических и радиоактивных руд. Существует постоянная угроза возможных экологических катастроф вследствие разрушения хранилищ, расположенных в районах с высокой сейсмичностью и активностью оползневых процессов. Размеры возможных экологических катастроф огромны, с охватом территорий Кыргызстана, Узбекистана, Таджикистана и бассейна Аральского моря.

Анализ современного состояния с отходами требует учета общих изменений в экономике. Начиная с 1991 года, в экономике республик региона

начался спад, прекратившийся только после 1995 года. Этот спад сопровождался структурными изменениями, в основном характеризующимися более быстрым падением производства промышленности и относительным ростом в сфере торговли и услуг. Следует отметить, что этот спад происходил на фоне непрерывного роста численности населения (несмотря на увеличившуюся миграцию из республики) и одновременно при росте численности трудоспособного населения, т.е. он в основном объясняется болезнями перехода республики на рыночные экономические отношения. Проведенный анализ состояния выявил следующие основные проблемы [103]:

- в регионе отсутствуют мусороперерабатывающие заводы, что особенно актуально для республик, не имеющих резерва свободных территорий для размещения новых полигонов твердых отходов и расширения существующих;

- имеющиеся хранилища бытовых отходов (точнее будет их назвать свалками) редко отвечают санитарным требованиям. На большинстве хранилищ не организована мойка транспортных средств после разгрузки. Не проводится ежедневная засыпка и уничтожение отходов, борьба с возгоранием хранилищ;

- особую тревогу вызывает отсутствие централизованных полигонов для захоронения токсичных промышленных отходов;

- не установлен качественный состав отходов;

- отсутствует четкая отчетность, которая к тому представляется нерегулярно;

- практически не внедряются малоотходные и безотходные технологии по утилизации и повторному использованию отходов;

- не проводятся мероприятия по устранению потенциальной опасности хранилищ радиоактивных отходов и отходов металлургической промышленности, накопленных ранее. На территории республик находится более 130 объектов с отходами горнодобывающих отраслей, которые содержат радионуклиды, вредные для здоровья соли тяжелых металлов (кадмий, свинец, цинк), а также токсичные вещества, используемые в качестве реагентов при

переработке и обогащении руд. К числу последних относятся цианиды, кислоты, силикаты, нитраты, сульфаты и т.п. Занимая значительные площади, эти хранилища оказывают отрицательное влияние на окружающую среду даже после консервации, во многих случаях не проведенной или проведенной не в соответствии с современными требованиями.

Наряду с хвостохранилищами в регионе накоплено огромное количество отвалов механически раздробленных горных пород и некондиционных руд, в разной степени подверженных перемещению ветром, водой и гравитационными силами. В этих отвалах захоронены такие загрязняющие вещества как ртуть, сурьма, флюорит, свинец, мышьяк, цианиды, соли тяжелых металлов. Многие отвалы не рекультивированы.

Поэтому обогащение техногенных отходов комбината и их комплексная переработка является *актуальной задачей*.

Целью работы является исследование и разработка технологии комплексной переработки техногенных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината.

Для достижения данной цели в работе поставлены следующие задачи:

- Разработка технологии комплексной переработки техногенных отходов КСК с использованием гравитационного обогащения, рафинирования и электролиза.
- Создание технологии получения ферросилиция на основе тяжелых фракций техногенных отходов КСК
- Промышленное испытание и внедрение разработанной технологии комплексной переработки техногенных отходов КСК в производство.

Эти задачи решены в последующих разделах работы.

Научная новизна работы

В результате выполнения данной диссертационной работы впервые:

- Изучены сурьмяные отходы обогащения как нетрадиционного сырья для извлечения установленных тяжелых так и цветных металлов;

- Экспериментально установлена высокая концентрации сурьмы, оксида железа и оксида кремния и стружки металлов и т.д. в отходах Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК);
- Разработана технология гравитационного обогащения сурьмяных отходов и технологии их переработки;
- Определены тяжелые фракции сурьмяных отходов и получены сплавы ферросилиция электродуговым способом;
- Получен катодный металл сурьмы из промышленных отходов КСК методом электролиза с дальнейшим рафинированием металлической сурьмы;
- Показана экономическая эффективность получения металлической сурьмы из техногенных отходов КСК.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Теоретическое обоснование технологии переработки техногенных отходов КСК;
- Результаты экспериментальных исследований и технологии извлечения сурьмы из отходов (штейна и шлака) КСК на основе рафинирования;
- Технологии получения ферросилиция из отходов КСК и его экспериментальные результаты;
- Техничко-экономическое обоснование получения металлической сурьмы из техногенных отходов КСК.

Практическая значимость полученных результатов:

- разработанная технология комплексной переработки техногенных отходов КСК позволяет, получить металлическую сурьму и ферросилиций;
- низкая себестоимость разработанной технологии делает реализуемой в нынешних условиях в КСК, что позволяет улучшить экологическое состояние комбината;
- результаты исследований внедрены в Кадамжайский сурьмяной комбинат.

Личное участие автора в получении научных результатов. На протяжении ряда лет автор является непосредственным исполнителем работ

по исследованию и разработке технологии по переработке техногенных отходов промышленности юга Кыргызстана, выполненных в Ошском государственном университете, финансируемый Министерством образования и науки Кыргызской Республики и Институте природных ресурсов ЮО НАН Кыргызской Республики, по хозяйственным темам, результаты которых представлены в данной диссертации.

Непосредственно автором созданы основные элементы экспериментальной установки и на ее основе исследованы их физико-химические, эксплуатационные характеристики техногенных отходов.

Апробация работы. Основные положения диссертации, а также ее отдельные части докладывались на 2-научно-практической конференции «Проблемы образования и науки», посвященной 10-летию Кыргызской Республики и 5-летию образования Нарынского государственного университета (Нарын, 11-12 мая 2001г), на Республиканской научно-практической конференции «Проблемы обеспечения продовольственной безопасности Кыргызской Республики» Кыргызско-узбекского университета (Ош, 27-июня 2012), на международной научной конференции «Актуальные вопросы образования, науки, культуры и роль Ошского государственного университета в устойчивом развитии и расширении международной интеграции в образовательное пространство», посвященной 75-летию ОшГУ (Ош, 23-24-октября 2014г), на научно-технических семинарах Института природных ресурсов им. А.С.Джаманбаева ЮО НАН КР и на научных семинарах лаборатории «Перспективные технологии и материалы» ИПР и т.д.

Работа в полном объеме доложена на семинаре лаборатории «Перспективные технологии и материалы» Института природных ресурсов Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики (ИПР ЮО НАН КР), на Ученом совете Института природных ресурсов ЮО НАН КР, на научно-техническом совете Ошского государственного университета, Ошского технологического университета, Ошского государственного социального университета (КУУ).

Публикации по работе. По теме диссертационной работы опубликованы 7 научных статей, в том числе 2 статьи в зарубежном научно-техническом журнале «Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований» и «Международный журнал экспериментального образования» (Россия) и на Международном научном журнале в «Наука, образование и техника» Кыргызско-узбекского университета (Ош), на Республиканском научно-теоретическом журнале в «Наука и новые технологии» (Бишкек), на научном журнале в «Вестнике Ошского государственного университета» (Ош), Вестнике ЮО НАН КР и в материалах международных конференций, в которых изложено основное содержание диссертационной работы.

Получены 2 авторских свидетельства.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и заключений, списка использованных источников и приложения. Содержит 119 страниц, включая 10 рисунков, 25 таблиц и библиографию из 111 наименований.

В приложении приведены акты о внедрении и использовании результатов диссертационной работы.

ГЛАВА I. ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ В КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

1.1 Техногенные отходы Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК). Химический и фазовый состав.

Центрально-Азиатский регион являлся важнейшим минерально-сырьевым компонентом военно-промышленного комплекса Советского Союза. В наследство от этих приоритетов за время разработки недр и добычи полезных ископаемых на территории Кыргызской Республики накоплены сотни тысяч тонн отвалов забалансовых руд и хвостов от обогатительных фабрик, т.е за длительный период хозяйственной деятельности на территории Кыргызстана скопилось огромное количество твердых бытовых и промышленных отходов, содержащих радионуклиды, соли тяжелых металлов (кадмий, свинец, цинк, ртуть), а также токсичные вещества (цианиды, кислоты, силикаты, нитраты, сульфаты и), отрицательно влияющие на состояние окружающей среды и здоровье населения [7]. *Об этом говорится в Национальном докладе о состоянии окружающей среды КР за 2006-2011 годы.*

Образование отходов в Кыргызской Республике за 2010-2011 годы (тыс. тонн/год) представлено в таблице 1.

Таблица 1.

Наименование отходов, тыс. тонн/год	2010 год	2011 год
Сельское хозяйство, лесоводство и рыболовство	17,9	5,9
Горнодобывающая промышленность и разработка карьеров	5606,8	5826,7
Обрабатывающая промышленность	156,1	4294,1
Строительство	3,6	4,1
Другие виды экономической деятельности	22,4	22,1
Общий объём муниципальных отходов	1114,6	1173,8
Всего отходов	6921,4	11326,7
из них опасные отходы	5745,9	5876,2

В 2010 году 99,9% опасных отходов были отнесены к IV классу опасности, аналогичная тенденция сохранилась и в 2011 году (Таблица 2).

Таблица 2 - Распределение образовавшихся токсичных отходов в Кыргызской Республике по классам опасности (тыс. тонн)

Годы	Опасные отходы, всего	в том числе				
		I класса	II класса	III класса	IV класса	V класса
2010	5745,9	1,7	4,2	0,1	5739,8	0,1
2011	5876,2	1,6	1,3	0,1	5873,1	0,1

97% всех опасных отходов в 2010 году образовалось в Иссык-Кульской области, аналогичная тенденция сохранилась и в 2011 году (Таблица 3). Данные по наличию опасных отходов в Ошской и Нарынской областях отсутствуют.

Таблица 3 - Распределение образования опасных (токсичных) отходов по регионам Кыргызской Республики в 2011 году (тыс. тонн)

Наименование региона	Классы опасности отходов			
	I	II	III	IV
Баткенская область	-	-	-	55,2
Жалал-Абадская область	0,0	0,0	0,1	0,1
Иссык-Кульская область	1,6	-	-	5813,3
Чуйская область	-	1,3	0,0	3,6
Город Бишкек	0,0	0,0	0,0	0,9

50% всех мест, отведенных под хранение опасных (токсичных) отходов, находятся в городе Бишкек и его окрестностях. 65% всех площадей,

отведенных под хранение отходов, находятся в Иссык-Кульской области (Таблица 4, 5). Данные по Ошской и Нарынской областям отсутствуют.

Таблица 4 - Количество мест размещения опасных (токсичных) отходов и их общая площадь на 2010-2011 гг.

Наименование региона	Количество мест размещения токсичных отходов		Их общая площадь, га	
	2010 год	2011 год	2010 год	2011 год
Кыргызская Республика	50	46	406,5	354,5
Баткенская область	9	6	104,8	79,4
Жалал-Абадская область	5	14	5,0	5,6
Иссык-Кульская область	4	4	261,5	261,5
Чуйская область	8	4	34,5	6,5
Город Бишкек	24	18	0,7	1,5

Таблица 5 - Данные об объектах размещения опасных отходов, принадлежащих собственникам отходов по состоянию на 2010-2011 годы

Наименование региона	Количество объектов, единиц		Площадь, га		Масса отходов, тыс. тонн	
	2010 г.	2011 г.	2010 г.	2011 г.	2010 г.	2011 г.
Кыргызская Республика	108	2011	604,6	666,7	84858,9	94929,5
Иссык-Кульская область	11	99	247,7	247,8	76305,7	82122,0
Жалал-Абадская область	6	11	3,4	3,4	0,6	0,7
Нарынская область	5	6	0,6	0,6	0,5	0,3
Баткенская область	21	5	104,9	99,5	8316,9	8305,6
Чуйская область	16	9	52,4	53,3	227,9	236,0
город Бишкек	43	16	195,2	261,8	6,9	4264,3
город Ош	6	46	0,2	0,2	0,3	0,6

В Кыргызстане накоплено более 83 млн тонн токсичных отходов. Наибольшее их количество накоплено в Иссык-Кульской области и по данным 2010 года, составляет 91,83% (Рис.1).

Накоплено токсичных отходов в Кыргызской Республике в разрезе областей и города Бишкек, тыс. тонн

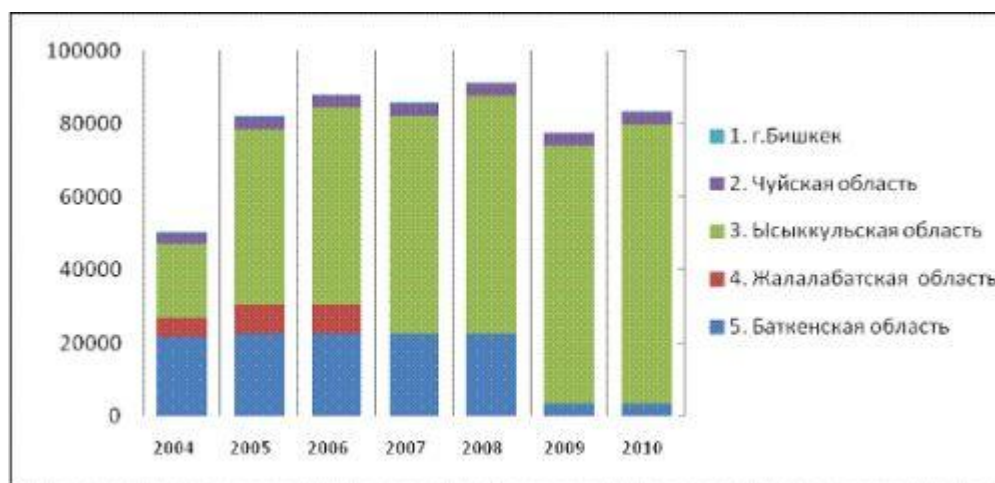


Рис.1 - Токсичные отходы Кыргызстана по данным 2010 года



Рис.2 - Размещение токсических хвостохранилищ в Кыргызстане

В 2010 году в Кыргызстане образовалось 1114,5 тыс. тонн муниципальных отходов (Таблица 6). 62% всех отходов приходится на город Бишкек, где проживает более 800 тыс. человек.

Таблица 6 - Образование муниципальных отходов по регионам за 2010-2011 гг.

Наименование региона	Отходы, тыс. тонн	
	2010 год	2011 год
Кыргызская Республика	1114,6	1173,8
Иссык-Кульская область	148	109,3
Жалал-Абадская область	77	82,7
Нарынская область	15	17,8
Баткенская область	2,6	4,5
Ошская область	16,3	9,6
Таласская область	18,3	15,3
Чуйская область	55,4	98,7
город Бишкек	692,4	729,6
город Ош	90,1	106,2

Таблица 7 - Динамика образования муниципальных отходов в Кыргызстане (тыс. тонн)

Наименование отходов	2006 год	2007 год	2008 год	2009 год	2010 год	2011 год
Муниципальные отходы*	617,8	663,4	1008,6	2656,7	1114,6	1173,8

В 2009 году наблюдается резкое увеличение объемов образования муниципальных отходов с последующим снижением в 2010 году за счет показателей города Бишкек.

Наибольшие показатели образования муниципальных отходов на душу населения приходятся на 2009 год и составляет порядка 490 кг/человек.

Динамика прироста населения уступает уровню роста образования муниципальных отходов (Таблица 8). В 2011 году было образовано 211,4 кг отходов на человека.

Таблица 8 - Количество образованных твердых бытовых отходов на душу населения

Наименование	Единица измерения	2006 год	2007 год	2008 год	2009 год	2010 год	2011 год
Муниципальные отходы на душу населения*	кг/ человек	117,7	125,4	188,6	490,3	203,5	211,4

По данным МП «Газалык», ответственного за управление муниципальными отходами в городе Бишкек, наблюдается постоянное значительное увеличение объемов образования и вывоза муниципальных отходов (Таблица 9). Так, в 2009 году увеличение составило 20% по сравнению с предыдущим годом, а в 2010 году — 19%.

Таблица 9 - Образование и вывоза муниципальных отходов в г. Бишкек

Вывезено ТБО на городскую свалку города Бишкек, тыс. куб. м					
2006 год	2007 год	2008 год	2009 год	2010 год	2011 год
1440,0	1524,0	1600,0	1917,7	2364,3	2431

Таблица 10 - Отношение площади мест размещения муниципальных отходов к объемам их образования в 2010 и 2011 гг.

Наименование региона	Образовано муниципальных отходов, тыс. тонн		Площадь мест размещения муниципальных отходов, га		Отношение объема годового образования отходов к площади мест размещения, тыс. тонн/га	
	2010 год	2011 год	2010 год	2011 год	2010 год	2011 год
Кыргызская Республика	1114,6	1173,8	215,2	221,4	5,2	5,3

Иссык-Кульская область	148	109,3	43,2	39,7	3,4	2,8
Жалал-Абадская область	77	82,7	43,7	39,5	1,8	2,1
Нарынская область	15	17,8	9,3	9,6	1,6	1,9
Баткенская область	2,6	4,5	10	9,7	0,3	0,5
Ошская область	16,3	9,6	4	4,0	4,1	2,4
Таласская область	18,3	15,3	3	3,0	6,1	5,1
Чуйская область	55,4	98,7	18	31,9	3,1	3,1
Город Бишкек	692,4	729,6	22	22,0	31,5	33,2
Город Ош	90,1	106,2	62	62,0	1,4	1,7

На 2011 год, по данным Республиканской санэпидемстанции, имеется 31 полигон отходов потребления, из которых более половины (55%) не соответствуют санитарным нормам. Существующие контейнеры и спецавтотранспорт не удовлетворяют потребностям городов. Полностью разрушена система раздельного сбора мусора (пищевых отходов, макулатуры, текстиля, металлолома и т.д.). Система очистки территорий от бытовых отходов несовершенна, не проводится сортировка и использование бытовых отходов в качестве вторичного сырья, переработка отходов остается на низком уровне. Крупнейшие полигоны отходов потребления городов Бишкек, Ош и других населенных пунктов страны размещались и эксплуатировались с нарушениями санитарных и экологических требований и являются источниками загрязнения окружающей среды (Таблица 11).

Таблица 11 - Территории, отведенные под размещение отходов в Кыргызстане, 2010 год

Наименование отходов	Площадь, га
Токсичные отходы	406,5*
Муниципальные отходы	215,2*
Радиоактивные отходы	650**
Полигон Республиканского спецкомбината	302***

Из этого распределения видно, что территория Кыргызстана покрыта различными вредоносными отходами, что необходимо их утилизировать, переработать и полезно использовать. Тенденция роста промышленных отходов проявляется во всех республиках, что свидетельствует о явно недостаточном вовлечении промышленных отходов во вторичную переработку и использование.

Основные промышленные источники отходов по нашей республике в разрезе регионов приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Основные промышленные источники отходов в Кыргызской Республике[1,2]

Располо- ние	Вид произв- ва	Кол-во отходов, тыс.т. (2008г.)	Тип складир-я	Вид перер- ки	Основне загрязли
п.г.т. Хайдаркан	ГОК (Запас 20000 т.)	20477.2 (0.001-0.05%) (20 тыс.тоннаPb)	хвостохранилища, шламонакопители	не ведется	ртуть, сурьма
г. Кадамжай	ГОК	4851.2 (4%) (19тыс. тонна Sb)	хвостохранилища, шламонакопители	не ведется	сурьма, ртуть
Урочище Кумтор	ГОК	14658.1	хвостохранилище	не ведется	Цианиды
п.г.т. Казарман	ГОК	4578.3	хвостохранилище	не ведется	Цианиды
п.г.т. Ак- Тюз, Орловка	ГОК, ГМК	3314.0	хвостохранилища	не ведется	соли тяжелых металлов, цианиды
г. Кара- Балта	ГРК	36421.7	хвостохранилище	не ведется	урановый ряд элементов, цианиды
<i>Итого по республике:</i>		<i>84300,5</i>			

Согласно Государственного кадастра отходов Кыргызской Республики, составленного в 2008 г., специалистами Госагентства по геологии и минеральным ресурсам, общий объем отвальных пород и хвостов только горнорудных предприятий страны составляет более 430 млн. м³, или почти 500 млн. т.

По неполным данным этого кадастра, геологические запасы благородных, цветных и редких металлов только в хвостохранилищах исчисляются сотнями тысяч тонн [2]. Они содержат, в суммарном исчислении, следующие ценные компоненты, идентичные исходному минеральному сырью: золото – 41,7 т; серебро – 84 т; цинк – 66 тыс. т; сурьма – 55 тыс. т; свинец – 36 тыс. т; флюорит – 33 тыс. т; барий – 23 тыс. т; ртуть – 12 тыс. т; триоксид вольфрама – 11 тыс. т; медь – 6,2 тыс. т; редкоземельные элементы – 1,2 тыс. т; теллур – 350 т; кадмий – 189т.

В отвалах бедных и некондиционных (по меркам прошлого века) руд и огарков содержатся следующие полезные компоненты: флюорит – 72 тыс. т; сурьма – 4,2 тыс. т; свинец – 2,0 тыс. т; молибден – 122 т; ртуть – 82 т; окись бериллия – 28 т и другие компоненты (пирит, мышьяк, сера и т.д.).

Отметим, что по количеству отходов (таблица 3.2) КСК занимает третье место после Кумтора и Хайдарканского ртутного комбината.

Техногенные отходы Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК).

Одним из первых обнаруженных промышленных сурьмяных месторождений было Кадамжайское (1914г) (Рис. 3). Его первооткрывателем является С.П.Александров – коллектор ферганской радиевой экспедиции, возглавляемой А.А.Черновым. Однако это открытие не привлекло внимание, и разведка месторождения, обнаружившая большие запасы сурьмы, было начато только в 1925г.

В таблице 13 приведена информация об отходах КСК по состоянию на 1 января 2014 года.

Таблица 13 - Сведения об отходах Кадамжайского сурьмяного комбината
(на 1 января 2014 года)

№, п/п	Наименование отходов	Промплощадки КСК, тыс.т.
1.	Отвалы вскрышных и вмещающих пород	613
2.	Хвосты обогащения	5963
3.	Шлаки и огарки металлургического производства	500
4.	Шламы металлургического производства	433
И Т О Г О:		7509

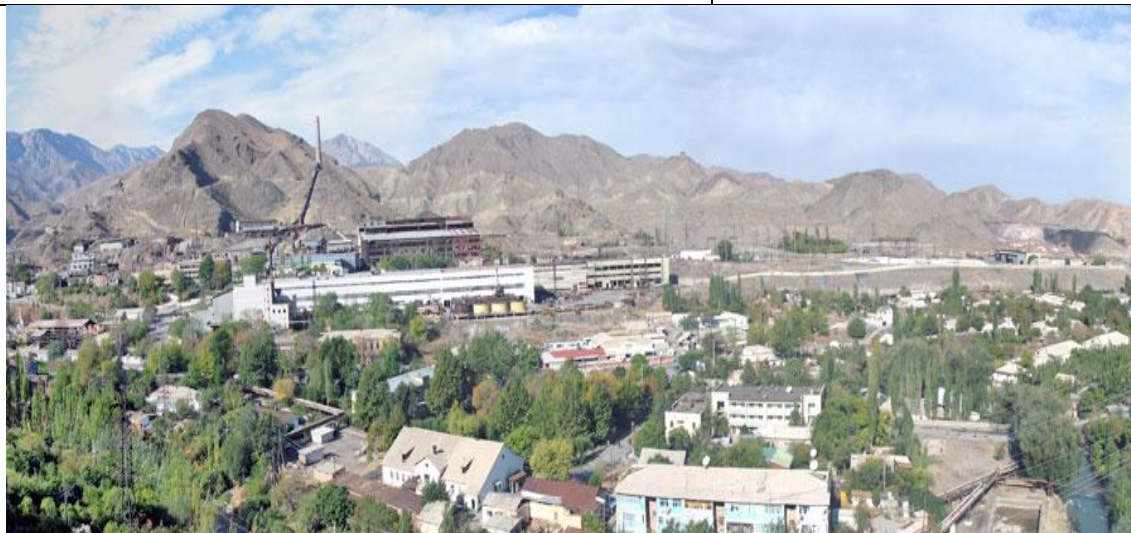


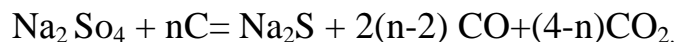
Рис. 3. Общий вид Кадамжайского сурьмяного комбината и г. Кадамжай. Отходы, отвалы, шлаки и хвосты обогащения КСК(правая часть рисунка).

На опытно – промышленном заводе комбината вначале были проведены испытания на сырье Кадамжайского рудника, а позднее на рудах Тургайского, Раздольинского и Хайдарканского рудников: таким образом, опытно – промышленный завод оказался центром всех работ, связанных с разработкой пирометаллургии сурьмы [53].

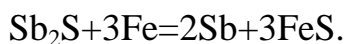
Для получения удовлетворительных результатов при осадительной плавке – бедного сурьмой штейна и не слишком загрязненной железом черновой сурьмы–штейн должен быть достаточно легкоплавкими и не слишком большой плотности.

В реальных условиях плавки на штейн наличием сильно восстановительной атмосферы определяются вероятность быстрого

превращения сульфата натрия в сульфид, образования штейновой фразы по реакции [53,99]:



А также восстановления сурьмы из окисных соединений до металла.



Последнее обычно не приводит к образованию отдельной металлической фазы, поскольку небольшое количество выделившейся сурьмы полностью растворяется в штейне [99]

Шлаковые и штейновый отвалы.

Для размещения твердых отвальных продуктов отделения руднотермических печей, образующихся в результате пирометаллургического способа получения металлической сурьмы, используется отвал, расположенный на расстоянии 1,5 км от цеха основного производства на южном склоне сухого русла Анхор-Сай [99].

Штейновый отвал, площадью 2,4 га, содержит 283 тыс т. штейна с удельным весом 2,5 тн/м³.

Штейн представляет собой твердый порошкообразный материал оливково-черного цвета.

Химический состав штейна: Fe-45%, NaO – 8-15%, S – 25-35%, Sb – 3-5%, As – 0,2-1%, Si-2-5% [53].

В связи с повышенным содержанием сурьмы штейн осадительной плавки не может считаться отвальным продуктом. В настоящее время комбинатом прорабатывается вопрос разработки проекта по экологической реабилитации штейнового отвала с попутным получением сурьмосодержащего продукта.

Шлаковый отвал расположен на общей инженерно-обустроенной территории со штейновым отвалом. Площадь отвала составляет 4,2 га. Шлак – твердый отвальный продукт отделения руднотермических печей, образующийся в результате пирометаллургического способа получения металлической сурьмы.

Химический состав шлака: сурьмы – 0,2-0,5%, оксид натрия – 8-15%, оксид кремния – 50-60%, оксид кальция -8-15%, оксид алюминия – 6-10%,

мышьяк – 0,05%. Класс опасности отхода - третий, Фактически уложенный объем шлаков-447,3 тыс.т.

Склад условно-отвальных кеков

Кеки–пастообразный или порошкообразный материал, являющийся остатком процесса выщелачивания при гидрометаллургическом способе получения металлической сурьмы.

После промывки и сушки, кеки размещаются на специальном, инженерно-обустроенном хранилище. Хранилище занимает 2га.

Элементарный химический состав кеков:

- сурьма-2,5-3,0%,
- окись кремния-35,0-37,0%,
- окись кальция – 3,0-4,0%,
- окис натрия – 5,0-6,0%,
- мышьяк – 0,4%,
- сера общая – 16,0-17,0%.

1.2 Обзор исследований. Анализ способов металлургической переработки отходов КСК.

Исследованием переработки сурьмяного штейна занимались А.А.Разловский, Л.И.Гамалий, З.С.Горовая, и др.[66] с целью выщелачивания штейна с добавлением сульфитно-щелочного раствора и элементарной серы в лабораторных условиях до электролиза, а М.Б.Баткибекова, Т.Ш.Джунушалиева [6] исследовали способы получения сурьмы из отходов сурьмяного производства с использованием электродугового метода.

А технологиями переработки сурьмянных кеков занимались С.А.Баев и другие [3]. Они для растворения ионов сурьмы использовали азотнокислый раствор. Данную технологию не возможно использовать для переработки отходов КСК по получению металлической сурьмы. Так как отходы КСК выщелачиваются в сульфитно-щелочных растворах.

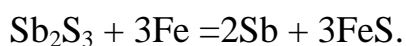
1.2.1 Пирометаллургические методы переработки

Осадительная плавка применяется для получения черновой сурьмы из крудума и сульфидных концентратов. Наиболее выгодно ее применять для переработки сырья, содержащего не ниже 45-65% Sb, хотя иногда этот метод оправдывает себя при переработке концентратов с содержанием 28-30% Sb [17,18,29,47,53,58,70,78].

Осадительная плавка сурьмяных материалов основана на большем сродстве серы и кислорода к железу, чем к сурьме.

При плавке сульфиды и окислы сурьмы реагируют с железом, образуя сернистое или закисное железо и металлическую сурьму, капельки которой собираются на подине печи, а пустая порода ошлаковывается [47,48,57,60,62,98]. Расплавленные сурьма, сернистое железо и шлак в ванне расслаиваются, так как обладают различными удельными весами. Таким образом, достигается возможность разделить их.

Восстановление сурьмы при осадительной плавке происходит по реакции [107]:

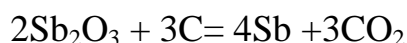
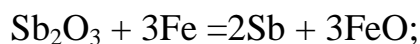


Полученное при этом сернистое железо переходит в так называемый штейн. Это реакция успешно протекает при 1100-1150⁰С. Для полного восстановления сурьмы необходим избыток железа в количестве 5-10% против теоретического [24]. При отсутствии избытка железа часть сульфидов сурьмы не прореагирует с ним и образует с сернистым железом штейн. Добавление избытка железа свыше 10% ведет к загрязнению получаемого чернового металла железом и отрицательно сказывается на результатах плавки. При значительном избытке железа в шихте может получаться черновая сурьма с содержанием сурьмы 70-80%. Такой металл из-за большого содержания железа имеет высокую температуру плавления, поэтому плохо расслаивается в ванне и трудно отделяется от штейна и шлака. Штейн же насыщается железом, удельный вес его повышается и приближается к удельному весу железистой сурьмы. Эти явления ведут к увеличению потерь сурьмы, которая в виде

капелек (корольков) запутывается в шлаке и особенно в штейне. Излишнее железо в процессе плавки частично может окисляться, окислы железа повышают вязкость и температуру плавления шлака [83,94,99,104].

Следовательно, чрезмерный избыток железа в шихте не только не улучшает показателей плавки, но и увеличивает ее продолжительность и повышает потери металла со шлаком и штейном. Рафинирование железистой сурьмы затруднительно и связано с дополнительными затратами.

Окислы сурьмы, содержащиеся в перерабатываемом сырье, реагируют с железом и углеродом, находящимся в шихте, восстанавливаясь до металлической сурьмы по следующим реакциям [89,107]:



Благодаря протеканию этих реакций осадительной плавкой возможно перерабатывать не только чисто сульфидное сырье, но и сульфидно – окисленные концентраты, а также обороты сурьмяного производства, например шлаки рафинировочной плавки [107].

В табл. 14 приведен состав нескольких сортов сурьмяных концентратов, перерабатываемых осадительной плавкой и содержащих сурьму в различных формах, а пустую породу - в основном в виде кремнезема.

Сурьмяные концентраты с содержанием более 12-15% окислов кальция, магния и алюминия не пригодны для переработки осадительной плавкой [97,111].

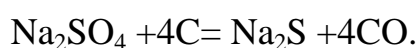
Железо, необходимое для реакции восстановления сурьмы, вводится в шихту в виде чугуновой или стальной стружки [106].

Для создания восстановительной атмосферы, как над слоем шихты, так и в самой шихте при осадительной плавке в шихту добавляют восстановитель [25]: это снижает окисление сурьмы и потери ее при плавке в виде летучей триоксида. В качестве восстановителя используют древесный уголь, каменноугольную мелочь или коксик. Обычно в шихту вводят 3-4% восстановителя от веса концентрата.

Таблица 14. – Химический состав после восстановления.

Номер пробы	Химический состав, %									
	Sb _{общ}	Sb _{сульф}	As	Pb	Fe	S _{общ}	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
1	28,7	11,84	0,2	0,1	3,0	7,8	46,58	2,4	0,6	2,1
2	27,96	20,7	0,16	0,08	1,9	11,9	43,2	1,6	0,8	1,8
3	26,95	16,26	0,18	0,12	8,0	15	23,8	5,1	0,4	6,2
4	30,66	17,7	0,07	0,09	4,4	14,8	26,3	4,8	0,6	9,8
5	34,1	13,5	0,03	2,34	1,6	8,1	42,9	3,76	1,0	2,1

Избыток восстановителя в шихте не улучшает показателей плавки [18], а ведет к повышенному расходу флюса. Если в качестве флюсующей добавки применяется сульфат натрия, то при избытке углерода он восстанавливается до сернистого натрия по реакции:



Образующийся сернистый натрий не ошлаковывает пустую породу, а образует с сернистым железом штейн. В результате этого повышается расход сульфата [53,99].

Осадительная плавка.

Правильный подбор состава шлака имеет важное значение, так как от него зависит температура плавки, извлечение и потери металла при плавке, а следовательно, и стоимость передела.

Состав шлака выбирают в зависимости от состава исходного сырья и температуры, необходимой для проведения процесса [64,72,74]. Температура плавления шлака должна быть, возможно более низкой, но достаточно высокой для того, чтобы обеспечить протекание химических реакций между компонентами шихты до расплавления шлака; в тоже время она должна быть выше температуры плавления штейна и получаемой черновой сурьмы.

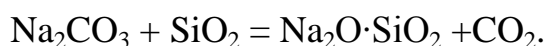
Шлак должен быть дешевым. Это значит, что для его образования должно добавляться наименьшее количество наиболее дешевых флюсов [84].

Кроме этого, шлак должен быть по составу таким, чтобы содержание сурьмы и штейна в нем было минимальным. Для этого необходимо, чтобы шлак был достаточно легким, плавился при низкой температуре, имел малую вязкость и не растворял соединений сурьмы. Для хорошего разделения шлака и штейна удельный вес шлака должен быть ниже удельного веса штейна не менее, чем на единицу [103,104,105].

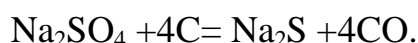
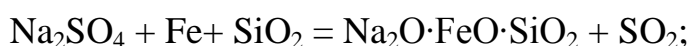
Перечисленным требованиям наиболее отвечают шлаки, содержащие окислы или соли щелочных металлов. В качестве флюса, применяющегося для образования окиси натрия в шлаке, могут быть использованы сода (углекислый натрий) и сульфат натрия. Сода при высоких температурах диссоциирует с образованием окиси натрия и углекислого газа по реакции [14,52,57]:



а также разлагается кремнекислотой с образованием двухкомпонентного шлака и углекислого газа:



Сульфат натрия при плавке взаимодействует с железом, кремнеземом и углеродом по следующим реакциям [21,46,50,51,53,99]:



Так как в подавляющем большинстве сурьмяных руд и концентратов вмещающие породы представлены минералами, содержащими в основном кремнезем (SiO_2), то целесообразно получать шлаки кислые, т.е. содержащие свыше 40% кремнезема [43,46].

Осадительную плавку сурьмяных материалов ведут с расчетом получения шлаков с содержанием 40-45% кремнезема, 25-30% закиси железа, 15-20% окиси натрия и 10-15% прочих компонентов.

В целях экономии сульфата натрия в шихту добавляют шлаки от рафинирования черновой сурьмы [21,25,59,102,104]. Кроме снижения расхода сульфата натрия, повышается скорость расплавления шихты в печи и становится возможным доизвлекать сурьму, содержащуюся в рафинировочном шлаке.

Положительное влияние на процесс плавки оказывает присутствие в шихте фтористого кальция (Ca F_2), часто встречающегося в сурьмяных рудах [53]. Он способствует разжижению шлака, понижению температуры его плавления и снижению содержания в нем сурьмы. Для получения хороших результатов извлечения сурьмы достаточно иметь в концентрате 10-12% фтористого кальция. Обычно проплав шихты из таких концентратов повышается на 20-30%.

Однако специальная добавка в шихту фтористого кальция как флюса вызывает увеличение расхода железной стружки и сульфата натрия, поэтому целесообразность специального завоза этого флюса для применения должна быть предварительно проверена.

Для богатых концентратов, содержащих свыше 50% Sb, и для крудума применяется осадительная плавка без ошлакования пустой породы. При плавке таких богатых материалов образуется большое количество штейна и лишь незначительное количество пустой породы, подлежащей ошлакованию. Образующийся штейн частично растворяет кремнезем, основную же массу пустой породы выгребают через окна или выпускают из печи вместе со штейном. При таком методе плавки не требуются флюсы для ошлакования пустой породы, процесс идет с наименьшими потерями сурьмы с газами, так как обрабатываемый материал загружается под слой штейна.

Подготовка шихты.

Хорошо подготовленная шихта является основной для успешного проведения металлургического процесса [88], поэтому подготовке шихты должно уделяться особое внимание. При правильной организации работ на

заводе должно быть раздельное хранение разных сортов концентрата и оборотных продуктов.

Поступающие на заводы концентраты различны по составу, крупности и влажности. Храниться они должны на закрытых складах с отсеками или бункерами для хранения отдельных видов сырья [108].

Влажные концентраты, поступающие на осадительную плавку, сушат, так как влага снижает производительность печей и ведет к повышенному расходу топлива на ее испарение. Сушка концентратов должна обеспечить снижение содержания влаги до 3-5%; более полное удаление влаги из мелких концентратов вызывает при транспортировке и приготовлении шихты большее пылеобразование, приводящее к потерям и загрязнению атмосферы в цехе.

Из-за низкой температуры плавления сульфида и окислов сурьмы, а также из-за легкой окисляемости сульфида сурьмы нагревать концентрат при сушке нужно до температуры не выше 300°C. При более высоких температурах трехсернистая сурьма окисляется и концентрат спекается.

Сушку концентрата на заводах, расположенных в местности с большим количеством солнечных дней в году, можно вести на открытых площадках. Для сушки концентрата возможно также использовать тепло отходящих газов отражательных печей. Для этого сооружается разветвленная сеть газоходов, плотно перекрытых чугунными плитами, на которых подсушивается концентрат.

Наиболее подходящими аппаратами для сушки концентрата являются барабанные сушилки как с вращающим барабаном, обогреваемым горячими газами печей или от сжигания топлива, так и паровые со стационарным барабаном и с вращающимся внутри перемешивающим механизмом. Барабанные сушилки обычно оборудованы циклонами для улавливания пыли, образующейся при сушке, загрузочными и разгрузочными устройствами и трубой или вентилятором для отсоса газов [76].

Применение в шихте крупных кусков сульфата, рафинировочного шлака, штейна и особенно концентрата отрицательно сказывается на процессе и

результатах плавки: увеличивается продолжительность плавки, снижается выход черновой сурьмы, увеличивается угар металла и потери сурьмы со шлаком. Поэтому кусковой материал перед плавкой дробят до кусков размером не более 50 мм на щековых дробилках [80].

Из чугунной стружки, вводимой в шихту, предварительно удаляют куски размером более 20мм, так как, попадая в шихту, они не успевают прореагировать при плавке и целиком переходят в черновой металл, что в последующем затрудняет его рафинирование. Стальную стружку подвергают магнитной сепарации для отделения крупных кусков и механических примесей цветных металлов.

Расчитанное количество составляющих шихты дозируют и направляют на смешение в смесители непрерывного или периодического действия.

При небольших масштабах производства применяются смесители периодического действие. Отвешенные или отмеренные количества концентрата, флюсов, полупродуктов и восстановителя загружаются в смесители; в течение установленного времени шихта перемешивается, после чего выгружается из смесителя.

Однородность шихты после смешения имеет важное значение для успешного проведение плавки. При плавке взаимодействие компонентов шихты происходит почти без участие газовой среды и без перемешивания, в результате взаимного соприкосновение поверхностей частиц или расплава. В хорошо перемешанной шихте обеспечивается наиболее соприкосновение частиц компонентов шихты и создаются лучшие условия для протекания нужных реакций и быстрейшего расплавление шихты.

Расчет шихты для осадительной плавки

Ниже приводится схема примерного расчета шихты для осадительной плавки сурьмяного флотационного концентрата.

Для расчета шихты принимаем следующий состав сухого концентрата: сурьмы всего 33,3%, в том числе в виде сульфида 24,8%,трехоксида 0,8%,

четыреоксида 3,2%, пятиоксида 4,5% железа всего 2,8%, из них металлического 1,8%, кремнезема 42%, прочих 21,9%.

Состав рафинировочного шлака, используемого для переработки с шихтой осадительной плавки в количестве 20 кг на 100 кг концентрата, примем: сурьмы всего 26%, в том числе металлической 5,2%, закиси железа 3,2%, кремнезема 8,4%, окиси натрия всего 30,4%, в том числе сульфата натрия 16,6%. В качестве флюса применяется сульфат натрия, содержащий Na_2SO_4 95,0%, прочих 5,0%. Выгорание серы при плавке (степень десульфуризации) примем равным 15%. Расчет ведем на 100 кг сухого концентрата.

Для определения количества получаемого при плавке отвального шлака необходимо принять его состав, на которой вести расчет, и определить количество пустой породы, содержащейся в сырье, которую необходимо перевести в шлак. Примем для данного случая расчетный состав шлака: кремнезема 40%, закиси железа 30%, окиси натрия 20%, прочих компонентов 10%.

В концентрате содержится кремнезема 42%, или на 100 кг концентрата 42 кг. В рафинировочном шлаке содержится кремнезема 8,4% или на 20 кг около 1,7 кг. Всего кремнезема поступает в шихту

$$42 + 1,7 = 43,7 \text{ кг.}$$

Количество отвального шлака будет

$$43,7 \cdot 100 / 40 = 109,25 \text{ кг.}$$

Для образования 109,25 кг шлака при содержании в нем 20% Na_2O необходимо окиси натрия.

$$109,25 \cdot 20 / 100 = 21,85 \text{ кг}$$

В рафинировочном шлаке содержится окиси натрия

$$20 \cdot 30,4 / 100 = 6,08 \text{ кг.}$$

Необходимо добавить в шихту окиси натрия

$$21,85 - 6,08 = 15,77 \text{ кг.}$$

Дополнительное количество окиси натрия образуется из сульфата натрия. Исходя из их химического состава, известно, что 62 кг окиси натрия образуются из 142кг сульфата.

На образование 15,77кг окиси натрия необходимо добавить в шихту стопроцентного сульфата натрия

$$15,77 \cdot 142 / 62 = 36,2 \text{ кг}$$

Или принятого состава

$$36,2 / 0,95 = 39,1 \text{ кг.}$$

Количество необходимого для шихты железа определяется по следующему расчету: потери сурьмы в виде летучих соединений с газами примем равными 15%. Тогда на основании состава исходного концентрата и шлака в реакции восстановления будет участвовать сурьмы: из сульфида в концентрате

$$24,8 \cdot 0,85 = 21,08 \text{ кг}$$

из трехокиси в концентрате

$$0,8 \cdot 0,85 = 0,68 \text{ кг}$$

Из четырехокиси в концентрате

$$3,2 \cdot 0,85 = 2,72 \text{ кг}$$

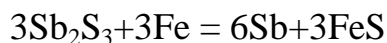
Из пятиокиси в концентрате

$$4,5 \cdot 0,85 = 3,83 \text{ кг}$$

Из пятиокиси содержащейся в шлаке

$$20 \cdot (26 - 5,2) \cdot 0,85 / 100 = 3,54 \text{ кг}$$

Восстановление сурьмы из сульфида происходит по реакции

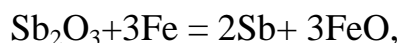


Т.е на 243,2 кг сурьмы расходуется 168кг железа.

На 21,08кг сурьмы потребуется железа

$$168 \cdot 21,08 / 243,1 = 14,6$$

Восстановление трехокиси происходит по реакции



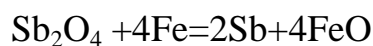
Т.к на 243,1 кг сурьмы расходуется 168 кг железа

На 0,68 кг сурьмы потребуется железа $0,68 \cdot 168 / 243,1 = 0,5$ кг

При этом образуется: на 243,1 кг сурьмы 216 кг закиси железа, а на 0,68 кг сурьмы получится закиси железа

$$216 \cdot 0,68 / 243,1 = 0,6 \text{ кг}$$

Восстановление четырехоксида происходит по реакции



Т.е. на 243,1 кг сурьмы расходуется 224 кг железа.

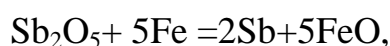
На 2,72 кг сурьмы потребуется железа

$$224 \cdot 2,72 / 243,1 = 205 \text{ кг}$$

При этом образуется: на 243,1 кг сурьмы 288 кг закиси железа, а на 7,37 кг сурьмы получится закиси железа.

$$288 \cdot 2,72 / 243,1 = 3,2 \text{ кг}$$

Восстановление пятиоксида происходит по реакции



Т.е. на 243,1 кг сурьмы расходуется 280 кг железа, а на 7,37 кг сурьмы потребуется железа

$$280 \cdot 7,37 / 243,1 = 8,5 \text{ кг}$$

При этом образуется: на 243,1 кг сурьмы 360 кг закиси железа, а на 7,37 кг сурьмы получится закиси железа

$$360 \cdot 7,37 / 243,1 = 10,9 \text{ кг}$$

Таким образом, на восстановление сурьмы из ее соединений, из концентрата и рафиниричного шлака необходимо железа

$$14,6 + 0,5 + 2,5 + 8,5 = 26,1 \text{ кг}$$

Кроме этого, для полноты осаждения принимаем избыток железа на 100% или 2,6 кг закиси железа после реакций восстановление будет получено

$$0,6 + 3,2 + 10,9 = 14,7 \text{ кг}$$

Разложение сульфата натрия железом происходит по реакции



На 142 кг сульфата натрия расходуется 56 кг железа: в шихте находится сульфата натрия (с рафинировочным шлаком собственно сульфата)

$$(20 \cdot 16,6 + 36,2) / 100 = 39,5 \text{ кг}$$

На 39,5 кг сульфата натрия потребуется железа

$$56 \cdot 39,5 / 142 = 15,6 \text{ кг}$$

По реакции образуется: на 142 кг сульфата натрия 72 кг закиси железа, а на 39,5 кг сульфата натрия получится закиси железа

$$72 \cdot 39,5 / 142 = 20 \text{ кг}$$

Так как в концентрате содержится 1,8 кг металлического железа, в шихту необходимо добавить

$$(26,1 + 2,6 + 15,6) - 1,8 = 42,5 \text{ кг железа.}$$

Получается закись железа, образующая шлак

$$14,7 + 20 = 34,7 \text{ кг}$$

Это дает содержание FeO в шлаке $34,7 \cdot 100 / 109,25 = 31,8\%$

Угольный пыли (восстановителя) берут в количестве 3-4% от веса концентрата.

Результаты расчетов приведены ниже:	кг	%
Сурьмяный концентрат.....	100	49
Рафинировочный шлак.....	20	9,8
Сульфат натрия	38,1	18,7
Железо	42,5	20,8
Угольная пыль	3,5	1,7

При использовании в качестве флюса соды расчет количества железа, необходимого для осаждения сурьмы, аналогичен расчету, приведенному для шихты, когда флюсами служит сульфат.

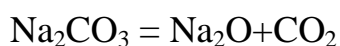
Количество необходимой соды рассчитывают из расчета получения шлака с содержанием окиси натрия 25% , кремнезема 45%. Тогда для данного случая выход шлака составит

$$43,7 \cdot 100 / 45 = 97 \text{ кг}$$

Для образования 97 кг шлака при содержании в нем 25% Na₂O необходимо окиси натрия

$$97 \cdot 25 / 100 = 24,3 \text{ кг}$$

Окись натрия образуется из соды по реакции



По этой реакции, на получение 62 кг Na_2O необходимо израсходовать 106 кг Na_2CO_3 .

В шихту же необходимо добавить соды при содержании в ней 98% Na_2CO_3 для ввода в шлак 24,3 кг Na_2O :

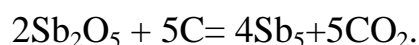
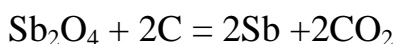
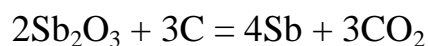
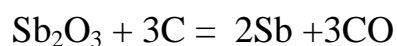
$$106 \cdot 24,3 / (62 \cdot 98) = 42,4 \text{ кг соды}$$

Количество углевода вводимого в шихту установлено практикой в размере 8-10% от веса концентрата.

Восстановительная плавка.

Восстановительная плавка основана на легкой восстановимости окислов сурьмы при сравнительно низкой температуре. Сущность процесса состоит в восстановлении окислов сурьмы до металла и ошлакования пустой породы, содержащейся в перерабатываемом сырье. Восстановителем служит твердый углерод древесного или каменного угля или кокса.

Процесс восстановления окислов сурьмы углеродом протекает по следующим реакциям:



Восстановление осуществляется при 800-1000⁰С, эта температура вполне достаточна для протекания указанных реакций и вместе с этим позволяет получать продукты плавки в расплавленном виде. Содержащаяся в перерабатываемом сырье пустая порода ошлаковывается флюсами. Поскольку температура процесса сравнительно низкая, то добавляемые в шихту флюсы должны обеспечить получение легкоплавкого шлака с малым удельным весом. В качестве флюсов, отвечающих этим требованиям, применяют соду и поташ. Шлаки при этих флюсах имеют низкую температуру плавления, малый удельный вес и очень подвижны. Эти свойства позволяют легко отделять образующуюся сурьму от шлака. В качестве флюса при восстановительной

плавке могут быть также использованы шлаки, получаемые при рафинировании сурьмы от мышьяка, которые содержат до 45% окиси натрия.

При восстановительной плавке сурьмы также восстанавливаются присутствующие в шихте окислы других металлов; восстановленные металлы загрязняют сурьму. К таким легко восстанавливающимся окислам, чаще всего встречающимся в сурьмяном сырье, относятся окислы мышьяка и свинца. Другие, более трудно восстанавливающиеся окислы, например окислы железа, при применяемых низких температурах не восстанавливаются и переходят в шлак.

Высокая стоимость применяемых флюсов и сравнительно большие потери сурьмы со шлаками и при улетучивании позволяют применять восстановительную плавку только для богатых материалов, содержащих свыше 40% Sb. Восстановительной плавкой в отражательных печах могут перерабатываться чисто окисленные концентраты и огарки от обжига «намертво», но основным сырьем для этого процесса является пыль, уловленная при очистке газов сурьмяных заводов.

Восстановительную плавку можно вести в отражательных и коротких барабанных печах, по конструкции аналогичных применяемым для осадительной плавки, а также в шахтных и электрических печах.

Расчет и подготовка шихты

Как и при осадительной плавке, результаты восстановительной плавки в значительной мере зависят от качества подготовки шихты. Процесс восстановления окислов сурьмы и ошлакования пустой породы происходит между соприкасающимися поверхностями частиц перерабатываемого сырья, флюсов и восстановителя. Поэтому в процессе подготовки шихты необходимо обеспечить достаточное измельчение и хорошее перемешивание компонентов шихты.

Крупнокусковые окисленные руды, огарки от обжига намертво, а также рафинировочный шлак и восстановитель перед плавкой дробят до крупности не более 15 мм.

Поскольку для восстановительной плавки используется богатое сырье, организации хранения и транспортировке его должно уделяться особое внимание. Лучше всего эти материалы хранить в бункерах. Особенно затруднительна транспортировка тонкой пыли, улавливаемой при очистке газов сурьмяных заводов, поэтому необходимо стремиться уменьшать число перегрузок ее.

Отвешенные компоненты шихты смешивают, как и для шихты осадительной плавки, в смесителях непрерывного или периодического действия; смесители должны быть максимально уплотнены, чтобы шихта не распылялась. От шихтосмесителя к печам шихту транспортируют по шнекам, в контейнерах или кубелях.

Состав шихты для восстановительной плавки в отражательных печах редко рассчитывают чаще устанавливают практически применительно к данному сырью и условиям. Это объясняется тем, что отражательные печи не являются совершенным аппаратом для восстановления и результаты процесса в них в значительной степени зависят от качества и порядка проведения плавки. При одном и том же избытке восстановителя можно достаточно полно восстановить сурьму и иметь незначительные потери ее с газами и, наоборот, при тех же условиях получить низкий выход черновой сурьмы.

По приведенным выше реакциям восстановления окислов сурьмы, на 100кг окиси сурьмы теоретически необходимо затрачивать от 6,1 до 6,5кг углерода. Практически же в шихту с восстановителями задают углерода в 2,5-3 раза больше теоретического количества. Так, при плавке трехоксида сурьмы в шихту задают древесного угля 12-15% или каменноугольной пыли 20-25% от веса загруженных окислов сурьмы. На выход сурьмы при восстановительной плавке положительно влияют добавки в шихту в качестве восстановителя мазута или нефти. При этом уменьшаются потери сурьмы с газами и значительно снижается содержание сурьмы в шлаке.

Флюсы при восстановительной плавке в пламенных печах добавляют, как уже указывалось, чтобы получить основные, легкоплавкие и жидкие шлаки с

малым удельным весом. Соду в шихту добавляют обычно в количестве, необходимом для образования шлака с содержанием кремнезема не более 20%.

1.2.2 Подготовка вторичного сырья к переработке

В результате осадительной плавки получается черновая сурьма, штейн, шлак и газы. Количественный выход этих продуктов зависит от состава перерабатываемого сырья и способа осуществления осадительной плавки. Чем выше содержание сурьмы в сырье, тем выше выход чернового металла и штейна и тем ниже выход шлака, а также расход флюсов и топлива [101].

Содержание железа в черновой сурьме может колебаться от 1,0 до 20%. Проведение плавки передовыми методами позволяет при высоких технологических показателях получать осадительной плавкой черновую сурьму с содержанием железа не выше 3-5%.

Содержащиеся в исходном сырье примеси: мышьяк, свинец, медь, золото, серебро, а так же медь и никель, попадающие в шихту с железной стружкой, загрязняют черновую сурьму. Почти нацело переходят в черновую сурьму свинец, золото, серебро, мышьяк и частично медь, никель. Загрязнение свинцом и медью особенно увеличивается при плавке со значительным избытком железа, поэтому для получения более чистой черновой сурьмы осадительную плавку богатых сульфидных материалов, не содержащих золота и серебра, ведут в две стадии с получением в первой стадии более чистой сурьмы за счет снижения загрузки в шихту железа. Двухстадийную плавку применяют также для золотосодержащих богатых сурьмяных концентратов; в первой стадии процесса добавляют незначительное количество железа, выделяющего небольшое количество сурьмы, содержащей почти все золото.

Извлечение сурьмы в черновой металл в зависимости от содержания ее в исходном сырье, составляет 77-92%. Получающийся при осадительной плавке штейн с удельным весом 3,9-4,5 г/см³ содержит 2-5% Sb.

В штейне сурьма находится в виде сульфидов и в большей части в виде корольков металла. Наиболее богат сурьмой штейн, накапливающийся в первом отстойнике; содержание сурьмы в нем доходит до 12%. Эта часть штейна возвращается в шихту осадительной плавки. Штейн из последующих отстойников обычно содержит 1,5-3% сурьмы и направляется на обогащение. При хранении на воздухе штейн рассыпается в порошок, который просеивают на сите и обогащают на отсадочной машине. При этом удается получить концентрат с содержанием 25-30% Sb. Потери сурьмы со штейном составляют 3-5%.

Шлаки осадительной плавки обычно стекловидные, черного цвета; чем больше окислов железа в шлаке, тем он темнее. С увеличением содержания кремнезема шлак приобретает большее сходство со стеклом, а с повышением содержания окиси натрия (основные шлаки) излом шлака становится матовым, а цвет более светлым. Удельный вес шлака 2,7-3,1 г/см³.

Основные шлаки даже при избытке железа в шихте имеют высокое содержание сурьмы (3-5%). Нормальные шлаки, содержащие 38-40% SiO₂, 18-20% Na₂O, 30-35% FeO, содержат 0,5-1,5% Sb и являются отвальными.

Потери сурьмы со шлаком также зависят от содержания сурьмы в перерабатываемом сырье—со снижением содержания выход шлака и потери увеличиваются.

При осадительной плавке значительное количество сурьмы (9-14%) в виде летучих окислов и пыли, содержащей сурьму, уносится с газами. Особенно большое улетучивание наблюдается во время загрузки шихты и при перемешивании в печи, поэтому из печных газов осадительной плавки улавливают содержащуюся в них сурьму. Пыль, уловленная из газов осадительной плавки, содержит 60-70% Sb, 2-5% SiO₂, 6-10% Na₂SO₄, 0,2-1,0% FeO.

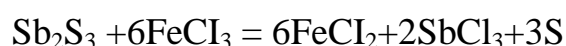
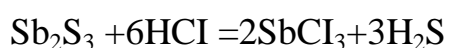
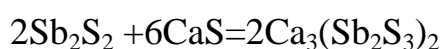
1.2.3 Гидрометаллургические способы переработки

Гидрометаллургический способ получения металлической сурьмы в последнее время находит все большее применение. Этим способом перерабатывают чисто сурьмяные концентраты, комплексные концентраты (медно–свинцово–сурьмянные, серебряно-сурьмяные), промпродукты пирометаллургических процессов (остатки от зейгерования, огарки после дистилляционного обжига и т.д.) а также содержащие сурьму отходы и промпродукты производств других цветных металлов.

Гидрометаллургический процесс получения металлической сурьмы состоит из двух стадий: растворение (выщелачивание) сурьмяных соединений в растворителях и выделения металлической сурьмы из полученного раствора.

В качестве растворителя сурьмы могут быть применены растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов (серистый натрий, сернистый калий, сернистый кальций), а также растворы едкого натра, соляной кислоты, хлорного железа и др. Процессы, при которых в качестве растворителей сурьмяных соединений применяются растворы щелочей, носят название щелочных, а процессы, при которых растворителем служат кислоты или растворы галоидных солей, называются кислыми.

При растворении трехсернистой сурьмы протекают следующие реакции:



Промышленное применение в качестве растворителя нашли растворы едкого и сернистого натрия. Другие растворители не применяются по ряду причин. Кислые способы не получили распространения, так как требуют дорогой, стойкой в кислотах аппаратуры и сопровождаются выделением вредных газов (сероводород, хлор). Кроме того, в кислые растворы переходят

практически почти все металлы, содержащиеся в исходном сырье и при дальнейшей переработке выделяются вместе с сурьмой и загрязняют ее.

Выделение металлической сурьмы из полученных растворов возможно проводить химическими методами или электролизом. К химическим методам осаждения металлической сурьмы относится цементация–вытеснение сурьмы из ее растворов железом, цинком или алюминием.

Наиболее эффективный способ выделения сурьмы из растворов – электролиз и особенно электролиз сульфидно –щелочных растворов.

Полученная электролизом сурьма (катодный осадок) почти всегда содержит примеси : железо, мышьяк, серу, натрий, нерастворимые соли; состав ее не отвечает требованиям, предъявляемым к сурьме высших марок. Для удаления примесей катодную сурьму подвергают огневому рафинированию.

Ниже описывается схема получения сурьмы со щелочным выщелачиванием и последующим электролизом растворов, нашедшая промышленное применение.

Выщелачивание сурьмы.

Выщелачиванием называется процесс растворения в жидком растворителе одного или нескольких составляющих твердого материала. В производстве сурьмы под выщелачиванием понимается совокупность нескольких операций: растворение минералов или соединений сурьмы в растворителе - собственно операция выщелачивания, сгущение пульпы, осветление раствора, промывка твердого остатка и фильтрация его.

В процессе выщелачивания сурьмы из сырья готовят растворы для последующего осаждения из них сурьмы электролизом. При выщелачивании стремятся получать растворы соединений сурьмы, возможно более чистые от примесей и твердого остатка, и перевести максимум сурьмы из сырья в раствор.

Можно выделить две группы сырья - рудное, в виде концентратов, в котором сурьма представлена минералами, и нерудное, в виде

полупродуктов, где сурьма содержится в виде химических соединений: окислов, антимонита и антимоната натрия.

В качестве растворителя применяется слабый раствор сернистого натрия (Na_2S) и едкого натра (NaOH). В промышленных условиях для растворения используется оборотный электролит от электролиза с содержанием сернистого натрия 100-250 г/л и едкого натра 30-40г/л. При взаимодействии сернистого натрия и едкого натра на обрабатываемый материал происходит растворение минералов и соединений сурьмы и частично других металлов. Растворение улучшается при определенных условиях выщелачивания: при измельчении сырья, перемешивании его с раствором и нагреве. При этом сурьма и некоторые примеси переходят в раствор, а нерастворимые соединения образуют твердый остаток, который отделяется от раствора.

После выщелачивание раствор, обогащенный сурьмой, направляют на электролиз для выделения из него сурьмы. Нерастворимый твердый остаток, состоящий в основном из пустой породы, после отмывки из него раствора является отвальным продуктом.

Процессы при растворении

При выщелачивании сурьмяного сырья сернистым натрием и едким натром соединения сурьмы и другие компоненты ведут себя по-разному. Одни из них вступают во взаимодействие с растворителем и переходят в раствор, другие образуют нерастворимые соединения и выпадают в осадок, третьи не взаимодействуют с растворителем и составляют твердый остаток.

При одновременном присутствии в растворе двух растворителей: сернистого натрия и едкого натра соединения сурьмы - растворяется сначала сернистый натрий и только при отсутствии избытка его в растворе начинает участвовать едкий натр.

Растворение сульфида сурьмы в сернистом натрии и едком натре с образованием растворимых сульфосолей сурьмы происходит по реакциям.



При достаточном количестве сернистого или едкого натра в растворе и при интенсивном перемешивании эти реакции протекают довольно быстро и достаточно полно. Растворение сульфида сурьмы начинается при обычных температурах и заканчивается при температуре ниже 100⁰С.

Минералы трехокисной сурьмы и ее трехокись растворяются в сернистом натрии согласно реакции.



Растворение окисленной сурьмы идет нормально только при температуре выше 95⁰С и при избытке сернистого натрия.

Минералы пятиокисной сурьмы и соединения пентавалентной сурьмы в сернистом и едком натре растворяются только при температуре выше 130⁰С. Проведение процесса выщелачивания при таких температурах требуют применения особого аппарата, работающего под высоким давлением – автоклава. Применение автоклавов значительно удорожает стоимость переработки, поэтому они в производстве сурьмы применения не нашли. В условиях обработки при температуре около 100⁰С пятиокись сурьмы в раствор не переходит и теряется с нерастворимым остатком.

Комплексные минералы сурьмы, такие как тетраэдрит, джемсонит и другие, растворяются в сернистом натрии при высокой его концентрации (более 250г/л) и температуре 98-100⁰С. При этом сурьмяные часть комплексного минерала переходит в раствор, а соединения других металлов (серебро, медь, свинец) не растворяются и остаются в твердом остатке. Такая (избирательная) растворимость комплексных минералов сурьмы используется в промышленности для извлечения сурьмы из концентратов, содержащих, кроме сурьмы, серебро, медь и свинец.

Антимонит натрия, содержащийся в шлаках от рафинирования сурьмы, отходах и промпродуктов свинцового производства, растворяется в растворе сернистого натрия при его избытке не менее 40г/л. При растворении

антимонита натрия в сернистом натрии образуется, кроме солей сурьмы, едкий натр. Это имеет важное значение для последующего процесса электролиза.

Металлическая сурьма в растворах сернистого натрия и едкого натра не растворяется, но все же небольшое растворение ее наблюдается, так как в используемых для растворения растворах присутствует полусульфид натрия (Na_2S_2), который способен растворять металлическую сурьму. Содержащейся в сурьяном сырье сульфиды меди, свинца, цинка в едком натре и сернистом натрии не растворяются. Окислы свинца, меди, цинка сернистым натрием частично сульфидизируются с образованием едкого натра по реакциям.



Образующиеся по этим реакциям сульфиды выпадают в осадок. Частично окислы меди и цинка реагируют с едким натром, образуя комплексные соединения, растворимые в растворителе.

В сурьяном сырье за редким исключением содержится в различных формах мышьяк. Минералы и соединения мышьяка в растворе сернистого натрия и едкого натра ведут себя аналогично соответствующим соединениям сурьмы. Так, сульфид мышьяка, трехокись мышьяка и арсенит натрия легко - растворяются в сернистом натрии; растворимы также пятиокись мышьяка и арсенат натрия. В рудном сурьяном сырье мышьяк часто представлен минералом арсенопиритом (Fe AsS), который в процессе выщелачивания в раствор не переходит. Во флотационных концентратах содержится некоторое количество металлического железа, попадающее в концентрат при обогащении руды; это железо частично реагирует с едким натром, образуя гидрат окиси железа ($\text{Fe}(\text{OH})_2$).

Гидрат окиси железа и сернистое железо образуют в растворе мелкодисперсную аморфную взвесь, затрудняющую отстаивание и фильтрацию растворов после выщелачивания.

Всегда присутствующий в сурьмяном сырье кремнезем частично растворяется в едком натре. Растворимость его повышается с увеличением концентрации едкого натра в растворе. При изменении температурных условий и концентрации едкого натра кремнезем выделяется из раствора в виде коллоидных частиц, которые также затрудняют сгущение и фильтрацию растворов.

Условия выщелачивания подбирают, исходя из наиболее выгодного осуществления основной части процесса – собственно выщелачивания сурьмы. Условия для других операций подбирают применительно к наивыгоднейшим условиям проведения собственно выщелачивания. Основные факторы, влияющие на качественные показатели операции выщелачивания, следующие: форма химического соединения, в котором находится сурьма в сырье, и крупность зерен сырья; интенсивность и продолжительность перемешивания пульпы при выщелачивании и ее температура; содержание сернистого натрия и едкого натра в растворителе и степень насыщения раствора солями сурьмы.

При оценке эффективности выщелачивания сурьмы учитывают формы сурьмы в сырье. Высокое извлечение сурьмы в раствор достигается при выщелачивании сырья и промпродуктов, не содержащих пятиокиси и металлической сурьмы, так как эти формы сурьмы, как указывалось ранее, нерастворимы. Извлечение сурьмы в раствор возрастает с увеличением содержания ее в сырье.

Сурьма из более крупного материала растворяется медленнее, чем из мелкого. Наличие в перерабатываемом материале кусков разной величины неблагоприятно сказывается на качественных показателях выщелачивания, так как весь процесс настраивается применительно к основной массе зерен средней величины, и извлечение сурьмы при тех же условиях из крупных частиц будет более низкое. Поэтому для выщелачивания нужно готовить, возможно, однородный по крупности материал. Однородность материала полезна и для других операций выщелачивания: переизмельчение

отрицательно сказывается на операциях сгущения, промывки и фильтрации растворов и пульпы; наиболее оптимальной является крупность несколько менее 1 мм, хотя, иногда приходится работать и с более крупным материалом.

Для ускорения растворения сурьмы, пульпу, т.е. смесь твердого выщелачиваемого материала с раствором, перемешивают механическими мешалками. Растворение сурьмы начинается с поверхности частицы. Ближайший к поверхности частицы слой растворителя постепенно обедняется сернистым натрием и обогащается сульфосолью сурьмы. В связи с этим скорость растворения сурьмы снижается. При перемешивании пульпы обновляется слой растворителя и снижается концентрация сурьмы вокруг частиц материала, отчего растворение сурьмы ускоряется. Интенсивность перемешивания должна быть достаточной для того, чтобы поддерживать во взмученном состоянии все частицы.

Важным фактором для выщелачивания является содержание сернистого натрия и едкого натра в растворе, направляемом на выщелачивание, и отношение содержания сернистого натрия в растворе к содержанию сурьмы в обрабатываемом материале.

Операция выщелачивания преследует две цели: полное извлечение сурьмы и получение раствора, пригодного для осаждения сурьмы электролизом. Чем выше концентрация сернистого натрия в растворителе, тем больше скорость растворения, сурьмы и более высокая концентрация сурьмы будет в растворе после выщелачивания, следовательно, будет более производительна работа оборудования. Для более полного извлечения сурьмы наиболее выгодна высокая концентрация сернистого натрия, а процесс электролиза выгоднее вести с раствором, содержание сернистого натрия в котором наименьшее. Поэтому для каждого завода подбирают наиболее выгодную концентрацию сернистого натрия в растворителе в зависимости от вида сырья, стоимости электроэнергии, растворителя, метода электролиза сурьмы и мощности аппаратуры для выщелачивания.

При выщелачивании сырья, содержащего наряду с сурьмой сульфиды и окислы серебра, меди, свинца, цинка, для растворения применяют раствор с содержанием сернистого натрия 280-300г/л. Для этих растворов применяется особый, так называемый диафрагменный метод электролиза, позволяющий при высоком содержании в электролите сульфидной серы получать удовлетворительные показатели электролиза. Для полноты растворения сурьмы в этом случае сырье на выщелачивание загружают с таким расчетом, чтобы остаточное содержание сернистого натрия в растворе после выщелачивания было 200-220г/л.

При выщелачивании чисто сурьмяного сырья в качестве растворителя применяют раствор, содержащий сернистого натрия 90-110г/л. Для этого сырья остаточное содержание сернистого натрия в растворе после выщелачивания должно быть 40-50г/л для полноты растворения окислов сурьмы, т.е. избыток сернистого натрия против теоретически необходимого количества должен быть -45%.

Выщелачивание сурьмы ведут в замкнутом цикле с процессом осаждения сурьмы электролизом. Растворитель получается при электролизе, поэтому неизбежно содержит едкий натр. В присутствии сернистого натрия едкий натр не участвует в растворении сурьмы, поэтому содержание его должно быть минимальным, чтобы потери его в процессе выщелачивания с твердым остатком были также минимальными. Однако при получении растворов из сульфидно-окисленного сырья с высокой концентрацией сурьмы (более 90г/л) и низкой концентрацией сернистого натрия (менее 40г/л) для предупреждения разложения солей сурьмы содержание едкого натра должно быть более 20г/л.

Важную роль в процессе выщелачивания играют температурные условия. Реакции растворения всех форм сурьмы в сернистом натрии идут значительно быстрее с повышением температуры; для растворения окисленных форм сурьмы температура пульпы должна быть не ниже 95 гр. С понижением температуры выщелачивания смешанного сульфидно –

окисленного сырья резко снижается извлечение сурьмы в раствор. Для полноты растворения необходимо поддерживать заданную температуру в течение всей операции выщелачивания. Повышенная температура растворов благоприятна и для процессов сгущения, промывки и фильтрации пульпы, а также для фильтрации обогащенного сурьмой раствора.

До определенного предела полнота растворения сурьмы из сырья увеличивается с увеличением продолжительности выщелачивания. Поэтому время выщелачивания устанавливают таким, чтобы оно немного превышало этот предел. Продолжительность выщелачивания зависит от размеров и пористости частиц сырья, способности их растворяться в жидкости и от содержания растворимой сурьмы в сырье. Для сырья более крупного, плотного, бедного сурьмой и не разрушающегося в растворе, требуется более продолжительное выщелачивание. В каждом отдельном случае продолжительность выщелачивания устанавливается опытным путем.

Установлено, что для флотационного концентрата крупностью 95%-100 меш полнота растворения наступает через 2 часа, для штуфного концентрата крупностью 5мм-5 часов, для сурьмосодержащего штейна крупностью -5 мм-0,5 часа.

Степень насыщения раствора солями сурьмы существенно влияет на полноту растворения, особенно при выщелачивании смешанного сульфидно окисленного сурьмяного сырья. Значительное увеличение концентрации сурьмы в растворе ведет к повышению содержания сурьмы в твердом остатке. При использовании для выщелачивания раствора, содержащего 20-25г/л сурьмы, 90-105г/л сернистого натрия и 30-40г/л едкого натра, без дополнительных потерь, возможно насыщать раствор до содержания 70-80г/л.

Соблюдение приведенных условий при выщелачивании позволяет перевести из сырья в раствор 98-99% растворимой сурьмы и получить по составу раствор, отвечающий требованиям электролиза.

Непрерывный и периодический способ выщелачивания.

В Гидрометаллургическом производстве сурьмы используют различные способы и схемы выщелачивания сырья раствором сернистого натрия.

Выщелачивание может быть непрерывным или периодическим. При непрерывном выщелачивании раствора в аппаратуре он циркулирует. Цех выщелачивания и цех электролиза – замкнутый цикл: на выщелачивание из цеха электролиза поступает оборотный электролит, т.е. раствор после электролиза, обедненный сурьмой, но имеющий необходимую для выщелачивания концентрацию сернистого натрия и едкого натра и подлежащий обогащению сурьмой, а на электролиз из цеха выщелачивания непрерывно подается раствор, обогащенный сурьмой. В такой цикл с постоянной циркуляцией растворов непрерывно поступает сурьмяное сырье и из цикла выводится твердый остаток от выщелачивания, так называемый кек. Особенностью этого процесса является непрерывный, а на некоторых операциях процесса противоточный характер движения материалов.

Основным аппаратом для непосредственного выщелачивания этим способом служит реактор непрерывного действия. За время прохождения смеси перерабатываемого сырья и оборотного электролита через последовательно установленные реакторы сурьма, непрерывно растворяясь, переходит в раствор. Аппаратура для сгущения, промывки, осветления и фильтрации раствора устанавливается также непрерывного действия. Непрерывный способ выщелачивания сырья характеризуется высокой производительностью оборудования, возможностью полной механизации и автоматизации процесса и сравнительно низким расходом пара на нагрев пульпы. Непрерывный способ выщелачивания наиболее оправдан при выщелачивании сырья, измельченного до крупности менее 1мм.

Периодический способ выщелачивания характеризуется прерывистостью процесса. Выщелачивание проводят в реакторах, действующих периодически. Перед началом выщелачивания реактор наполняют необходимым количеством оборотного электролита, затем загружают сурьмяное сырье, нагревают и

перемешивают смесь. По окончании установленного времени выщелачивания проверяют полноту растворения сурьмы и содержимое реактора направляют на отделение твердого остатка от обогащенного сурьмой раствора. Общая продолжительность одного цикла выщелачивания, включая загрузку и выгрузку, составляет 5-8 час. в зависимости от условий работы и характера сырья.

Большое преимущество периодического способа выщелачивания перед непрерывным – возможность перерабатывать отдельно различные виды сырья, отличающейся друг от друга составом, и точностью дозировки сырья и растворителя. К недостаткам этого способа относятся сравнительно низкая производительность оборудования, а так же трудность полной механизации и автоматизации процесса.

В настоящее время наибольшее распространение получил непрерывный способ выщелачивания, принципиальная схема которого приведена на рис.4 [101].

По этой схеме кусковое сырье дробят, затем направляют на мокрое измельчение до 1мм в мельнице, работающей в замкнутом цикле с классификатором. В качестве жидкой среды при измельчении применяют оборотный электролит. Флотационные концентраты и другое мелкое сырье крупностью менее 1 мм – перемешиваются с оборотным электролитом. Соотношение сырья к оборотному электролиту, т.е. твердого к жидкому на классификации и репульпации, регулируют так, чтобы после выщелачивания обеспечить повышение содержания сурьмы в растворе на 40-50г/л и чтобы остаточное содержание сернистого натрия было не ниже 40г/л. Подготовленную пульпу направляют на выщелачивание, которое производится при механическом перемешивании и нагреве пульпы до 95-100⁰С. Выщелоченную пульпу направляют на сгущение в сгустители. Верхний слив основных сгустителей после контрольной фильтрации поступает на электролиз, сгущенный продукт из основных сгустителей - на

противоточную промывку в сгустителях. Сгущенный продукт из последнего сгустителя – промывателя фильтруется на вакуум-фильтрах.

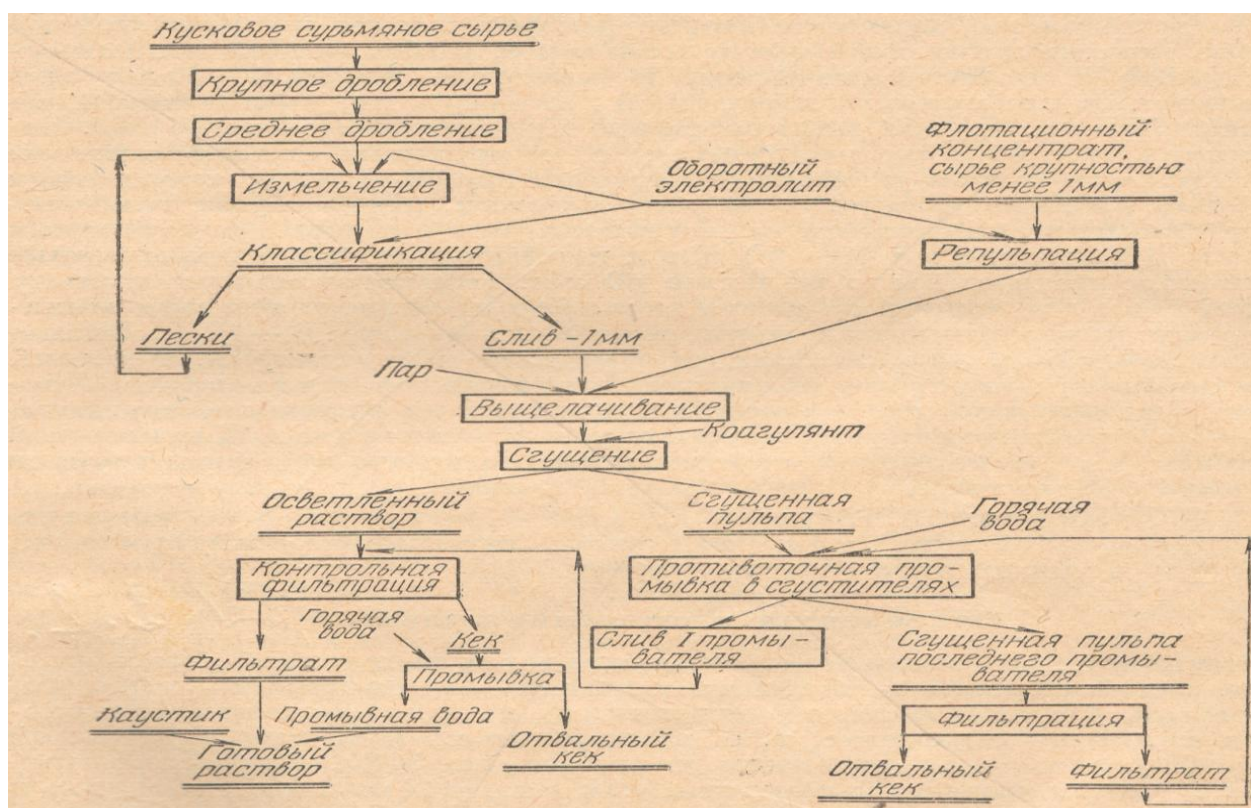


Рис.4 Схема непрерывного выщелачивания

Отфильтрованный твердый остаток–кек–идет на извлечение других металлов или является отвальным материалом; фильтрат возвращается на промывку.

Отстаивание и сгущение пульпы.

Пульпа после выщелачивания представляет собой смесь раствора солей сурьмы и твердого остатка – нерастворившейся части сырья. Первой стадией отделения твердого остатка от раствора является сгущение, т.е. выделение из пульпы сгущенной твердой части с содержанием твердого до 50%. Сгущение проводят в чанах большой емкости, так называемых сгустителях, в которых частицы твердого оседают под действием силы тяжести. В верхней части сгустителя образуется слой чистого раствора, который сливается через край сгустителя в приемники. Частицы твердого оседают на дно, сгущенный продукт тем или иным способом удаляют из

сгустителя. Качество сгущения характеризуется величиной отстоя, т.е. глубиной осветленной части пульпы в сгустителе. Чем больше глубина осветления и ниже содержание влаги в сгущенном продукте, тем лучше проведено сгущение.

На величину отстоя и содержание твердого в сливе влияют степень загрузки сгустителей твердым материалом, наличие коллоидов и шламов в пульпе, температура пульпы и удельный вес раствора.

При несвоевременном удалении сгущенного продукта он накапливается в сгустителе, уменьшая объем осветленной части; в связи с этим глубина отстоя уменьшается. При нарушении процесса отстаивания пульпы следует в первую очередь проверить количество твердого остатка в сгустителе, после чего выяснять другие причины.

Крупные частицы выщелачиваемого материала отстаиваются хорошо, но могут забить плотной массой нижнюю часть сгустителя и даже остановить перегребной механизм. Содержащиеся в пульпе шламы крайне осложняют ее сгущение. Затрудняют осветление и сгущение, образующееся при выщелачивании коллоиды сернистого и гидроокисного железа, кремнезема. Для устранения вредного влияния шламов и коллоидов в пульпу добавляют известь (2-3кг на 1м³ пульпы), которая способствует коагуляции, т.е. соединению мельчайших частиц в более крупные хлопья. Известь вводят в реакторы в виде известкового молока.

На скорость осветления и сгущения влияет температура пульпы. С повышением температуры уменьшается вязкость раствора (жидкой фазы), от чего повышается скорость осаждения.

К числу факторов, влияющих на вязкость и отстаивание пульпы, относится и удельный вес раствора. Скорость отстаивания тем выше, чем больше разность удельных весов твердой и жидкой фаз пульпы. Поэтому увеличение удельного веса раствора ухудшает отстаивание. Раствор, получающейся после выщелачивания с содержанием 70-90г/л сурьмы и 200-250г/л других солей, имеет удельный вес 1,3-1,35. В такой жидкой фазе

пульпа плохо отстаивается; отстой улучшается при некотором повышении температуры. Удовлетворительные показатели отстоя наблюдаются при температуре пульпы 70-80⁰С. Пульпа, разбавленная водой в сгустителях – промывателях, отстаивается лучше и при более низкой температуре (40-50⁰С).

О процессе отстаивания пульпы судят по скорости отстаивания, измеряемой в сантиметрах высоты осветленной части пульпы в стеклянном цилиндре за определенный промежуток времени, обычно за 30 мин. Величина отстоя в сгустителях измеряется в сантиметрах глубины осветленной части.

Производительность сгустителей характеризуется объемом раствора (например, в кубических метрах), осветленного до содержания твердого 2-3 г/л раствора, получаемого с 1 м² площади сгустителя в сутки. При сгущении пульпы, полученной при выщелачивании флотационного концентрата крупностью 100% – 0,074мм, производительность сгустителя составляет примерно 8м³ пульпы в сутки на квадратный метр.

Противоточная промывка кека.

В результате сгущения пульпы в сгустителе получается верхний слив-раствор, обогащенный сурьмой и сгущенный продукт, который содержит нерастворившийся остаток твердого и жидкую фазу–такой же обогащенный раствор. Отношение твердой фазы к жидкой (т:ж) в пульпе при выщелачивании в зависимости от содержания сурьмы в исходном сырье колеблется от 1:4 до 1:10, сгущенный продукт имеет т:ж = 1:2–1:5. Таким образом, со сгущенным продуктом удаляется до 50% обогащенного раствора и сурьмы. Поэтому непосредственная фильтрация сгущенного продукта ведет к значительным потерям сурьмы с кеком. Для снижения потерь и для извлечения сурьмы из сгущенного продукта его промывают. Чаще всего используется противоточная промывка в сгустителях–наиболее дешевая и простая. Название противоточной она получила потому, что в ней сгущенная пульпа подается в первый промыватель, а горячая вода- в

последний, в результате чего промывная вода постепенно обогащается сурьмой и движется навстречу все более богатой сурьмой сгущенной пульпе. Схема противоточной промывки представлена на рис.5

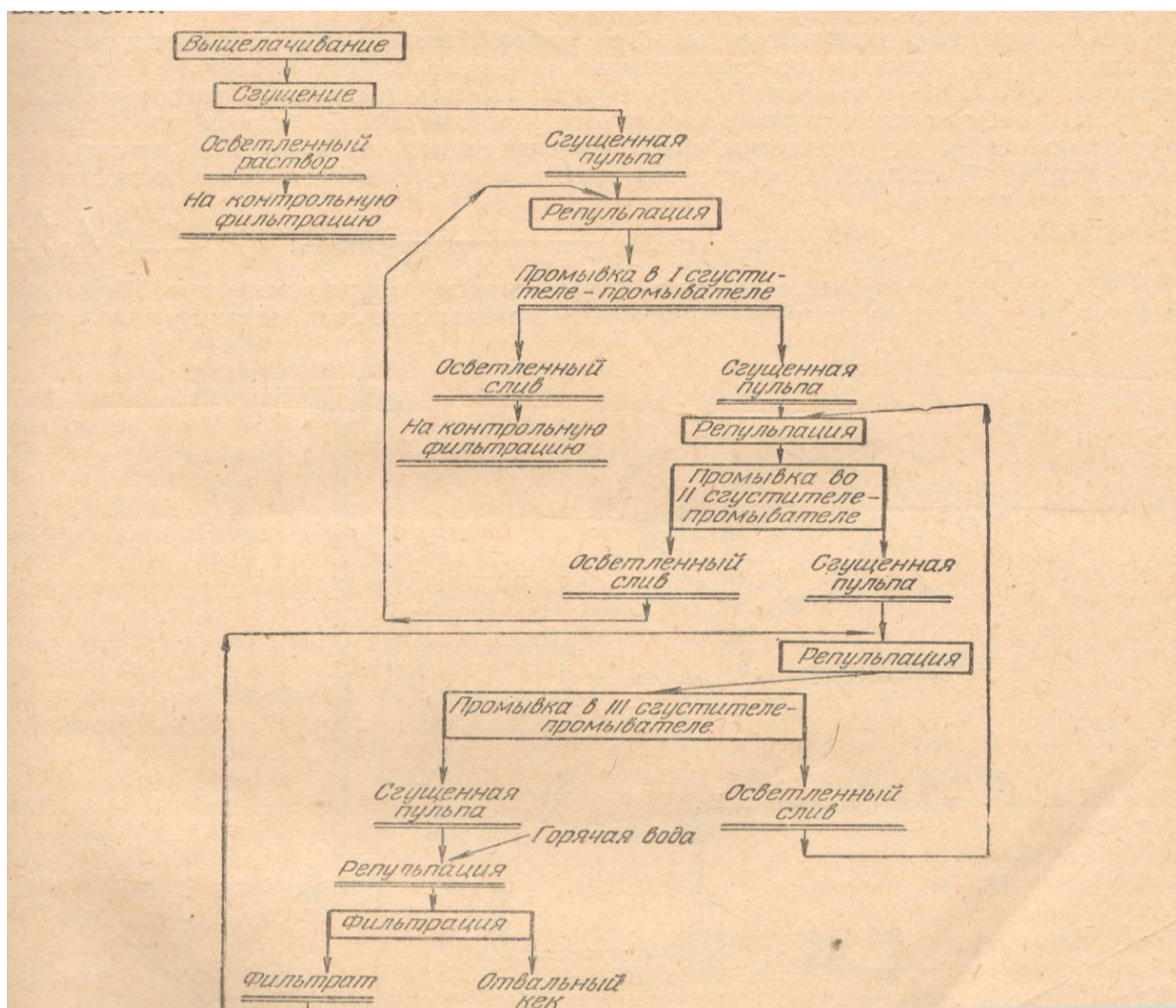


Рис.5 - Схема противоточной промывки

Степень отмывки растворенной сурьмы от сгущенной пульпы зависит от количество и равномерности подачи промывной жидкости, полноты смешения сгущенного продукта с промывной водой, содержания твердого в сгущенном продукте, а так же от количества промывателей, установленных в одной нитке.

Чем больше и равномернее подается промывная вода в последний промыватель, тем выше степень отмывки.

В промывателях – сгустителях не обеспечивается надлежащего перемешивание сгущенного продукта и промывной воды. В результате этого содержание сурьмы в жидкой фазе сгущенного продукта в каждом

сгустителе–промывателе выше, чем в сливе этого же сгустителя. Более полное смешение происходит при условии, когда производительность насосов позволяет непрерывно откачивать сгущенный продукт на промывку. В этом случае в каждом промывателе встречаются струи сгущенного продукта и промывной воды, что обеспечивает лучшее их смешение.

Для более полного смешения устанавливают дополнительно баки – мешалки, в которых производится смешивание сушеного продукта и промывной воды, пульпа из них откачивается в промыватели.

При противоточной промывке увеличение процента твердого в сгущенном продукте значительно улучшает отмывку. Отношение т:ж в сгущенном продукте при промывке поддерживают максимальным, лишь бы не нарушалась откачка из сгустителей сгущенного продукта.

Количество промывателей в одной нитке определяют расчетным путем, исходя из заданного содержания сурьмы в отмытых кеках. Обычно в каждой нитке устанавливают 3-4 промывателя.

На небольших производствах сгущенный продукт можно фильтровать на рамных фильтр-прессах, в них же промывать кек горячей водой. Работа по этой схеме требует больших затрат ручного труда.

Фильтрация сгущенной пульпы.

Сгущенная пульпа после промывки содержит до 70% раствора, в котором содержатся такие компоненты, как сурьма, сернистый натрий и едкий натр. Удаление из процесса этой пульпы связано с потерями сурьмы и щелочи. Поэтому для снижения потерь пульпу фильтруют, в результате чего содержания жидкого в кек снижается до 40-45%.

Чаще всего для фильтрации применяют барабанные или дисковые вакуум-фильтры, характеризующиеся высокой производительностью и простотой обслуживания. Процесс фильтрации на вакуум-фильтрах осуществляется непрерывно: сначала кек набирается на фильтровальную ткань, набранный слой сушится воздухом, затем промывается водяным

душем и, наконец, кек удаляется с поверхности фильтровальной ткани (отдувается воздухом и соскребается ножом). Схема фильтрации представлена на рис. 6.

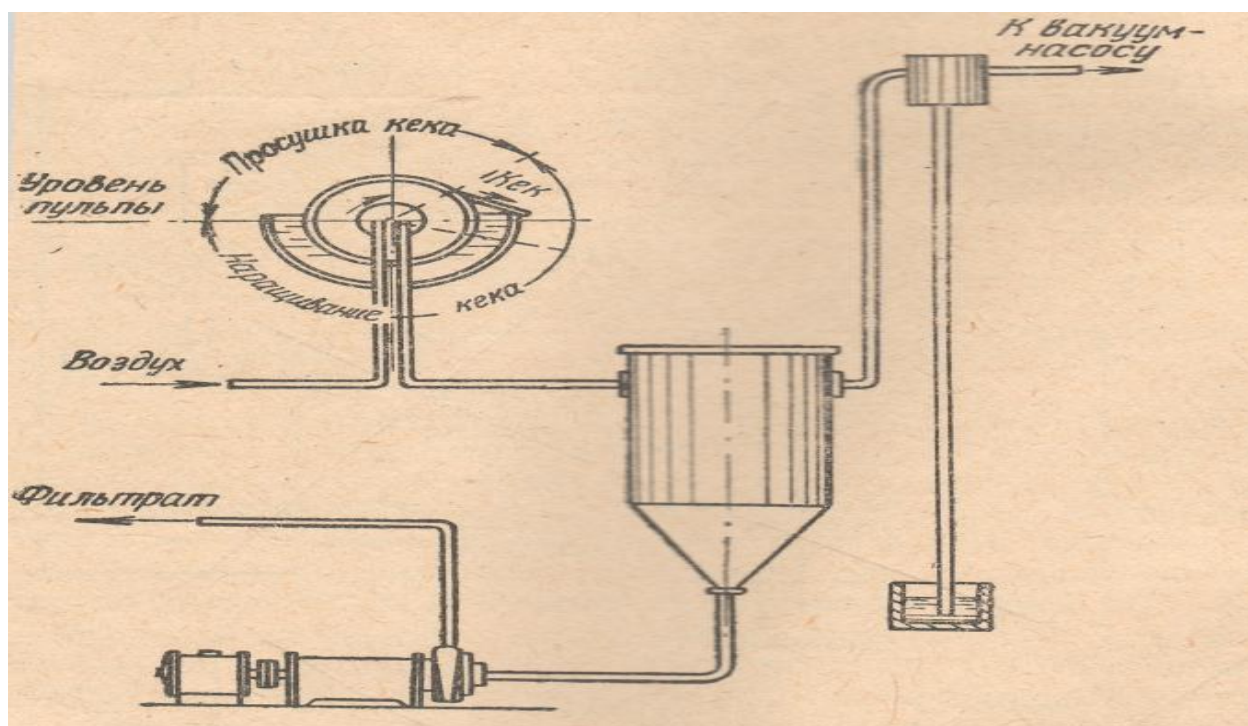


Рис.6 Схема фильтрации на дисковом вакуум-филт্রে

Чем выше вакуум, тем быстрее идет фильтрация. Обычно фильтры работают на вакууме не ниже 350-400 мм рт.ст. На производительность вакуум-фильтров, кроме вакуума, существенное влияние оказывает температура пульпы, отношение т:ж в пульпе, направляемой на фильтрацию, и толщина наращиваемого слоя кек. С увеличением температуры пульпы скорость фильтрации возрастает; снижение т:ж в пульпе ведет к снижению производительности вакуум-филт্রে. Толщину слоя устанавливают наиболее выгодную, чтобы обеспечить максимальную производительность.

Фильтрат направляется на промывку, а отфильтрованный кек либо на переработку, либо в отвал.

Фильтрация обогащенного раствора.

Получающийся при отстаивании в сгустителях богатый сурьмой раствор содержит твердые частицы в виде мути и взвеси в количестве более 1г/л раствора. Присутствие взвесей в растворе недопустимо, так как

ведет к нарушению процесса электролиза. Для очистки растворы подвергаются контрольной фильтрации на фильтр-прессах, работающих под давлением. Процесс фильтрации здесь также основан на разности давлений с двух сторон фильтрующей ткани. Эта разность давлений создается центробежными насосами, подающими раствор в фильтр. Раствор через ткань проходит, а твердые частицы остаются на ее поверхности.

Фильтрация растворов, содержащих взвеси, затруднительно, так как обычно взвесь проходит через ткань. Поэтому нередко перед фильтрацией на фильтроткань накладывают постель, т.е. слой крупных частиц материала сгущенной пульпы, через которую раствор фильтруют.

Высокое содержание солей в готовом растворе также усложняет его фильтрацию. Незначительное понижение температуры, например, при подаче в холодный фильтр-пресс горячего раствора, ведет к прекращению фильтрации из-за зарастания ткани кристаллами солей. Поэтому температура раствора перед фильтрацией поддерживается не ниже 60°C , а в начале процесса фильтрации фильтр-пресс должен быть подогрет горячей водой. Горячая вода также и вымывает из ткани выкристаллизовавшиеся на ней соли.

Хорошо осветленный раствор прозрачен и имеет соломенный цвет. Взвеси окрашивают его в темные тона и делают непрозрачным.

1.3 Электрохимические способы переработки отходов с получением металлургической сурьмы

Для выделения сурьмы из сульфидно-щелочных растворов наиболее широкое применение нашел сравнительно простой - электролитический способ. Путем электролиза сульфидно-щелочных растворов можно получать сурьму с небольшим содержанием примесей, из которой последующим огневым рафинированием легко получается металл с содержанием до 99,95% сурьмы.

Сравнительная простота метода осаждения сурьмы, возможность переработки комплексного и загрязненного различными металлами сырья, получение растворов после электролиза, пригодных для повторного выщелачивания сурьмы из сырья, являются существенными положительными показателями электролитического осаждения сурьмы.

Процесс электролитического получения сурьмы заключается в пропускании подготовленных сульфидно-щелочных растворов (электролита) через электролизные ванны, в которых под действием постоянного электрического тока происходит выделение из раствора сурьмы, осаждающейся на катоде (отрицательный электрод).

Электролит готовится в расчете получения в нем примерно следующих количеств основных составных частей: сурьмы 50-60г/л, сернистого натрия 40-60 г/л, едкого натра 50-60г/л. Электролиз происходит непрерывно: в электролизную ванну с одного конца подается электролит, сурьма выделяется на катодных ваннах, при этом электролит обедняется сурьмой и едким натром и одновременно обогащается сернистым натрием. Выведенный с другого конца ванны обедненный электролит с повышенным содержанием сернистого натрия используется для выщелачивания сурьмы из исходного сырья, т.е. снова обогащается сурьмой и вновь направляется на электролиз.

Этот электролит, именуемый обратным, в зависимости от количества проходящего тока в единицу времени, скорости подачи готового электролита в ванны, его состава и количества высаживаемой сурьмы содержит различную концентрацию сурьмы, сернистого натрия и едкого натра.

В процессе электролиза, помимо сернистого натрия, образуются и другие соли: сульфат натрия Na_2SO_4 , углекислый натрий Na_2CO_3 , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, сульфит натрия Na_2SO_3 , полисульфиды натрия Na_nS_m , которые накапливаются в электролите и отрицательно влияют на процесс. Для освобождения электролита от этих солей часть обратного

электролита выводится из цикла основного электролиза в отдельные ванны (так называемые ванны обеднения), где электролизом выделяется сурьма до содержания 3-5г/л. Отработанный электролит этих ванн выводится из процесса. Выводимая часть раствора компенсируется добавлением в основной оборотный электролит соответствующего количества воды (для этого может быть использована вода от промывки кеков при выщелачивании). Добавление воды снижает содержание вредных примесей в оборотном электролите до такого количества, что электролит можно использовать для выщелачивания сурьмы из исходного сырья.

За счет тепла, образующегося от прохождения тока через электролит, в ваннах поддерживается определенная температура электролита.

Осаждающуюся на катодах сурьму, так называемый катодный металл, через определенные промежутки времени снимают с катодов и для очистки от растворов промывают горячей водой, катодный металл направляют на рафинирование. Схема электролитического осаждения сурьмы представлена на рис. 7.

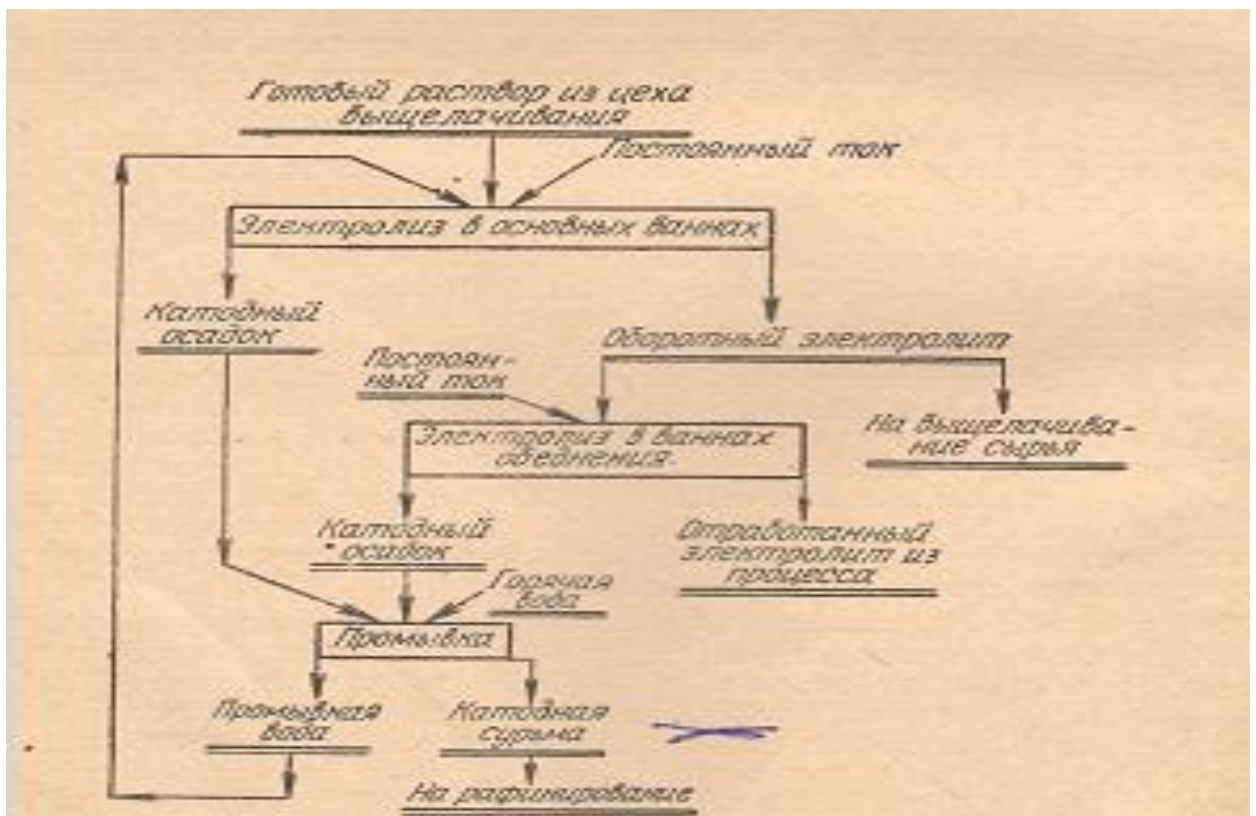
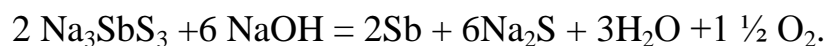


Рис.7 Схема бездиафрагменного метода электролитического осаждения сурьмы

Основные процессы при электролизе сурьмы из сульфидно –щелочных растворов.

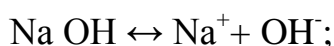
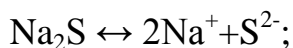
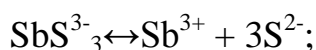
Процесс электролитического осаждения сурьмы из сульфидно-щелочных растворов схематически может быть представлен так:



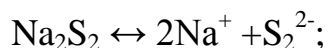
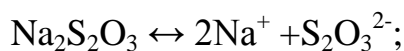
Из уравнения видно, что исходным для электролиза является раствор сульфосоли с едким натром, а конечными продуктами – металлическая сурьма, сернистый натрий, вода и кислород. Наряду с основным процессом при электролизе протекает ряд других, в различной степени влияющих на ход электролиза. Для упрощения понимания процесса принимаем условно, что поступающий в ванны электролит содержит только сульфосоль сурьмы.

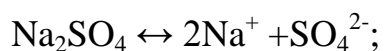
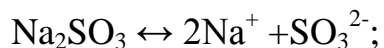
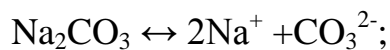
Соли в растворах, а также частично и вода под действием постоянного электрического тока диссоциируют на ионы; ионы, заряженные положительно, называются катионами, заряженные отрицательно –анионами. Катионы движутся к отрицательному электроду – катоду, анионы движутся к положительному – аноду. На электродах катионы и анионы присоединяются или отдают электроны, т.е. разряжаются, выделяясь из раствора.

При электролитическом осаждении сурьмы составные части электролита диссоциируют следующим образом:



Образующиеся в процессе электролиза, так называемые балластные соли, также в растворе диссоциируют на катионы и анионы:



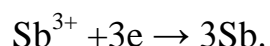


Таким образом, положительно заряженными ионами являются: Sb^{3+} , Na^+ , H^+ , отрицательно заряженными Sb^{3-} , S^{2-} , OH^- , S_2^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

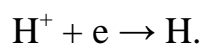
При электролизе сурьмы из сульфидно – щелочных растворов на электродах могут происходить разнообразные электрохимические процессы. Различными исследователями электрохимические процессы, происходящие на анодах и катодах при электролизе сурьмы, трактуются по-разному. Видимо, это объясняется тем, что процесс электроосаждения сурьмы из сульфидно- щелочных растворов рассматривают без учета условий электролиза, содержания основных и балластных солей в электролите, плотности тока, температуры электролита и скорости его циркуляции, материала анодов и катодов и других факторов.

Катодные процессы.

При электролизе сурьмы из сульфидно –щелочных растворов на катоде возможно протекание двух основных процессов: разряд ионов сурьмы с образованием металлической сурьмы, осаждающейся на катоде,

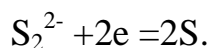
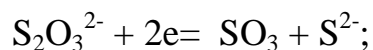


И разряд ионов водорода с выделением газообразного водорода



При этом в зависимости от состава электролита и режима электролиза происходит выделение либо только ионов сурьмы, либо совместное выделение сурьмы и водорода, либо только ионов водорода. В результате продуктами электролиза на катоде могут быть соответственно металлическая сурьма, либо водород и металлическая сурьма или только водород. На практике за счет работы с электролитами с большей концентрацией ионов сурьмы по сравнению с концентрацией ионов

водорода и при соответствующих условиях проведения электролиза обеспечивается преимущественное осаждение на катоде сурьмы. Образующийся в процессе электролиза сурьмы тиосульфат натрия и полисульфид натрия, диссоциируя в растворе, также могут восстанавливаться на катоде:



Такие процессы, требующие затраты электроэнергии, являются вредными и поэтому необходимо стремиться создать условия, препятствующие восстановлению ионов $S_2O_3^{2-}$, S_2^{2-} или возникновению их в растворе.

Борхерс [101] объясняет существование процессов на катоде следующим образом: при электролизе осаждению сурьмы предшествует электролиз воды или едкого натра выделением водорода и кислорода, т.е. первичным электрохимическим процессом на катоде является выделение водорода, а металлическая сурьма образуется благодаря восстановлению сульфосоли сурьмы водородом в момент выделения на катоде.

Процесс электроосаждения сурьмы из щелочных растворов сульфосоли сурьмы идет следующим образом:

1) Диссоциация в одном растворе:

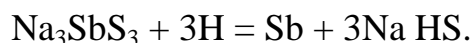


2) Электродные процессы:

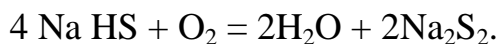


3) в растворе: $4OH = 2H_2O + O_2$.

Выделившийся на катоде атомарный водород восстанавливает сурьму из раствора сульфосоли с образованием гидросернистого натрия по реакции:

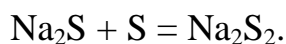


Гидросернистый натрий взаимодействует с атомарным кислородом по реакции:



Анодные процессы.

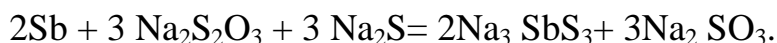
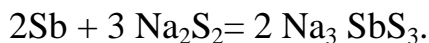
При электролитическом выделении сурьмы из сульфосоли в растворе едкого и сернистого натрия на аноде основными являются два электрохимических процесса: разряд ионов гидроксила с образованием воды и кислорода $2\text{OH}^- - 2e = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ и разряд ионов серы с образованием элементарной серы $\text{S}^{2-} - 2e = \text{S}$. Последняя образует с сернистым натрием полисульфид натрия.



Кроме этого, у анода происходит окисление атомарным кислородом полисульфида натрия до тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2 + 3\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Разряд аниона OH^- не является вредным собственно для процесса, так как при этом образуются вода и кислород, не оказывающие вредного влияния.

Явления разряда серы с образованием в растворе полисульфида натрия вредны, так как последний способен восстанавливаться на катоде вместо сурьмы. Помимо затрат электроэнергии, полисульфид, как и тиосульфат натрия, растворяет сурьму, выделившуюся на катоде, и переводит ее в раствор.

Протекают эти явления по следующим реакциям:



Поэтому при проведении электролиза необходимо стремиться максимально снизить образование полисульфида натрия.

В качестве средств борьбы с вредным влиянием полисульфида и тиосульфата натрия на ход электролиза возможно проведение процесса с так называемыми диафрагмами. Для этого анод заключают в мешки из фильтровальной ткани или перфорированной резины. Диафрагма затрудняет смешивание раствора, накапливающегося у анода с электролитом, и таким

образом препятствует перемещению тиосульфата и полисульфида натрия к катоду. Практическое осуществление диафрагменного процесса электролиза вызывает ряд затруднений, которые осложняют работу.

Коэффициент полезного действия тока.

Одним из основных показателей электролиза является коэффициент полезного использования тока или выход по току. По закону Фарадея количества вещества, выделяющегося на катоде при прохождении постоянного тока через электролит, пропорционально количеству прошедшего электричества.

При прохождении через электролит одного кулона электричества теоретически на электродах должно выделиться определенное количество вещества, равное электрохимическому эквиваленту этого вещества. Электрохимический эквивалент выражается в весовых единицах (миллиграммах). Для удобства в практике пользуются более крупными единицами и ведут расчет по количеству металла, выделяющегося при прохождении тока силой в 1 А за 1 час.

Теоретически при прохождении 1А·ч на катоде должно выделиться из раствора сульфосоли сурьмы 1,5г сурьмы. Фактически же на выделение водорода, восстановление полисульфида натрия, растворение некоторой части катодной сурьмы полисульфидом и тиосульфатом натрия и др. на выделение 1,5г сурьмы расходуется большее чем 1А·ч электричества. Отношение теоретически необходимого количества электричества для выделения определенного количества вещества к фактически затраченному, называется коэффициентом использования тока.

Коэффициент использования тока, таким образом, будет всегда меньше единицы. Если взять вес фактически полученного на катоде металла и вычислить его отношение к количеству металла, которое должно было бы выделиться теоретически при данном расходе электроэнергии, то этот показатель - выход металла по току – будет всегда меньше 100%.

Теоретическое количество сурьмы, которое должно выделиться на катодах нескольких электролизных ванн, пропорционально силе тока, времени прохождения тока, количеству ванн, через которые проходит электрический ток, и электрохимическому эквиваленту вещества, выделяющегося на катоде. При электролизе сульфосоли теоретическое количество сурьмы, выделяющейся на катоде, определяется по формуле

$$Q = 1,5 I t n,$$

где Q - теоретическое количество сурьмы, которое должно выделиться, г; 1,5- электрохимический эквивалент сурьмы; I - сила тока, проходящего через электролизные ванны, А; t - время прохождения тока, час; n - количество ванн, через которые проходит ток.

На практике выход по току при работе с диафрагмами составляет 80-85%, без диафрагм-55-65%.

Расход электроэнергии при прочих постоянных условиях обратно пропорционален выходу по току, т.е. снижение выхода по току на один относительный процент означает увеличение на один процент расхода электроэнергии.

Напряжение на ванне.

Не меньшее значение для расхода электроэнергии, чем выход по току, при электролитическом осаждении сурьмы из сульфидно – щелочных растворов имеет напряжение на электролизной ванне.

Для того чтобы электролиз начался, необходимо к электродам приложить какое-то минимальное напряжения. Эта величина минимального напряжения называется напряжением разложения. Величина этого напряжения зависит от химической природы вещества, подвергающегося электролизу.

Для щелочных растворов сульфата соли сурьмы с нерастворимыми анодами напряжения разложения равно 1,71В.

Практически же напряжение на электролизных ваннах колеблется от 2,6 до 3,5В. Необходимость применения повышенного напряжения по

сравнению с теоретически необходимым (напряжением разложения) объясняется наличием сопротивления ванны и поляризацией электродов. Сопротивление ванны складывается из сопротивления электролита, сопротивления электродов и сопротивления в контактах между подводящей электрической сетью (шинами) и электродами.

Сопротивление электролита зависит от содержания сернистого и едкого натра, а также от температуры электролита. С повышением содержания сернистого и едкого натра и температуры сопротивление электролита уменьшается. Сопротивление электродов зависит от материала, из которого они изготовлены, и от их сечения. Например, сопротивление электродов, изготовленных из сплава свинца с сурьмой, выше, чем электродов из листового железа.

Переходное сопротивление контактов определяется материалом, из которого они изготовлены, их конструкцией и чистотой поверхности.

Поляризация электродов вызывается изменением концентрации ионов в растворе у поверхностей катода и анода в процессе электролиза (концентрационная поляризация), а также образованием пленок сернистого железа или серы на аноде. Величина концентрационной поляризации электродов зависит от плотности тока, т.е. силы тока, отнесенной к единице поверхности электрода; чем больше плотность тока, тем выше поляризация. Величина поляризации анода зависит от плотности тока, состава и температуры электролита, а также от материала, из которого изготовлен анод.

Для характеристики распределения напряжения в электролитной ванне в табл. 15 приводится баланс напряжения ванны применительно к работе одного из сурьмяных заводов.

Из таблицы 15 видно, что напряжение разложения составляет 59%, напряжение за счет сопротивления ванны - 13,4% и остальное приходится на долю поляризации электродов.

Таблица 15 – Баланс напряжения электролитной ванны

Статьи баланса	Напряжение, В	Распределения напряжения, %
Напряжение разложения сульфосоли сурьмы.....	1,71	59,0
Сопротивление ванны (общее)	0,39	13,4
В том числе:		
сопротивление электролита.....	0,15	5,2
сопротивление электродов.....	0,24	8,2
Поляризация электродов	0,80	27,6
Всего:	2,9	100

Расход электроэнергии при электролизе прямо пропорционален напряжению на ванне. Чем выше напряжение на ванне, тем выше расход электроэнергии.

Расход электрической энергии при электролизе.

Напряжение на ванне и выход сурьмы по току позволяют определить расход электроэнергии на тонну катодной сурьмы. Зная теоретическое напряжение разложения сульфосоли сурьмы (1,71В) и электрохимический эквивалент сурьмы (1,5г сурьмы на 1 А·ч), можно подсчитать теоретический расход электроэнергии (постоянного тока) на 1 т катодной сурьмы. Расход определяется произведением количества ампер- часов, пропущенных через ванну, на напряжение разложения.

В нашем случае количество электричества равно 1 А·ч. Напряжение разложения составляет 1,71В. Следовательно, теоретический расход электроэнергии для выделения 1,5г сурьмы будет равен $1 \cdot 1,71В = 1,71$ вт·ч. В пересчете на тонну катодной сурьмы теоретический расход электроэнергии составляет

$$1,71 \cdot 1000000 / (1,5 \cdot 1000) = 1140 \text{ кВт·ч}$$

Фактический расход электроэнергии значительно выше и колеблется от 2200 до 4100с кВт·ч на 1т сурьмы.

Разница между фактическим и теоретическим количествами расходуется на преодоление поляризации, сопротивления электролита, электродов и переходных контактов, а также на побочные электрохимические процессы и выделение примесей других металлов при электролизе.

Удельный расход электроэнергии постоянного тока без потерь в подводящих и переходных шинпроводах может быть подсчитан по формуле

$$W= 100 \cdot 1000u / (\eta \cdot a) \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{т}$$

где W- удельный расход электроэнергии на тонну катодной сурьмы, кВт·ч/т
u- напряжение на ванне , В.

η - выход по току, %

a- электрохимический эквивалент сурьмы (1,5г/А·ч).

Обычно количество электроэнергии (постоянного тока), затраченной на электролиз, измеряется приборами, установленными на преобразовательных подстанциях. При таком общем учете удельный расход электроэнергии на тонну сурьмы определяется путем деления количества израсходованных киловатт- часов электроэнергии на количество полученной сурьмы в катодном металле.

1.4 Цель, обоснование и выбор процессов переработки отходов КСК

По данным Министерства экологии и чрезвычайных ситуаций, в Кыргызстане имеется 35 хвостохранилищ и 25 горных отвалов, которые в настоящее время занимают большие площади хозяйственных земель и являются мощными возбудителями состояния природной среды [4].

Отходы промышленных предприятий южного региона Кыргызстана делятся на следующие четыре группы:

1. Промышленные техногенные отходы от добычи цветных металлов (Sb, Hg), которые накапливались в отвалы и хвостохранилища (месторождение Хайдаркан, Кадамжай, Чаувай, Терексай, Шакафтар, Улуу-Тоо).
2. Отходы угольных месторождений, которые при производстве образуют до 60 % штыб, то есть некондиционную угольную мелочь (месторождение Сулюкта, Кызыл-Кыя, Кожо-Келен, Алмалык, Кок-Жангак, Таш-Кумыр, Алайская группа месторождений и Узгенский угольный бассейн).
3. Жидкие отходы перерабатывающих заводов и фабрик, занимающие площади на трансграничных территориях Республики.
4. Отходы урановых ранее работавших предприятий (Майли-Суу, Тоо-Моюн, Советское).

Согласно статистическим данным, в 2010 году в Кыргызстане образовалось 6921,4 тыс. тонн отходов, из которых 5745,9 тыс. тонн или 83% опасные отходы, а в 2011 году было образовано 11326,7 тыс. тонн отходов из которых - 5876,2 тыс. тонн - опасные отходы [3,5], т.е. общий объем накопленных и ежегодно образующихся отходов ежегодно увеличивается, растут площади земель, отведенных под захоронение отходов, и это на фоне слабо развитой системы сокращения, образования и повторного использования отходов и внедрения малоотходных технологий.

Основная часть токсичных отходов находится на территории Иссык-Кульской и Баткенской областей. В Баткенской области главными источниками их образования являются Хайдарканский ртутный и Кадамжайский сурьмяный комбинаты.

Используемые до настоящего времени на Кадамжайском сурьмяном комбинате (КСК) пирометаллургический и гидрометаллургический способы переработки сурьмяного сырья имеют ряд существенных недостатков: в пирометаллургической схеме при осадительно-восстановительной плавке сурьмяных концентратов с кальцинированной содой образуется условно-отвальный промышленный продукт – *натриевый штейн*. Кроме того, этот продукт, находясь в отвале, легко выщелачивается атмосферными осадками и

подвергает загрязнению окружающую среду соединениями сурьмы и сернистыми соединениями натрия. Переработка сурьмяных концентратов по гидрометаллургической схеме (выщелачивания в сульфидно-щелочном обратном растворе с последующим электролизом) сопровождается потерями сурьмы с образованием сульфидно-щелочных стоков в количестве до 10 м³ на 1 тонну катодной сурьмы [5,8]. Таким образом, несмотря на многочисленные усовершенствования технологий по добыче и переработке сурьмяного сырья, существующие процессы не позволяют в полной мере комплексно его перерабатывать. В ходе получения сурьмы образуется большое количество газообразных, жидких и твердых отходов, что значительно ухудшает экологическую обстановку. Поэтому поиск и разработка принципиально новых технологий (менее материало- и энергоемких, экологически чистых), а также расширение ресурсной базы за счет накопленных промотходов имеет актуальное значение.

На сегодняшний день вблизи территории КСК собрано более 7 млн. тонн промотходов с содержанием сурьмы [8]. В непосредственной близости от цехов комбината и мест промышленных отходов находятся жилые, кварталы, школы, магазины, где ежедневно жители города получают крайне опасную дозу сурьмы и ртути.

Поведение сурьмы, мышьяка и ртути, в лежалых отходах, содержащих остаточные сульфидно-щелочные, цианидные и др. растворы, до сих пор изучено крайне слабо.

Проведенный анализ отходов состояния КСК выявил следующие основные проблемы:

- Имеющиеся хранилища отходов КСК не отвечают санитарным требованиям;
- Отсутствуют технологии комплексной переработки техногенных отходов КСК;
- Техногенные отходы КСК отрицательно влияют на окружающую среду;

- Наряду с хвостохранилищами в КСК накоплено огромное количество отвалов механически раздробленных горных пород и некондиционных руд. В этих отвалах имеются сурьма, ртуть, свинец, мышьяк, цианиды, соли тяжелых металлов.

Современные технологические процессы, откорректированные современными исследованиями, сохранившееся оборудование перерабатывающих фабрик (Кадамжайские сурьмяные и Хайдарканские ртутные комбинаты), технологические рекомендации и технические решения сегодня позволяют обрабатывать хвосты с высоким экономическим эффектом. Кроме того, может быть выполнено частичное восстановление территорий, занятых опасными для населения южного региона хвостохранилищами и отвалами.

Новые способы переработки отхода (штейна и шлака), предложенные в последние годы, не вышли из стадии лабораторных исследований.

Поэтому разработка технологии комплексной переработки и техногенных отходов является одной из первоочередных задач КСК.

ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУРЬМЫ ИЗ ОТХОДОВ (ШТЕЙНА И ШЛАКА) КСК НА ОСНОВЕ РАФИНИРОВАНИЯ

2.1 Химический состав штейна и шлака

В настоящее время на территории Кадамжайского сурьмяного комбината (КСК) имеются сотни миллионов тонн промышленных отходов [1].

Новые способы переработки штейна и шлака, предложенные в последние годы, не вышли из стадии лабораторных исследований. В их числе, например электролиз штейнового сплава с выделением на катоде сурьмы и аноде серы [2,4], вакуумирование жидкого штейна с извлечением сурьмы в возгоны [5].

Поэтому организация переработки штейна и шлака является одной из первоочередных задач сурьмяной промышленности. Выбор способа переработки штейна и шлака определяется конкретными условиями работы предприятия [6].

Как известно, в результате осадительной плавки получают черновую сурьма, штейн, шлак и газ. Штейн и шлак, образованные в процессах осадительной плавки обычно содержат [7,104](таблица 16):

Таблица 16. – Химический состав промышленных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината(КСК), Кыргызстан

№ п/п	Наименование пром. отходов	Химическое соединение	Химический состав, в %	Сурьма, в %
1	Штейн отвальный	FeO Na ₂ O S As	34-40 8-15 25-35 0,75-3	3-6
2	Шлак отвальный	SiO ₂ S FeO Na ₂ O Al ₂ O ₃ CaO MgO As	35-60 2-4 25-35 12-17 6-10 8-15 1-3 0,75	0,45-1

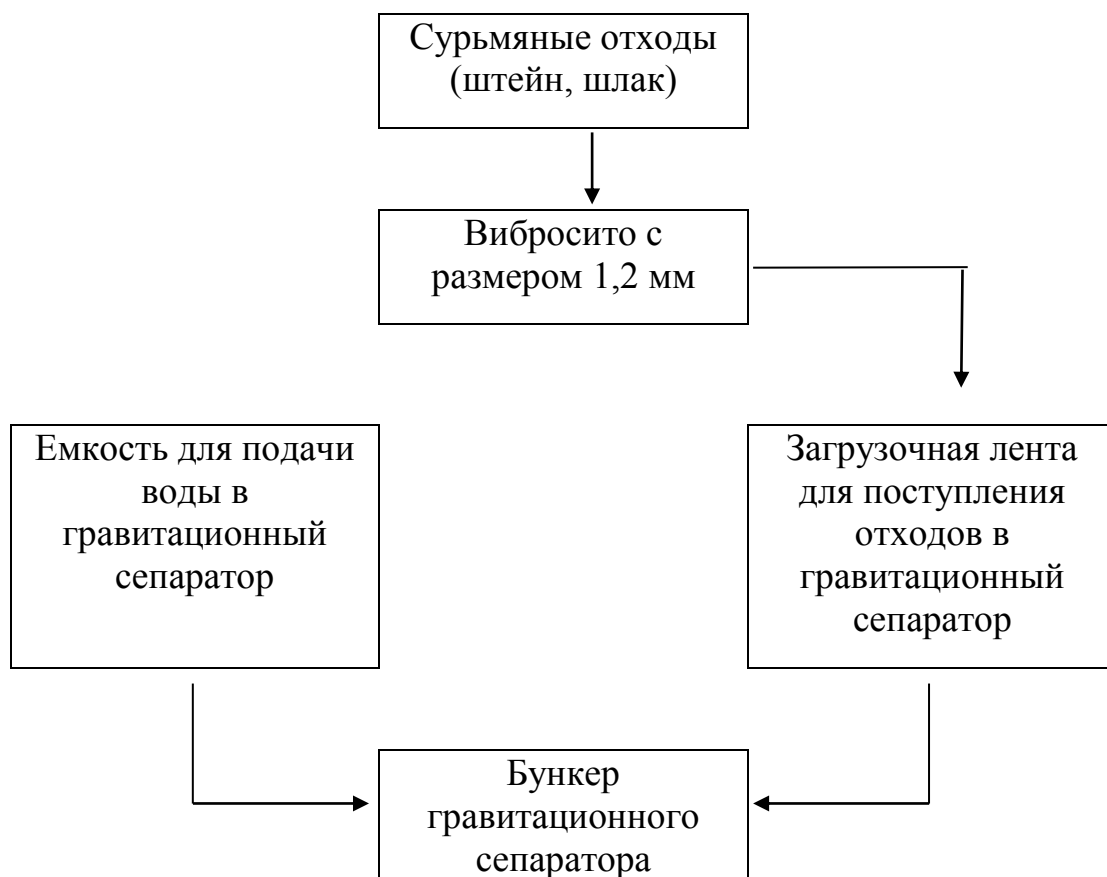
2.2 Обоснование применения методов обогащения для извлечения сурьмы из отходов КСК

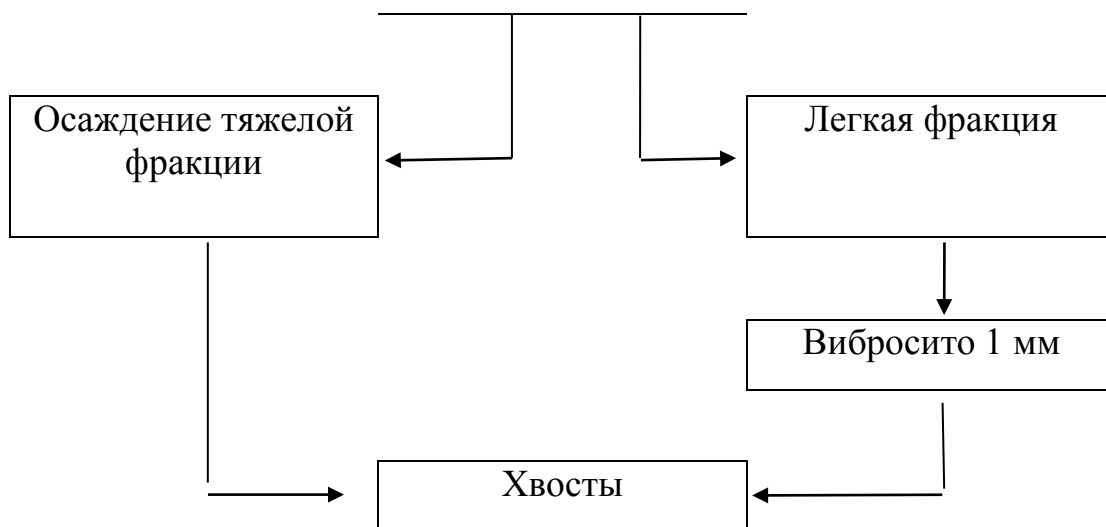
В процессе гравитации сурьмяные отходы классифицируются на «легкие» и «тяжелые» фракции, разделение фракций зависит от молекулярной массы веществ. В гравитационном аппарате в самой нижней части аппарата нами была закреплена магнитная система, которая предназначена для содержания металлического железа, и тяжелого порошкообразного вещества, использованного для получения ферросилиция [2,4].

Перед сепарацией исследуемой пробы материал просеивали через вибросито размером 1,2 мм. Наиболее простым методом является ситовой анализ. Он основан на механическом разделении частиц по крупности.

Материал загружается на вибросито с ячейками известного размера и путем встряхивания, постукивания, вибрации или другими способами разделяется на остаток и отход.

Для эффективного обогащения отходов КСК составлена технологическая схема гравитационного сепаратора:





Изготовлен специальный гравитационный сепаратор высотой 12 см, диаметр – 10 см для разделения «легких» и «тяжелых» фракций. Этот сепаратор имеет больше преимуществ, чем первый гравитационный сепаратор, рис. 8.

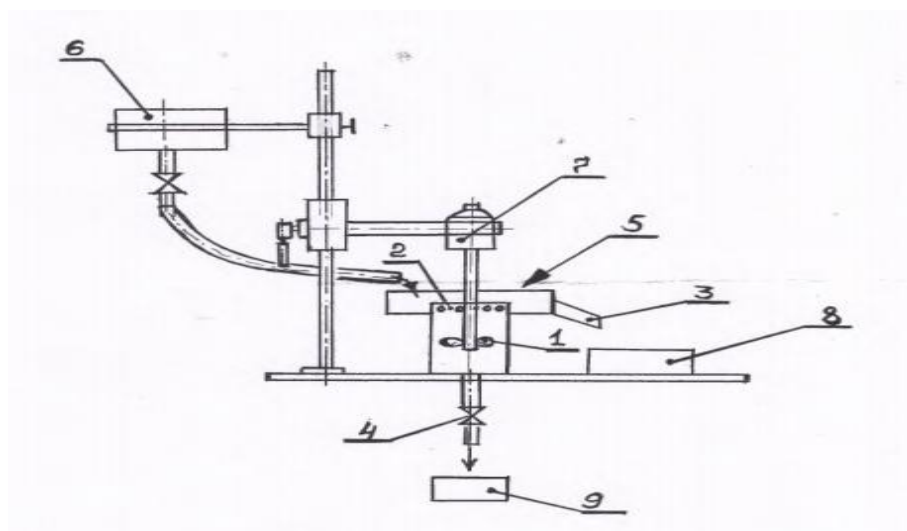


Рис.- 8. Гравитационный сепаратор: 1-электромеханическая мешалка, 2-отверстия для «легкой» фракции, 3-сливной шнек для «легкой» фракции с уклоном 25^0 градусов, 4- сливной кран для «тяжелой» фракции и магнитная система, 5-загрузка отходов, 6-емкость для подачи воды, 7- электродвигатель, 8-9 емкости для «легких» и «тяжелых» фракций.

Эффективность этого гравитационного сепаратора зависит от многих параметров:

- оборот двигателя 1500 об./минут;
- длина мешалочной лопасти 3 см;

- уровень высоты электромешалки должен быть в середине гравитационного сепаратора;
- количество отверстий для сепараций «легких» фракций;
- уклон шнека легких фракций в 25^0 градусов;
- скорость поступления сырья в сепараторную емкость;
- скорость поступления воды в сепараторную емкость;
- молекулярный вес вещества (плотность порошкообразных материалов);
- размер сырья 1,2 мм;
- время сепарации вещества 10 мин.;
- объем заполнения гравитационного сепаратора $0,700 \text{ см}^3$;
- поступление количества воды для сепарации отходов;
- расход электроэнергии для разделения 100 грамм вещества, 0,25 кватт·час;
- магнитная система.

При обогащении сурьмяных отходов для разделения фракций мы применяли гравитационный метод. Для хорошего разделения шлака и штейна удельный вес шлака должен быть ниже удельного веса штейна не менее чем на единицу. Крупность измельчения штейна и шлака составляют 1-2 мм.

Для обогащения брали 1кг сурьмяных отходов. В процессе гравитации сурьмяные отходы классифицируются на легкие и тяжелые фракции, разделение фракций зависит от молекулярной массы веществ (Таблица 17).

В гравитационном аппарате (рис.8) в самой нижней части аппарата нами была закреплена магнитная система, которая собирала металлическое железо. Гравиметрическим методом исследован 1кг сурьмяного отхода, при этом было получено 0,07-0,08кг металлического железа и кроме этого в нижней части аппарата была собрана тяжелая порошкообразная масса железа (Таблица 18).

Таблица 17 - Классификация сурьмяных отходов на легкие и тяжелые фракции

№ п/п	Сурьмяные отходы	Легкие фракции	Тяжелые фракции
1.	штейн	S, Na ₂ O, As, CaO, MgO	Sb, FeO, As ₂ O ₃ , As, SiO ₂ , Fe
2.	шлак	Na ₂ O, CaO, MgO, S	Sb, FeO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Fe

Таблица 18 – Разделение фракции по процентам

№ п/п	Наименование классификации	Сурьмяные отходы			
		штейн		шлак	
		в, граммах	в, %	в, граммах	в, %
1.	Легкая фракция	562,2	56,3	610,4	61
2.	Тяжелая фракция	437,8	43,7	389,6	39

Из гравитационных методов при обогащении сурьмяных отходов применяются осадка и концентрация на столах. Возможно также применение обогащения в тяжелых средах, при котором разделение шлака и штейна по весу производится в среде, имеющей удельный вес выше удельного веса веществ, но ниже удельного веса полезного вещества. В качестве тяжелой среды была использована смесь порошка ферросилиция с водой.

2.3 Методики исследований и используемые приборы

В технологическом процессе от гравитации до выщелачивания проводился химический анализ на содержание сурьмы, мышьяка и железа с применением метода определения сурьмы и мышьяка СТП 001947760-002-13, «Определение железа в сурьме» С.М.Мельников «Сурьма» (стр.499), утвержденную ОАО КСК [5,6].

1. Метод определения сурьмы в штейне СТП001947760-002-13. перманганатометрическим титрованием и вычисление результатов измерений:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 100}{m};$$

где V_1 - объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование анализируемого раствора, см^3 ;

V_2 - титр раствора перманганата калия, израсходованного на титрование контрольного опыта, см^3 ;

T - титр раствора перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль./дм}^3$, выраженных в граммах сурьмы.

m - масса навески сурьмяного концентрата, г.

$$V_1 = 3,3 \text{ см}^3$$

$$V_2 = 3,4 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{ср}} = 3,55 \text{ см}^3$$

$$X_1 = \frac{0,005305 \cdot 3,3 \cdot 100}{0,5} = 3,50\% ;$$

$$X_2 = \frac{0,005305 \cdot 3,4 \cdot 100}{0,5} = 3,60\% ;$$

Здесь чистая сурьма вместе с мышьяком: $(3,50 + 3,60) / 2 = 3,55\%$.

После снятия мышьяка, чистая сурьма составляет $3,55 - 0,21 = 3,34\%$.

2. Метод определения мышьяка в штейне СТП001947760-002-13 фотоколориметрическим методом.

Содержание мышьяка определяется после измерения оптической плотности на электрофотоколориметре КФК-2, $L-413 \text{ нм}$, чувствительность-2, толщина кювета-30 мм.

Расчет содержания мышьяка в концентратах по концентрации его в растворе, определенной по градуировочному графику. Концентрация мышьяка (X) в сурьмяных концентратах в % вычисляет по формуле:

$$X = \frac{T_{\text{As}} \cdot V \cdot 100}{m} \cdot \frac{V_1}{V_2};$$

где T - титр As , г/л; V - объем головного стандарта, взятого для приготовления рабочего стандарта; m - масса навески, грамм; V_1 - объем пробы, мл; V_2 - объем рабочего стандарта, мл.

$$X_1 = \frac{0,0001 \cdot 1,3 \cdot 50 \cdot 100}{0,1 \cdot 5} = 1,3\%$$

$$X_2 = \frac{0,0001 \cdot 1,4 \cdot 50 \cdot 100}{0,1 \cdot 5} = 1,4\%$$

$$X_{cp} = 1,35\%$$

3. Метод определения железа в штейне колориметрическим экспресс-анализом. Процентное содержание железа рассчитывают по формуле:

$$\% Fe = \frac{C \cdot V_{ст. Fe} \cdot 100}{m};$$

где C – содержание рабочего стандартного раствора железа- 0,00005г/мл;

$V_{ст. Fe}$ - количество рабочего стандартного раствора, пошедшего на уравнение окраски, мл; m - навеска металла.

$$\% Fe_1 = \frac{0,00005 \cdot 100 \cdot 50 \cdot 0,7}{0,1 \cdot 0,1} = 17,5\%;$$

$$\% Fe_2 = \frac{0,00005 \cdot 100 \cdot 50 \cdot 0,72}{0,1 \cdot 0,1} = 18\%;$$

Определение содержание сурьмы, мышьяка и железа после гравитации в тяжелой фракции:

$$\% Sb_1 = 2,20 \quad \% As_1 = 1,28 \quad \% Fe_1 = 18,0$$

$$\% Sb_2 = 2,25 \quad \% As_2 = 1,26 \quad \% Fe_2 = 17,5$$

$$X_{cp} = 2,22 \quad X_{cp} = 1,27 \quad X_{cp} = 17,75$$

Определение содержание сурьмы, мышьяка и железа после гравитации в «легкой» фракции:

$$\% Sb_1 = 11,12 \quad \% As_1 = 1,33 \quad \% Fe_1 = 16,90$$

$$\% Sb_2 = 10,96 \quad \% As_2 = 1,30 \quad \% Fe_2 = 17,00$$

$$X_{cp} = 11,04 \quad X_{cp} = 1,315 \quad X_{cp} = 16,95$$

Определение содержания сурьмы, мышьяка и железа после выщелачивания в фильтруемом растворе:

$$\% Sb_1 = 17,4 \quad \% As_1 = 0,67 \quad \% Fe_1 = 8,2$$

$$\% Sb_2 = 17,2 \quad \% As_2 = 0,65 \quad \% Fe_2 = 8,4$$

$$X_{cp} = 17,3 \quad X_{cp} = 0,66 \quad X_{cp} = 8,3$$

Общий объем раствора 500,0 мл. Из него взяли для анализа 250,0 мл раствора. В этом растворе содержится 17,3% сурьмы, а в 500,0 мл раствора - 34,6% сурьмы.

Определение содержания сурьмы, мышьяка и железа в кеке после промывки и фильтрации вакуумным насосом (после выщелачивания):

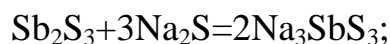
% Sb ₁ =0,55	% As ₁ =0,01	% Fe ₁ =8,6
% Sb ₂ =0,6	% As ₂ =0,60	% Fe ₂ =8,7
X _{ср} = 0,575	X _{ср} = 0,605	X _{ср} = 8,65

2.4 Выщелачивание сурьмы (сульфидно-щелочное выщелачивание)

После гравитационного процесса сделан химический анализ. В процессе гравитации сурьмяных отходов, в «легких» фракциях обогащается металлическая сурьма, которая не растворяется в сульфидно-щелочных растворах. Поэтому, именно при растворении Sb (или Sb₂O₃) в горячей концентрированной серной кислоте, может быть получен нормальный сульфат сурьмы Sb₂(SO₄)₃, с небольшим количеством воды. Эта соль дает кристаллогидрат. При дальнейшем же разбавлении раствора, образуется вначале сульфат антимонила [Sb₂(SO₄)], а затем наступает дальнейший гидролиз [5].

Для растворения металлической сурьмы из «легкой» фракции отходов взяли 100 грамм штейна с содержанием 20% воды, добавили 12 мл концентрированной серной кислоты, и кашицеобразную массу нагрели при температуре 470⁰С в течение 1,0 часа до улетучивания сернистого ангидрида, и нейтрализовали 20 мл 10% раствором едкого натрия. После этого провели выщелачивание раствора с применением 25г NaOH, 150 г Na₂S·10 H₂O, 200 мл воды при 95⁰С температурном режиме в течение 30 минут.

В дальнейшем в качестве растворителя сурьмы могут быть использованы растворы сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также растворы едкого натра. При растворении трехсернистой сурьмы протекают следующие реакции:



В промышленности растворы едкого и сернистого натрия нашли применение в качестве растворителя.

1. Выщелачивание сурьмы

Известно, что выщелачивание - это процесс растворения в жидком растворителе одного или нескольких составляющих твердого материала. А в производстве сурьмы под выщелачиванием подразумевается совокупность следующих операций:

1. Растворение минералов. В качестве растворителя применяется слабый раствор сернистого натрия (Na_2S) и едкого натрия (NaOH). При одновременном присутствии в растворе двух растворителей - сернистого натрия и едкого натра соединения сурьмы сначала растворяются сернистым натрием и только при отсутствии избытка в растворении начинает участвовать и едкий натрий.
2. Важную роль в процессе выщелачивания играют температурные условия, реакции растворения всех форм сурьмы в сернистом натрии идет значительно быстрее с повышением температуры: для растворения окисленных форм температура пульпы должна быть не ниже 95°C , более 1,5 часа.
3. Продолжительность выщелачивания зависит от размеров и пористости частиц сырья. Установлено, что для сурьмы содержащего штейна крупностью 5мм время выщелачивания составляет 0,5 часов.
4. Для выщелачивания сурьмяных отходов используются различные концентрации растворов, например, если в одном литре 4 г/л S, то применяются 17 г/л сернистого натрия и 6,5 г/л едкого натрия.

5. Для ускорения растворения сурьмы в пульпе (смесь твердого выщелачиваемого материала с раствором) смесь перемешивают мешалками в реакторе для выщелачивания (рис.9) [5].

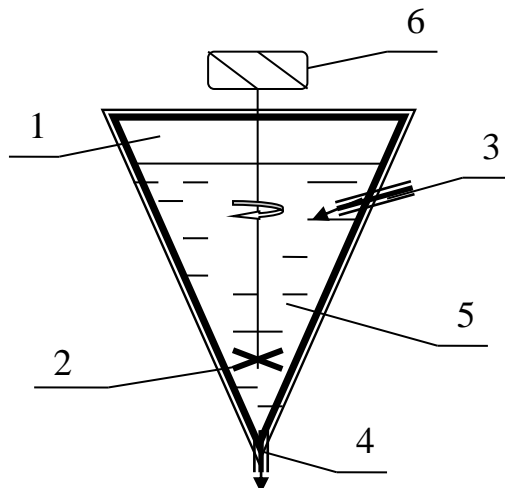


Рис.9 Реактор для выщелачивания сурьмы: 1-реактор, 2-мешалка, 3-водяной пар, 4-раствор на сгуститель, 5-растворитель электролит, 6-электродвигатель.

2.Отстаивание и сгущение пульпы

Пульпа после выщелачивания представляет собой смесь раствора солей сурьмы и твердого остатка не растворившейся части сырья.

Сгущение проводили в чанах большой емкости, так называемых сгустителях, в которых твердые частицы оседают под действием силы тяжести. В верхней части сгустителя образуется слой чистого раствора, который сливаются через край сгустителя в приемник. Частицы твердого остатка оседают на дно, сгущенный продукт тем или иным способом удаляют из сгустителя. Качество сгущения характеризуется величиной “отстоя”.

На скорость осветления и сгущения влияет температура пульпы. С повышением температуры уменьшаются вязкость раствора (жидкой фазы), отчего повышается скорость осаждения.

Удовлетворительные показатели отстоя наблюдаются при температуре пульпы 70-80⁰С. Скорость осаждения зависит от плотности пульпы. Отстаивается быстрее, чем она плотнее. На сгуститель дополнительно нами

был закреплен цинковый лист для осаждения Fe^{+2} , этот процесс экономит химический реактив $SnCl_2$.

О процессе отстаивания пульпы судят по скорости отстаивания, измеряемой в сантиметрах высоты осветленной части пульпы в стеклянном цилиндре за определенной промежуток времени, обычно за 30 мин [1].

3. Фильтрация электролита

Получающиеся при отстаивании в сгустителях богатого сурьмой раствор содержит твердые частицы в виде мути и взвеси в количестве более 1г / л раствора. Присутствие взвесей в растворе не допустимо, т.к. ведет к нарушению процесса электролиза.

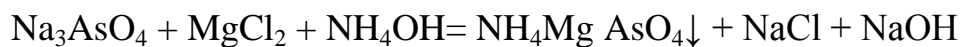
Фильтрация растворов, содержащих взвеси, затруднительно, так как обычно взвесь проходит через ткань. Поэтому часто перед фильтрацией на фильтр ткань накладывает постель, т.е. слой крупных частиц материала и сгущенной пульпы фильтруют через такой «фильтр». При этом, температура раствора перед фильтрацией поддерживается не ниже $60^{\circ}C$. Полученный хорошо осветленный раствор получается прозрачным и имеет соломенный цвет [5].

2.5 Осаждение мышьяка и железа из промышленных отходов (штейн и шлак) химическим методом

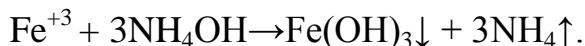
Для Кадамжайского сурьмяного комбината наиважнейшей задачей получения металлической сурьмы является *очистка и осаждения мышьяка и железа из электролита*, поскольку они мешают получению катодного металла в процессе электролиза.

Для решения данной проблемы, нами разработана Технологическая схема выщелачивания комплексной переработки техногенных отходов (штейн и шлак) КСК (рис.10). В результате проведенных опытных исследований установлено:

1. Для извлечения и осаждения ионов мышьяка и железа использовали 16,5% раствор магниальной смеси ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$), в избытке гидроксида аммония и при этом происходит следующая реакция:

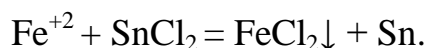


Магниальная смесь дает с арсенат – ионами белый кристаллический осадок арсената магния, аммония. А также в процессе реакции гидроксид аммоний осаждают катионов железа Fe^{+3} :



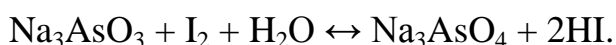
Гидроксид аммония осаждают Fe^{+3} железа - темно бурого осадка гидроксида железа III.

2. Для осаждения двух валентных ионов железа Fe^{+2} применяли 10% раствор хлорид олова:



10% раствор хлорид олова осаждают Fe^{+2} железа коричневым осадком хлорида железа (II) [4].

3. После очистки мышьяка и железа, проводили контрольный анализ на ионы мышьяка и железа в электролите: определение содержания мышьяка (III) в растворе арсенита, проводят прямым йодометрическим титрованием:



Восстановительная эквивалентная масса арсенита равна $1/2$ молярной массы, а эквивалентная масса мышьяка $74,91:2=37,46$ г/моль.

Если на титрование 10мл 0,04696 Н раствора йода пошло в среднем 24,06 мл раствора арсенита натрия, то:

$$N_{Na_3AsO_3} = \frac{10 \cdot 0,04696}{24,06} = 0,01857$$

Тогда масса мышьяка в 0,1л раствора $m_{As} = 0,01857 \cdot 37,46 \cdot 0,1 = 0,0695$ г. Для определения содержания железа Fe^{+2} и Fe^{+3} в электролите, сначала проводится качественная реакция на железо Fe^{+2} и Fe^{+3} [4].

1. $K_3[Fe(CN)_6] + Fe(OH)_2 \rightarrow$ отрицательно

Гексацианоферат (III) калий (красная кровяная соль)

В этой качественной реакции, если Fe^{+2} содержится в электролите, должно было давать темно - синюю реакцию тунбулевым синим $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

2. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow$ отрицательно

Гексацианоферат (II) калий

(желтая кровеная соль)

В этой качественной реакции, если содержится Fe^{+3} в электролите, то это должно давать зеленый цвет - реакция берлинская лазурь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Качественная реакция на ионы Fe^{+3} с применением раствора роданида калия (KSCN) тоже дает отрицательную реакцию [2].

Технологическая схема выщелачивания комплексной переработки техногенных отходов (штейн и шлак) КСК

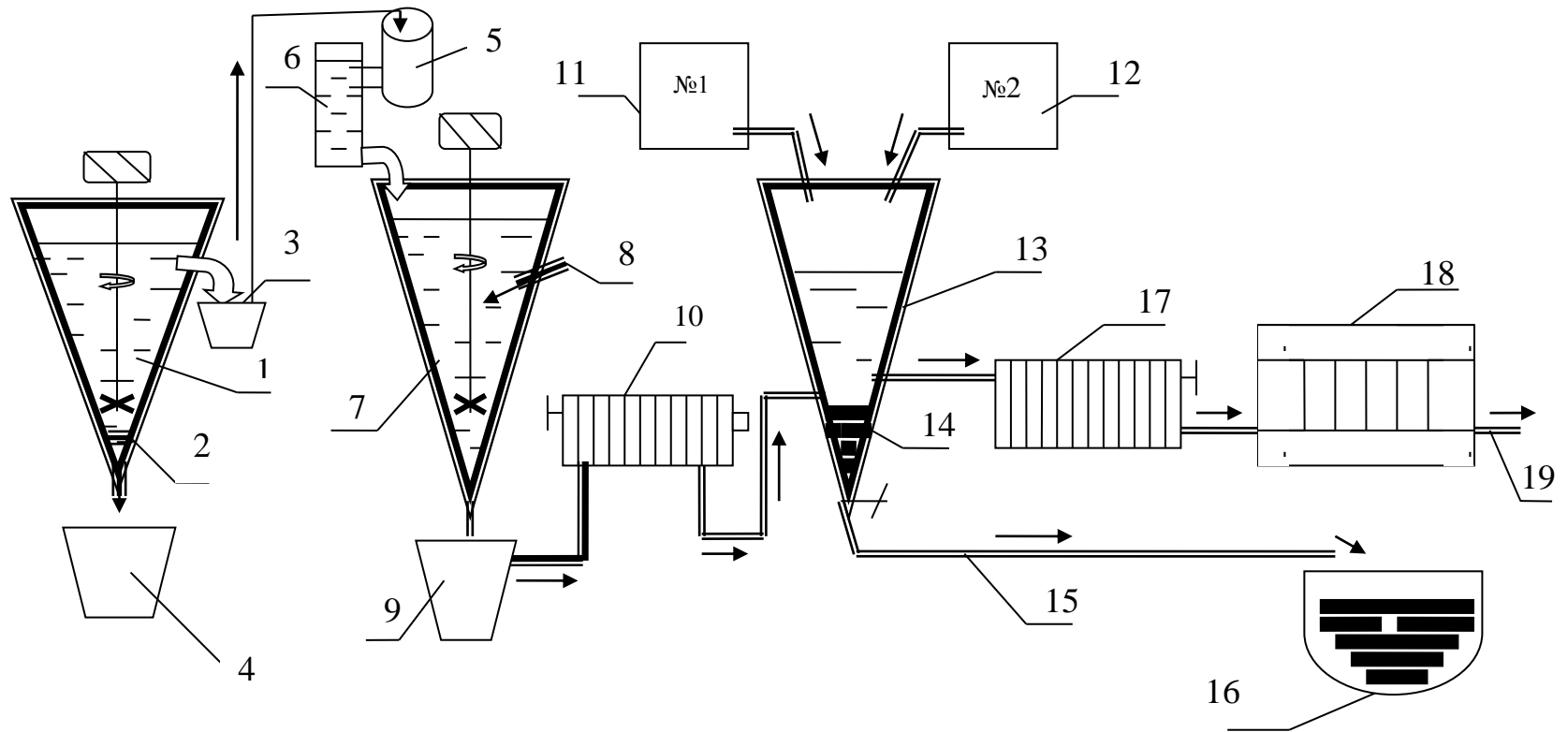


Рис.-10. 1-гравитационный сепаратор; 2-магнит; 3-легкая фракция; 4-тяжелая фракция; 5-загрузка штейна H_2SO_4 конц.; 6-электролит Na_2S и $NaOH$; 7-реактор для выщелачивания; 8-водяной пар; 9-сгуститель; 10-филтпресс №1; 11- №1 бачок для осаждения $As \downarrow Fe^{+3} \downarrow$; 12- №2 бачок для осаждения $Fe^{+2} \downarrow$; 13-делительная емкость для осаждения мышьяка и железа; 14-осадок соединение мышьяка и железа; 15-отходная труба; 16-отвал; 17- филтпресс №2; 18- электролизная ванна; 19-обратный электролит.

2.6 Электролиз сурьмы

Известно, что методом электролиза из сульфидно-щелочных растворов можно получать сурьму с небольшим содержанием примесей, из которой последующим огневым рафинированием легко получается металл с содержанием до 99,95 % сурьмы.

Сравнительная простота метода осаждения сурьмы, возможность переработки комплексного и загрязненного различными металлами сырья, получение растворов после электролиза, пригодных существенными положительными показателями электролитического осаждения сурьма [1].

Процесс электролитического получения сурьмы заключается в пропускании подготовленных сульфидно-щелочных растворов через электролизные ванны, в которых под действием постоянного электрического тока происходит выделение из раствора сурьмы, который осаждается на катоде.

Электролит готовится с расчетом получения в нем примерно следующих количеств основных составных частей: сурьмы 50-60 г/л, сернистого натрия 40-60 г/л, едкого натра 50-60 г/л. Электролиз происходит непрерывно: в электролизную ванну с одного конца подается электролит, сурьма выделяется на катодах ванны, при этом электролит обедняется сурьмой едким натром и одновременно обогащается сернистым натрием. Выведенный с другого конца ванны обедненный электролит с повышенным содержанием сернистого натрия используется для выщелачивания сурьмы из исходного сырья, т.е. снова обогащается сурьмой и вновь направляется на электролиз.

Этот электролит, именуемый обратным, в зависимости от количества проходящего тока в единицу времени, скорости подачи готового электролита в ванны, его состава и количества высаживаемой сурьмы содержит различную концентрацию сурьмы, сернистого натрия и едкого натрия.

В процесс электролиза, помимо сернистого натрия, образуются и другие соли; сульфат натрия, углекислый натрий, тиосульфат натрия, полисульфаты Na_nS_m , которые накапливаются в электролите и отрицательно влияют на процесс. Для освобождения электролита от этих солей часть

обратного электролита от этих солей часть оборотного электролита выводится из цикла основного электролиза в отдельные ванны, где электролизом выделяются сурьма до содержания 3-5 г/л. Отработанный электролит этих ванн выводится из процесса. Часть раствора компенсируется за счет добавления в основной оборотный электролит соответствующего количества воды [2].

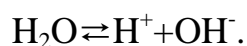
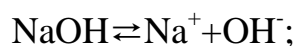
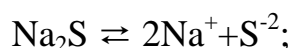
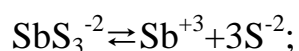
Наряду с накоплением в электролите балластных солей происходит окисление тиоантимонита натрия до тиоантимоната натрия. В электролизных ваннах при промышленном электролизе сурьмы с повышенной анодной плотностью тока вся сурьма представлена тиоантимонитом натрия [4].

В последнее время предложен способ улучшения энергетических показателей процесса электролиза сурьмы путем восстановления электролита металлической сурьмой или железом [4-6]. Однако этот метод не нашел промышленного применения из-за чрезмерно высокого расхода сурьмы.

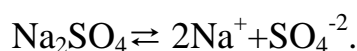
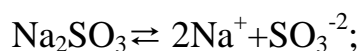
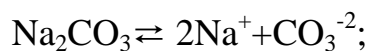
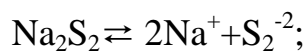
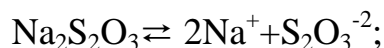
После очистки и осаждения мышьяка и железа химическим методом, в лабораторных условиях электролит приготовлен с расчетом получения в нем примерно следующих количеств основных составных частей: сурьмы-30 г/л; сернистого натрия 25-30 г/л; едкого натрия 25-30 г/л. Электролиз происходит непрерывного. В электролизную ванну с одного конца подается электролит, сурьма выделяется на катодных ванны, при этом электролит обедняется сурьмой и едким натрием и одновременно обогащается сернистым натрием:



При электролитическом осаждении сурьмы составные части электролита диссоциируют следующим образом:

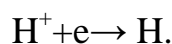


Образующиеся в процессе электролиза так называемые «балластные» соли также в растворе диссоциируют на катионы и анионы:

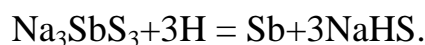


В катодном процессе разряд ионов сурьмы с образованием металлической сурьмы, осаждаются на катоде: $\text{Sb}^{+3} + 3\text{e} \rightarrow 3\text{Sb}$.

Также и разряд ионов водорода с выделением газообразного водорода:



Выделившийся на катоде атомарный водород восстанавливает сурьму в растворе сульфосоли с образованием гидросернистого натрия по реакции:

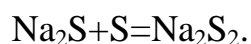


Гидросернистый натрий взаимодействует с атомарным кислородом по реакции: $4\text{NaHS} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{S}_2$.

В анодном процессе при электролитическом выделении сурьмы из сульфосоли в растворе едкого и сернистого натрия на аноде основными являются два электрохимических процесса: разряд ионов гидроксила с образованием воды и кислорода: $2\text{OH}^- + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Разряд ионов серы с образованием элементарной серы: $\text{S}^{-2} - 2\text{e} = \text{S}$.

Последняя образует с сернистым натрием полисульфид натрия:

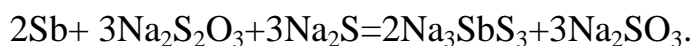
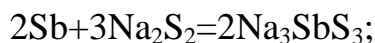


Кроме этого, у анода происходит окисление атомарным кислородом полисульфида натрия до тиосульфата: $\text{Na}_2\text{S}_2 + 3\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Разряд аниона не является вредным собственно для процесса, так как при этом образуется вода и кислород, не оказывающие вредного влияния.

Явление разряда серы с образованием в растворе полисульфида натрия вредны. Помимо затрат электроэнергии, полисульфид, как и тиосульфат натрия, растворяет сурьму, выделившуюся на катоде, и переводит ее в раствор.

Протекают эти явления по следующим реакциям:



Поэтому при проведении электролиза необходимо стремиться максимально снизить образование полисульфида натрия.

В качестве средств борьбы с вредным влиянием полисульфида и тиосульфата натрия на ход электролиза возможно проведение процесса с так называемыми диафрагмами. Практически осуществление диафрагменного процесса электролиза вызывает ряд затруднений, которые осложняют работу. Для выщелачивания из отходов КСК брали по 1000 грамм из штейна и 1000 грамм шлака.

В лабораторных условиях электролизные ванны готовили следующих размером 22,5x16x13 см из листа. Объем для электролита 3,0 литра. Размер катодного листа до боков ванны 2-3 см и до дна ванны не менее 3-4 см. Разноименные электроды в ванны устанавливаются на расстоянии 4-5 см.

Катодная часть изготавливали из стали 10,5x10,5 см.

Анодная часть спаренного электрода представляет собой пять шесть прутков из полосового железа 12,5x 2 мм.

Основные экспериментальные показатели электролиза являются следующие:

- концентрация электролита сурьмы должна быть выше 20 г/л;
- температуры в ваннах поддерживается в пределах 50-60⁰С;
- скорость циркуляции электролита 1,5 л/мин;
- напряжение на электролизных ваннах колеблются от 2,6 В до 3,5 В;
- практически катодная плотность тока должна быть $D_k = 30 \text{ а/см}^3$;
- при электролизе сурьмы наращивание катодной сурьмы производится круглые сутки. Прекращение подачи электрического тока ведет к растворению

в электролите катодного осадка. Катодный осадок представляют плотную, но очень хрупкую массу, поэтому удаление ее с катода осуществляется сбиванием ударами молотком сверху электрода. Сбивание катодного осадка производится через 48 и 72 часа, т.е. 2 и 3 суток. В лабораторных условиях в процессе электролиза получены следующие данные (Таблица 19).

Таблица 19 – Результаты сбивания катодного осадка.

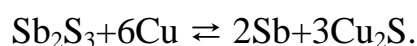
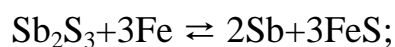
№	Наименование пробы	Объем электролита, литр	Полученный катодный металл сурьмы, грамм
1	Штейн	3	20
2	Шлак	3	5

2.7 Рафинирование сурьмы

Огневое рафинирование сурьмы осуществляется в отражательной печи путем плавки черного или катодного металла с флюсами. При этом сурьму можно очистить от железа, мышьяка и серы до содержания 0,005 %.

Для удаления железа и частично меди используется большое сродство этих металлов к сере, чем к сурьме, и нерастворимости их сернистых соединений в металлической сурьме.

При добавлении к расплавленной сурьме серы, антимониум крудума (Sb_2S_3) или сульфидного сурьмяного концентрата железо и медь реагирует с серой или сульфидом сурьмы с образованием сернистого железа и меди:



Образовавшиеся сульфиды всплывают на поверхность расплавленного металла, откуда их удаляют. Для лучшего отделения сернистого железа от сурьмы, а также для ошлакования пустой породы, содержащейся в добавляемом сурьмяном концентрате, в процесс вводят сульфат натрия, который, расплавляясь, реагирует с железом и двуокисью кремния и образует шлак:

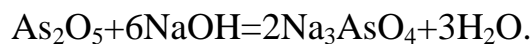
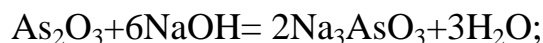
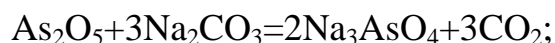
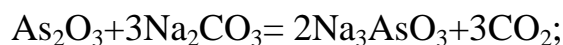


Кроме этого, сульфат натрия позволяет вести более глубокую отчистку сурьмы от железа; так, трехсернистой сурьмой удается удалить железо до 0,04-0,05 %, сульфатом натрия до 0,005 %.

Для удаления из сурьмы мышьяка его окисляют и переводят образовавшиеся окислы в шлак. Окисления мышьяка происходит кислородом, содержащимся в печи или в воздухе, продуваемом через слой расплавленного металла. Возможно также применение солей, выделяющих кислород при разложении, например селитры. Окисление мышьяка протекает по реакциям:



Далее эти окислы, реагируя с окисью натрия, вводимой в шихту с содой или с едким натром, образуют арсенит натрия – Na_3AsO_3 и арсенат натрия Na_3AsO_4 по следующим реакциям:



Арсенит и арсенат натрия образуют с окислами сурьмы шлак.

Образование арсената натрия происходит до определенного предела насыщения им рафинировочного шлака, после чего удаление мышьяка и сурьмы прекращается. Этот предел зависит от концентрации мышьяка в рафинируемой сурьме, а также от состава шлака и температуры процесса. Поэтому мышьяка, как и железо, удаляют не за один, а за несколько приемов. После каждого приема из печи удаляют мышьяковистый шлак и вводят свежий флюс. Процесс ведут при 800-850 °С.

Окислы сурьмы также реагируют с окисью натрия, образуя шлак, в котором сурьма содержится в форме антимоната и антимонита натрия.

Отрафинированную сурьму разливают в слитки, а шлак получающийся при рафинировании, подвергают дальнейшей обработке с целью извлечения из него сурьмы [1].

Окислительное рафинирование состоит в обработке сурьмы под слоем флюсов при контакте с кислородом воздуха. При этом флюсы могут служить либо только растворителями окислов, либо также и реагентами-окислителями.

В качестве флюса окислителя на практике применение находит, например, сульфат натрия [2].

Катодная сурьма отличается от чернового металла осадительной или восстановительной плавки понижением содержанием всех примесей, кроме натрия. Особенностью сырья этого вида является наличие в нем влаги до 2 %, растворимых солей и его дисперсность.

Возможно удаление железа вместе с мышьяком при обработке расплава катодной сурьмы в окислительной атмосфере только каустиком, однако расход его в этом случае очень высок – не менее 60 кг на 1 т катодного металла. Более рационально предварительное удаление основной части железа реагентами смесями, включающими сульфат натрия (например, $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3=1:2$). Этот процесс проводится при 900-1000 °С в атмосфере близкой к нейтральной.

Рафинирование катодной сурьмы от мышьяка осуществляется примерно по такой же методике, как и рафинирование черновой сурьмы плавильных печей, описанное выше. При этом каустик используется либо в чистом виде, либо в смеси с кальцинированной содой (например, в соотношении 1:3). Если на предыдущей стадии рафинирования железо было удалено недостаточно полно, в состав реагентной смеси при доводках металла вводят также сульфат натрия (например, $\text{NaOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4=1:3:3$) [4].

Сульфат натрия, кальцинированная сода, сера и селитра должны быть измельчены и предварительно подсушены, так как при плавке влага может вызвать разбрызгивание металла и даже взрыв печи. Обычно для рафинирования используют сульфат натрия с содержанием основного вещества не менее 93 %, соду кальцинированную и серу с содержанием основного свыше 95 % селитра требует особых правил обращения, поэтому применяется при рафинировании редко.

При рафинировании катодной сурьмы в шихту вводят 2-3 % сульфата натрия, и 4-6 % кальцинированной соды от веса шихты. Для удаления мышьяка из катодной сурьмы расходуется при содержании мышьяка более 0,5 % – 3-5 кг едкого натра на 1 кг мышьяка, а при содержании 0,5 % – 8-12 кг/кг As.

Шихту плавят при ярком слабо окислительном пламени и максимальной температуре факела. Расплавление шихты, как самая продолжительная операция, определяют размер потерь сурьмы с газами и результаты по очистке металла от примесей.

Более быстрое расплавление шихты происходит, когда ее загружают в печь, разогретую до 1200-1300⁰С. При менее высокой температуре расплав в печи не «кипит», а примеси удаляются медленно. При чрезмерно высокой температуре, которая обычно, сопровождается окислительной атмосферой в печи, повышается угар сурьмы и содержание сурьмы в рафинировочном шлаке. Для нормального процесса температура в печи должно быть в пределах 1000-1100⁰С.

Процесс удаления железа состоит из повторяющихся операций.

После полного расплавление шихты расплав в печи тщательно перемешивают для усреднения состава расплавленного металла и лучшего отделения шлака от металла. Затем отбирают пробу металла для экспресс-анализа и тщательно сливают шлак.

Содержание железа в пробе определяют химическим анализом или по виду пробы. При содержании железа в металле свыше 0,15 % поверхность расплавленной пробы покрывается пленкой закиси железа тем быстрее, чем выше содержание железа поверхность остывшей пробы морщинистая и темная. При содержании железа менее 0,1 % о его количестве судят по излому быстро охлажденной пробы сурьмы. Чем ниже содержание железа, тем мельче структура излома металла: при содержании 0,02 % размер игольчатых кристаллов не превышает 0,5 мм.

При одностадийном методе рафинирования после окончания отчистки железа с поверхности расплавленного металла тщательно удаляют железистый шлак.

Для удаления мышьяка используют соду, едкий натр или их смеси. Чаше применяют смесь соды и едкого натра в соотношении 1:1.

В процессе удаления мышьяка происходит отчистки сурьмы и от серы, поэтому эти процессы во времени не разделяют и специальных добавок для удаления серы не делают.

Наиболее эффективно мышьяк окисляется продуваемым через расплавленный металл воздухом. При удалении мышьяка в печи поддерживается окислительная атмосфера и температура в расплаве 800-850⁰. Это обеспечивает лучшее окисление мышьяка кислородом и меньшую растворимость окислов мышьяка в металле.

Для лучшей отчистки от мышьяка шлак удаляют из печи после каждой добавки едкого натра и соды и по возможности полно. На поверхности металла не должен оставаться слой шлака толщиной более 5 мм. Чем лучше удален шлак с поверхности металла после каждой добавки, тем быстрее идет очистка сурьмы от мышьяка.

Рафинирование сурьмы от натрия можно осуществить двумя способами. Первый состоит в окислении натрия кислородом воздуха и ошлаковании окиси натрия при 800-850⁰С двуокисью кремния.

По второму способу, расплав в печи охлаждают до застывания шлака, находящегося на поверхности сурьмы, после чего застывший шлак тщательно снимают с расплавленного металла. Открытую поверхность металла покрывают тонким слоем соды, и металл выдерживают в печи 15-20 мин. при 900-950⁰. В этот период происходит усиленное испарение, окисление и улетучивания натрия.

После рафинирования сурьмы отливают в слитки установленного веса и формы. По действующему стандарту поверхность слитков сурьмы высших марок должна быть звездчатой без видимых включений и потемнений слитки

сурьмы низших марок не должны иметь на поверхности посторонних включений размером более 5 мм.

Перед розливом изложницы тщательно очищают, и под шлак смазывают внутри смесью графитового порошка с соляровым маслом. При розливе металла не под шлак сурьмы в печи или ковше тщательно очищают от шлака, температура металла должно быть в пределах 720-750 °С.

Розлив проводят со скоростью 1,5-2 кг/сек; струя металла должна направляется в изложницу так, чтобы она не разбрызгивалась на боковые поверхности изложницы, так как от этого слитки будут иметь шероховатую поверхность. Слитки освобождают из изложниц не менее чем через 30 мин. после розлива и очищают от шлака.

Примерный состав катодной сурьмы, направляемой на рафинирование, приведен в таблице 20 [4].

Таблица 20 – Химический состав катодного металла.

Вид сурьмы	Содержание компонентов, %								
	Sb	Fe	Pb	Sn	Cu	Ni	Na	As	S
Катодный металл,	96	0,03	0,01	0,01	0,0002	0,0001	0,1	0,01	0,1
полученный по	-	-0,5	-0,1	-	-0,003	-0,02	-1	-	-1
гидроэлектрометал	99			0,03				0,15	
-лургической схеме									

Факторами же оказывающими положительное влияние на результаты рафинирования, являются возгонка окислов или сульфидов элементов примесей (например, SO₂, As₂O₃, As₂S₂) и образование ими прочных комплексных соединений с компонентами рафинировочного шлака (например, окси и тиосолей натрия, силикатов тяжелых металлов и др.).

С применением и устранением вышесказанного, впервые проводили эксперимент, в лабораторных условиях, для рафинирования катодной сурьмы полученной из промышленных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината.

Нами были сделана чашкообразная плавильная печь с $d = 5$ см, глубиной 6 см с 15° уклоном из огнеупорного шамотного кирпича. Туда вводили 2-3 % сульфата натрия и 4-6 % кальцинированной соды от веса шихты. Шихту плавил при ярком слабоокислительном пламени и максимальной температуре факела. Для нормального процесса температура в печи должна быть в пределах $1000-1100^\circ\text{C}$. для плавления шихты использовали газосварочный аппарат, т.е. автоген.

Из сурьмяных отходов в процессе электролиза [5] и после рафинирования содержание металлической сурьмы, были получены следующие результаты (Таблица 21).

Таблица 21 – Рафинирование металла

№ п/п	Вид отходов	Содержание металла Sb в процессе электролиза в граммах	Содержание металлической сурьмы после рафинирования в граммах	В процент ах	Летучие возгоны окислов и прочные тяжелые соединения в граммах	В процент ах
1	Штейн	20	19	95	1	5
2	Шлак	5	4,8	96	0,2	4

2.8 Выводы по главе 2

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Определен химический состав промышленных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината. Установлено, что штейн отвальный в процентном отношении содержит: 34-40 FeO, 25-35 S, 8-15 Na₂O, 0,75-3 As и 5-6 Sb, а шлак отвальный содержит в основном - 35-60 SiO₂, 25-35 FeO, 12-17 Na₂O, 6-10 Al₂O₃ и др.
2. В процессе гравитации сурьмяные отходы классифицируются на легкие и тяжелые массы веществ. При гравитационном обогащении тяжелые фракции составили порядка 20%, а легкие около 80%.

3. С использованием гравитационного обогащения, как показывают эксперименты, можно получить до 7,37-7.58% сурьмы (табл.4 и 6). На дне реактора прикрепленная магнитная система, позволяет извлечь с одного килограмма отхода до 70-80 грамм металлического железа.
4. В процессе гравитации сурьмяные отходы классифицируются на легкие и тяжелые массы веществ.
5. Емкость для гравитации сделана в наклонном положении, угол наклона 25° , который создает для классификации сурьмяных отходов.
6. В процессе разделении веществ большое влияние оказывает поступление воды и электромеханическая мешалка.
7. На дне реактора прикреплена магнитная система, которая извлекает из раствора металлическое железо 5%.
8. На дно в гравитационной емкости оседает тяжелая порошкообразная масса ферросилиция.
9. Изучены обогащения сурьмяных отходов КСК как нетрадиционного сырья для получения сурьмы и других ценных компонентов. Разработана технология гравитационного обогащения техногенных отходов и технологии их переработки.
10. Металлическая сурьма, содержащейся в производственных отходах не растворяется в едком и сернистом натрии. Поэтому в работе для растворения металлической сурьмы использовали 12мл концентрированной серной кислоты на 100грамм штейна с содержанием 20мл воды и нагревали, а также использовали растворы сульфидов и щелочноземельных металлов;
11. Установлено, что в процессе реакции осаждения в реакторе осаждаются соединения мышьяка и железа. Установлено также, что после проведения осаждающего процесса в электролите содержится очень малое количества ионов мышьяка, а ионы Fe^{+2} и Fe^{+3} отсутствуют.
12. Установлено соотношения реагентов для получения катодного металла сурьмы из штейна и шлака: сурьмы-30 г/л; сернистого натрия 25-30 г/л; едкого натрия 25-30 г/л.

13. Установлено что, из 20 г катодного металла полученного из штейна, в процессе огневого рафинирования получено 19 г металлической сурьмы, а 1 г вещества улетучивается в виде летучих возгонов окислов, а также осаждаются прочие тяжелые соединения.

14. Установлено что, из 5 г катодного металла полученного из шлака после рафинирования получено 4,8 г металлической сурьмы, а 0,2 г улетучиваются в виде летучих возгонов окислов, а также осаждаются прочие тяжелые соединения.

ГЛАВА III. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОСИЛИЦИЯ ИЗ ОТХОДОВ КСК

3.1 Химический состав отходов (шлак, штейн) после гравитационного обогачения сурьмы

Определено содержание сурьмы, мышьяка и железа в тяжелой фракции после гравитации:

% Sb ₁ = 2,20	% As ₁ = 1,28	% Fe ₁ = 18,0
% Sb ₂ = 2,25	% As ₂ = 1,26	% Fe ₂ = 17,5
X _{ср} = 2,22	X _{ср} = 1,27	X _{ср} = 17,75

Определено содержание сурьмы, мышьяка и железа после гравитации в «легкой» фракции:

% Sb ₁ = 11,12	% As ₁ = 1,33	% Fe ₁ = 16,90
% Sb ₂ = 10,96	% As ₂ = 1,30	% Fe ₂ = 17,00
X _{ср} = 11,04	X _{ср} = 1,315	X _{ср} = 16,95

Определено содержание сурьмы, мышьяка и железа после выщелачивания в фильтруемом растворе:

% Sb ₁ = 17,4	% As ₁ = 0,67	% Fe ₁ = 8,2
% Sb ₂ = 17,2	% As ₂ = 0,65	% Fe ₂ = 8,4
X _{ср} = 17,3	X _{ср} = 0,66	X _{ср} = 8,3

Общий объем раствора 500,0 мл. Из него брали для анализа 250,0 мл раствора. В этом растворе содержится 17,3% сурьмы, а в 500,0 мл раствора - 34,6% сурьмы.

Определено содержание сурьмы, мышьяка и железа в кеке после промывки и фильтрации вакуумным насосом (после выщелачивания):

% Sb ₁ = 0,55	% As ₁ = 0,01	% Fe ₁ = 8,6
% Sb ₂ = 0,6	% As ₂ = 0,60	% Fe ₂ = 8,7
X _{ср} = 0,575	X _{ср} = 0,605	X _{ср} = 8,65

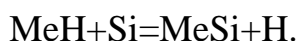
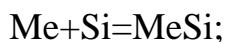
3.2 Результаты лабораторных исследований по получению ферросилиция на основе «вторичных» отходов КСК

Известно, что кремний можно получить путем накаливания смеси оксида кремния (SiO_2), угля и железной руды. Обычно сплавы с процентным содержанием до 20 % изготавливаются в доменных печах, а более высокопроцентные сплавы получают в электрических печах.

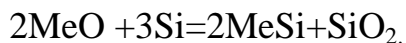
Такой сплав называется ферросилицием и используется при изготовлении огне- и кислотоупорных изделий (кроме соляной), а если же в ферросилиции процентное содержание будет составлять более 50 % кремния, то соляная кислота также не действует. Наряду с этим ферросилиций используется в металлургии. Ферросилиций находит применение в металлургии для получения различных сортов специальных чугунов и сталей [1].

Силициды ($\text{Me}_x \text{Si}_y$) получают при высоких температурах горячим прессованием твердого Si и металла или сплавлением с металлом, а также действием паров Si на металл. Известны следующие типы реакций получения силицидов:

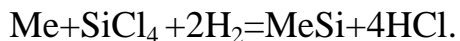
Прямые реакции с металлами или их гидридами:



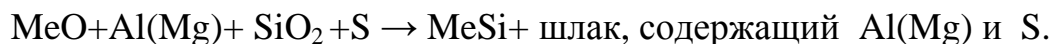
Реакция восстановления:



Обменные реакции:



Реакция типа алюминотермических:



Силициды Fe, Mn, W, V и другие служат для введения этих металлов в сталь и сплавы. Широко используется в металлургии силициды железа (ферросилиций), восстанавливающие в стали FeO до металла с переходом SiO_2 в шлак. Ферросилиций с содержанием кремния 43-50, 72-78 и 87-95% - из

железной стружки, кокса и кварцита в электропечах. Раскислителем сталей служит также силикомарганец, содержащий 14-20% Si, более 60-65% Mn и 15-20% Fe [2].

В электродуговой печи ферросилиций получают путем восстановления оксида кремния нефтяным коксом. В наших экспериментах в отличие от известных способов в качестве шихты использовали промышленные отходы Кадамжайского сурьмяного комбината (штейн, шлак) и кокс, полученный из Узгенского угля и железная стружка. На основе полупромышленных экспериментов, проведенных нами, установлены оптимальные технологические режимы печи:

- качественная и количественная подготовка шихтовых материалов;
- более точная дозировка смеси;
- параметры работы электрической печи;
- непрерывное поступление смеси в печь;
- при плавке необходимо поддерживать оптимальную длину рабочих концов электродов;
- своевременный выпуск жидкой смеси;
- медленно и устойчиво и оптимальную глубину посадки электродов в смесь;
- осуществить равномерное оседание смеси вокруг электродов;
- низкая влажность шихты.

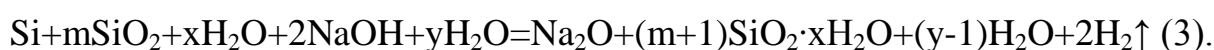
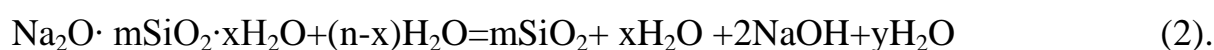
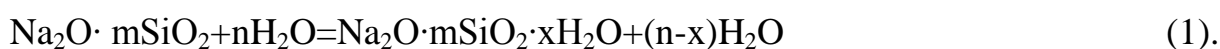
При производстве ферросилиция в электрической печи основное место занимает расход электроэнергии (40 и более процентов). В связи с этим удельный расход электроэнергии является основным технико-экономическим показателем (ТЭП). ТЭП рассчитывают на тонну с учетом базового элемента, например, для ФС45 базовый элемент составляет – 45%, а для ФС75 - 75% [4].

В данное время главные производители ферросилиция, например фирма «Elken» (Норвегия) производит 10 марок ферросилиция, в которых кремний составляет 74-78%, а содержание других элементов соответственно составляет: Al – 0,015%; Ti – 0,05-1,0%; C – 0,01-0,10%; P – 0,02-0,25%. Фирма

«Fesil As» (Норвегия), фирма «Лизиска Хута» (Польша), фирма «Pechiney elektrometmetallurgy» (Франция) также производят ферросилиций высокой чистоты.. В технологии этих фирм происходит восстановление, наряду с кремнеземом, сопутствующих оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Ca O и т.д.,

В настоящее время в процессах брикетирования ферросилиция используются глина, цемент, жидкое стекло. При этом ферросилиций взаимодействует с щелочным компонентом жидкого стекла и кремний переходит в диоксид кремния.

Согласно данным [5,6], при приготовлении жидкого кремния из силикатной глыбы, происходят процессы коллоидизации и гидролиза при температурах до $100^{\circ}C$:

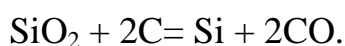


Для получения ферросилиция из «тяжелых» фракций сурьмяных отходов КСК, их сначала предварительно подвергали мойке, обогащению и сушке [7]. Для приготовления шихты из техногенных отходов брали 80г, 16г железной стружки и в качестве восстановителя применяли 4,0г полукокс, полученного из угля Чангет Узгенского угольного бассейна.

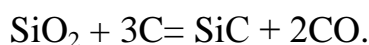
При этом кокс должен удовлетворять следующим требованиям:

- содержания зольности должно быть низким;
- низкое содержание легко летучих веществ;
- отличное электросопротивление;
- хорошая плотность кусков при нагреве в печи;
- низкая влажность кокса.

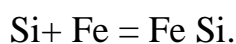
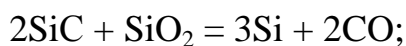
Восстановление кремния углеродом происходит по реакции:



В случае избытка восстановителя образуется также карбид кремния:



В этом в случае присутствия железа разрушает карбид кремния оксидом кремния (SiO_2) по реакции:



Для получения ферросилиция при более низкой температуре необходимо больше железа в шихте[8].

Шихту выплавляли в графитовой чашке 8×6 см с графитовым электродом 22 см, ϕ -2 см с использованием трансформатора типа ВХ6-3800 GrafT.

Плавление шихты в электропечи проводилось при температурах 1220-1300 $^{\circ}$ С.

В процессе плавки электроды глубоко погружали в шихту и поддерживали смеси вокруг электродов в виде конусов. Это затрудняет выход газов, образующихся в зоне реакции и тем самым, в конечном итоге, уменьшает потери тепла. В зоне дуг в шихте образуется сплав ферросилиция. Далее сплав опускается в зону реакции.

В дальнейшем выплавленный ферросилиций разливают в специальный ковш.

Таким образом, из нижней части тяжелой фракции сурьмяных отходов (штейн шлак) с электродуговым способом получены сплавы ферросилиция:

1. Из тяжелой фракции штейна приготовили 100г шихты, после обжига получали 68,4г ферросилиция;
2. Из 100г тяжелой фракции шихты, после обжига получали 80,2г ферросилиция.

3.3 Полупромышленное испытание разработанной технологии переработки техногенных отходов КСК: получение металлургической сурьмы и ферросилиция

В таблице 22 приведены результаты экспериментальных исследований, проведенных в ОАО КСК с применением гравитационного метода обогащения отвального штейна.

Таблица 22 - Результаты экспериментальных исследований в ОАО КСК с применением гравитационного метода обогащения отвального штейна

№ экс-перимента	Наименование пробы	Вес промывки, кг	Вес после промывки, кг	Содержание Sb до промывки, %	Содержание Sb после промывки, %	Содержание Sb, As, Fe в остатке сурьмянистого штейна после промывки, % (после магнита)			Содержание Sb, As, Fe в остатке железистого штейна после промывки, % (на магните)		
						Sb	As	FeO	Sb	As	FeO
1	М 1202 контр. № отм.12 03	295	50	3,85	59	62,42	0,33	6	17,7 1	0,49	32,5
2	М1204 контр. № отм.12 05	594	83	4,46	6,89	6,83	0,45	11	8,37	0,49	32,5
3	. М1206 контр. № отм.12 07	347	97	5,6	7,4	8	0,88	65	5,81	0,65	60
4	М1208 контр. № отм.12 09	226	40	3,8	6,57	23,72	1,3	35	6,34	0,65	65
5	М 1210 контр. № отм.12 11	309	39,5	3,78	9,17	13,56	0,62	35	5,34	0,4	45
6	М1212 контр. № отм.12	230	26,5	4,2	8,3	13,93	1,44	60	6,73	0,59	38

	13										
7	М1214 контр. № отм.12 15	292	39	3,72	7,4	7,58	0,56	8	7,35	0,79	75
8	М1240 контр. № отм.12 41	340	43,5	3,54	8	7,92	0,43	14	6,83	0,43	34
9	М1245 контр. № отм.12 46	304	30	3,9	8,26	6,57	0,38	15	6,21	0,56	35
	Средн ее значен ие	-	-	3,98	7,7	11	0,75	30,4	6,5	0,56	46,3

Таблица 23 - Процентное содержание шлака, штейна и металлической сурьмы в промышленных отходах КСК

№ пп	№ пробы	Общий вес пром. отхода, кг	Отвальный штейн		Отвальный шлак		Металлическая сурьмы, Sb	
			кг	%	кг	%	кг	%
1	1 проба	360	230	64	130	36	0,450	0,125
2	2 проба	476	292	61	185	38,6	0,897	0,146
3	3 проба	481	340	70,6	141	29,4	0,568	0,118
	Средние показатели	-	-	65,2	-	34,6	0,571	0,130

Таблица 24 - Результаты сравнительных анализов по составу отходов после обогащения

№ пп	№ пробы	Экспресс-анализ			Хим. анализ		
		Sb	As	FeO	Sb	As	FeO
1	1 проба	6,34	0,77	54	6,54	0,77	54
2	2 проба	7,58	0,52	8	7,58	0,52	8
3	3 проба	7,35	0,54	30	7,35	0,54	30
4	4 проба	7,95	0,8	14	7,95	0,8	12,5
5	5 проба	7,63	0,62	24	7,63	0,62	30
	Среднее:	7,37	0,65	26	7,41	0,65	26,9

3.4 Техничко-экономическое обоснование технологии получения металлической сурьмы из техногенных отходов КСК

Как известно, основу любого производства в современных условиях представляет его экономическая составляющая. Произведенная продукция, в первую очередь, должна иметь низкую себестоимость, быть конкурентно способной прибыльной и экологической.

С учетом этого, в техническом проекте нами были рассчитаны капитальные и эксплуатационные затраты на создание опытно – промышленной установки (Таблица 25). Для выработки гравитации отходов КСК включают себестоимость 1кг металлической сурьмы 636,65 сом.

На основе расчета эксплуатационных затрат и амортизационных отчислений была определена себестоимость производства чистой металлической сурьмы.

Таблица 25 – Себестоимость производства металлической сурьмы.

Элемент затрат	Расходы на 1,0 тонн металлической сурьмы, в сомах	
	Полученные из горных руд (антимонит)	Полученные из техногенных отходов
Разработка руды в шахте	53000	-
Обогащение гравитационным способом	-	14000
Обогащение руды флотационными способами	60000	-
Переработка концентрата пирометаллургическим процессом	64000	-
Переработка концентрата гидрометаллургическим процессом	76000	52000
Рафинирование сурьмы	39500	20000
Перевозка руды или техногенные отходы	37000	8000
Электроэнергия	70000	20480
Прочие расходы	21000	8000
Зарплата сх соцвыплатами 21%	41000	20000
Итого:	461500	142480

Стоимость 1 тонны металлической сурьмы, полученной из техногенных отходов больше, чем полученной из горных руд. Это составляет 30,87 %. Раньше, основная нагрузка была на потреблении электроэнергии, добычу руды в подземных шахтных условиях (подача воздуха, бурение, загрузка, подъем, перевозка руды и т.д.). Кроме того, руда поступает на обогатительную фабрику (конусное дробление руды, щековое дробление, транспортировка руды, измельчение руды в шаровых мельницах, флотация, и фильтрация концентрата сурьмы).

Выше сказанное позволяет сделать вывод, что предложенная нами технология гравитации, переработка и разработка и производство сурьмы на ее основе позволяет вырабатывать высокорентабельную, экологически чистую продукцию – металлическую сурьму из техногенных отходов КСК.

3.5 Выводы по главе 4

1. Установлен оптимальный состав композиционной смеси на основе ферросилиция и технология получения высокоскоростного брикетирования порошковых материалов с высоким содержанием активного кремния;
2. Из тяжелой фракции *штейна* путем обжига получен сплав ферросилиция в соотношении: 78:100;
3. Из тяжелой фракции *шлака* после обжига получен сплав ферросилиция в соотношении 80:100.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

В диссертации получены следующие результаты:

1. В процессе гравитационного обогащения сурьмяных отходов выделяются легкие и тяжелые фракции. Установлено, что массовые концентрации тяжелых фракций составляют - 40%, а легких - 60%.
2. Установлено, что использование гравитационного обогащения позволяет извлечь сурьму из отходов Кадамжайского сурьмяного комбината до 17,3%. Магнитная система, прикрепленная на дне реактора, позволяет извлечь из отходов металлическое железо до 7-8% .
3. Установлено, что отходы металлической сурьмы, содержащиеся в производственных техногенных отходах, не растворяются в едком и сернистом натрии. Для растворения металлической сурьмы необходимо использовать концентрированную серную кислоту в соотношении 1:10 в зависимости от массы штейна.
4. Показано, что в процессе реакции в реакторе выделяются соединения мышьяка и железа и в электролите содержится малое количества ионов мышьяка, а ионы Fe^{+2} и Fe^{+3} отсутствуют.
5. В процессе электролиза из обогащённых отходов штейна получена металлическая сурьма в количестве 20% , а из шлака 5%. В процессе рафинирования сурьмы, полученной из штейна - металлическая сурьма составляет 95%, а 5% возгоняется в виде окислов и осаждаются в виде тяжелых соединений.
6. Разработана технология получения электродуговым способом ферросилиция из техногенных отходов комбината. Установлены, что под действием электрической дуги 68,4% штейна превращается в сплав ферросилиция и 80,2% тяжелые фракции шлака переходит в сплав ферросилиция.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Ананаев, Н.И.** Комбинированный способ переработки сурьмяного сырья [Текст] / Н.И. Ананаев – Алмата: Изд. ИМ и О АН Каз ССР. 1966. – 25с.
2. **Бадеев, Ю.С.** Показатели эффективности обогащения руд в тяжелых суспензиях [Текст] / Ю.С. Бадеев, М.Д. Гершман, Р.И. Энгель // Обогащение руд, 1975. – №4 – С. 9-13.
3. **Баев, С.А.** Исследование и разработка технологии переработки сурьмяных кеков [Текст]: автореф. дис. канд. тех. наук: 05.17.01 / С.А.Баев. – Ташкент, 1994. – 25 с.
4. **Базилевский А.М.** Исследование процесса классификации в вертикальной классификационной камере с двухсторонней разгрузкой [Текст] / А.М.,Базилевский, Б.В. Кизевальтер // Обогащение руд, 1971. – №4. – С. 16-19.
5. **Баймаков, Ю.В.** Электролиз в гидрометаллургии [Текст] / Ю.В. Баймаков, А.И. Журин // М.: Metallurgy, 1977. – 377с.
6. **Бек, Р.Ю.** Электрохимия и решение проблем экологии [Текст] / Р.Ю. Бек, А.П. Замятин, Б.Я. Брагинский // Новосибирск: Наука, 1990.– 47 с.
7. **Белогай, П.Д.** Применение конусных сепараторов при обогащении руд и доизвлечении ценных минералов из отвальных хвостов обогатительных фабрик [Текст] / П.Д. Белогай, А.Г. Тищенко // Обогащение руд, 2000. – №5. – С. 40-42.
8. **Берт Р.О.** Технология гравитационного обогащения [Текст] / Р.О. Берт // М. «Недра», 1990.
9. **Богданович, А.В.** Интенсификация процессов гравитационного обогащения в центробежных полях [Текст] / А.В. Богданович // Обогащение руд, 1999. – №1-2. – С. 33-35.
10. **Богданович, А.В.** Методика испытаний аппаратов для обогащения руд в тяжелых суспензиях при помощи пробных тел различной плотности [Текст] / А.В. Богданович // Сб.тр.ВНИИцветмета, №33, Усть-Каменогорск, 1979.

11. **Богданович, А.В.** Разделение минеральных частиц в центробежных полях – обогатительная технология будущего [Текст] / А.В. Богданович // Горный журнал, 1997. – №4. – С. 24-27.
12. **Богданович, А.В.** и Зинде И.Н. Авт.свид. №897293 от 14.09.1981. Гравитационный сепаратор.
13. **Богданович, А.В.** Современное зарубежное оборудование для классификации и гравитационного обогащения руд [Текст] / А.В. Богданович, А.М. Базилевский // Обогащение руд, 1986. – №1. – С. 37-38.
14. **Букин, В.И.** Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы [Текст] / В.И. Букин, М.С. Игумнов и др. – М.: Деловая столица, 2002. – 224с.
15. **Букин, В.И.** Экстракция металлов алкилфенолами [Текст] / В.И. Букин, А.М. Резник, В.Ю. Макотинский // В сб.: "Современные проблемы химии и технологии экстракции. Т. 1. – М.: РАНИОНХ, 1990.– С. 90-111.
16. **Вайсберг, Л.А.** Опыт промышленного применения грохотов тонкого грохочения с эластичным ситом в схемах обогащения руд [Текст] / Л.А. Вайсберг, Ю.Г. Гусаров // Обогащение руд, 1991. – №6. – С. 23-26.
17. **Ванюков, А.В.** Теория пирометаллургических процессов [Текст] / А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев // М.: Metallurgy, 1973. – 504 с.
18. **Ванюков, А.В.** Шлаки и штейны в цветной металлургии [Текст] / А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев // М.: Metallurgy, 1969. – 408с.
19. Введение в оценку, проектирование и получение благородных металлов способом кучного выщелачивания // Ред. Дирк ван Зил, Иэн Хатчисон, Джин Кил. Общество горных инженеров. Литтлтон, Колорадо, 1988. — 200 с.
20. **Вассерман И.М.** Химическое осаждение из растворов [Текст] / И.М. Вассерман // М.: Химия, 1980. – 205 с.
21. **Великанов, А. А.** Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей [Текст] / А.А. Великанов, О. Н. Мустяца, П. П. Шевчук, Г. И. Миронюк. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 52-57.

22. **Великанов, А. А.** Электрохимия [Текст] / А. А. Великанов, О. Н. Мустяца, Ю. К. Делимарский // – 1971, Т.7, вып.2. – С.203-206.
23. **Вольдман, Г.М.** Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии [Текст] / Г.М. Вольдман // М.: Metallurgia, 1982. – 376 с.
24. **Вольдман, Г.М.** Теория гидрометаллургических процессов [Текст] / Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман // М.: Metallurgia, 1993. –400 с.
25. **Вольский, А.Н.** Теория металлургических процессов [Текст] / А.Н. Вольский, Е.М. Сергиевская // М.: Metallurgia, 1968. – 344 с.
26. **Гиндин, Л.М.** Экстракционные процессы и их применение [Текст] / Л.М. Гиндин // М.: Наука, 1984. – 144 с.
27. **Государственная программа** использования отходов производства и потребления. Постановление Правительства КР от 19 августа 2005 года № 389.
28. Гравитационный метод обогащения сурьмяных отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://econf.rae.ru/article/9662> (дата обращения: 04.12.2015).
29. **Гудима, Н.В.** Краткий справочник по металлургии цветных металлов [Текст] / Н.В. Гудима, Я.П. Шеин // М.: Metallurgizdat, 1975. – 536 с.
30. **Делимарский, Ю.К.** Электрохимия ионных растворов [Текст] / Ю.К. Делимарский // М.: Metallurgia, 1978. – 248 с.
31. **Дикусар, А.И.** Основы электрохимии и электрохимических технологий [Текст] / А.И. Дикусар, Ж.И. Бобанова, С.П. Ющенко // Тирасполь: Издательство университета, 2005. -187 с.
32. **Еднерал, Ф.П.** Электро металлургия стали и ферросплавов [Текст] / Ф.П. Еднерал // – М.; 1977- 488с.
33. Карбит кремня. Под ред. Г.Хенина и Р.Роя – изд. “Мир” Москва. – 1972г. – с.384.
34. **Жаркенов, М.И.** Эффективность выщелачивания отвальных и бедных руд цветных и чёрных металлов Казахстана [Текст] / М.И. Жаркенов, М.Т. Токтамысов, О.Б. Сатыбалдин // Алматы: КазГОСИНТИ, 1993. – 150 с.

35. **Зеликман, А.Н.** Теория гидрометаллургических процессов [Текст] / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л.В. Белявская // М.: Metallurgy, 1983.–424 с.
36. **Иванов, В.В.** Экологическая геохимия элементов. Книга 2. Редкие р-элементы. Сурьма. [Текст] / В.В. Иванов // М.: Недра, 1996. – 352 с.
37. **Иванов, В.Д.** Винтовые аппараты для обогащения руд и песков России [Текст] / В.Д. Иванов, С.А. Прокопьев // М. «ДАКСИ», 2000.
38. **Измайлов, Н.А.** Электрохимия растворов [Текст] / Н.А. Измайлов // М.: Химия, 1976.– 483 с.
39. **Каплан, Г.Е.** Электролиз в металлургии редких металлов [Текст] / Г.Е. Каплан, Г.Ф. Силина, Ю.И. Остроушко // М.: Metallurgizdat, 1963. –360 с.
40. **Кизевальтер, Б.В.** Об определении конечной скорости свободного падения частиц неправильной формы [Текст] / Б.В. Кизевальтер // Обогащение руд, 1974. – №4. – С. 28-32.
41. **Кизевальтер, Б.В.** Об определении скоростей свободного и стесненного падения частиц [Текст] / Б.В. Кизевальтер // Тр. ин-та «Механобр», вып.136,1971. – С. 5-35.
42. **Кизевальтер, Б.В.** Теоретические основы гравитационных процессов обогащения [Текст] / Б.В. Кизевальтер // - М. «Недра», 1979. – 55 с.
43. **Классен, В.И.** Улучшение физико-механических свойств ферросилициевых суспензий с помощью реагентов [Текст] / В.И. Классен, В.И. Литовко, Н.Ф. Мясников // Цветные металлы, 1963. – №10. – С. 12-16.
44. **Кравцов, Е.Д.** Новый тип центробежных концентраторов [Текст] / Е.Д. Кравцов // Обогащение руд, 2001. – №3. – С. 31-33.
45. **Краснов, А.А.** Динамика центробежного обогатительного конуса с принудительной деформируемой эластичной стенкой [Текст] / А.А. Краснов // Обогащение руд, 2001. – №3. – С. 34-38.
46. **Куколев, Г.В.** Химия кремния и физическая химия силикатов [Текст] / Г.В. Куколев // Изд. «Высшая школа » М. – 1966. – С.12-19.

47. **Купряков, Ю.П.** Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов [Текст] / Ю.П. Купряков. – Харьков: Основа, 1992. – 399с.
48. **Лазарева, Е.В.** Поведение мышьяка и сурьмы в процессе гипергенного преобразования отходов цианирования золото-арсенопирит-кварцевых руд Автореф. дис. канд. геолого-минералогических наук. Новосибирск, 2003.– 20с.
49. **Лазарева, Е.В.** Трансформация минеральных форм токсичных компонентов (As, Zn, Си, Pb) в зоне окисления сульфидных отходов (Берикуль, Кемеровская область) [Текст] / Е.В. Лазарева, Н.В. Сиденко // "Минералогия техногенеза - 2002". Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. – С. 34-51.
50. **Левин, А.И.** Теоретические основы электрохимии [Текст] / А.И. Левин // М.: Metallургия, 1972.– 544 с.
51. **Левин, А.И.** Электрохимия цветных металлов [Текст] / А.И. Левин // М.: Metallургия, 1982.– 255 с.
52. **Лукомский, Ю.Я.** Физико-химические основы электрохимии [Текст] / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург // Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008. - 424 с.
53. **Мельников, С.М.** Сурьма.[Текст] / С.М. Мельников // М.: Metallургия, 1977. – 536с.
54. **Меретуков, М.А.** Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии [Текст] / М.А. Меретуков // М.: Metallургия, 1985. –222 с.
55. Метод определения сурьмы и мышьяка (СТП-001947-002-13).
56. Мониторинг, прогноз и подготовка к реагированию на возможные активизации опасных процессов и явлений на территории Кыргызской Республики и приграничных районах с государствами Центральной Азии. – Бишкек, 2006. – с.
57. **Некрасов, Б.Н.** Основы общей химия [Текст] / Б.Н.Некрасов // – том 2 изд. «Химия» М.; 1967– С.94-95
58. **Нестеров, В.Н.** Цветные металлы [Текст] / В.Н. Нестеров, Р.А. Исаков, С.М. Мельников, И.Т. Ибрагимов // – 1974, №1 – С.32-35.
59. Новая комбинированная технология обогащения комплексной бадделеитовосодержащей руды Ковдорского месторождения [Текст]

/ В.И. Белобородов, И.Б. Захаров, В.Ф. Попович и др. // Обогащение руд, 2000. – №6. – С. 9-12.

60. Особенности исходных и вторичных соединений сурьмы в зоне окисления отходов цианидного передела [Текст] / Е.В. Лазарева, С.Б. Бортникова, О.В. Шуваева, Л.П. Мазеина // «Минералогия техногенеза 2000» – Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. – С. 24-39.

61. Основы жидкостной экстракции [Текст] / Г.А. Ягодин, С.З. Каган, В.В. Тарасов и др. // Под ред. Г.А. Ягодина. – М.: Химия, 1981 – 400 с.

62. Отраслевая техническая инструкция РЭТИ №314265. Методы определения примесей в сурьме.

63. **Отчет** НИР «Совершенствование технологического комплекса утилизации доломитного производства и железосодержащих отходов» / Е.М. Булыжев, В.Н. Кокорин, и др. // Ульяновск. ЗАО «Экоросс», 1998. – 50 с.

64. **Отчет** «Состояние сырьевой базы сурьмяной и ртутной промышленности Кыргызской Республики» [Текст] / Г.А. Ярушевский, И.И. Малухин, И.И. Такенов // Бишкек, 2006.

65. **Пат.(51)** Кыргызская Республика, 6С22В30/02(76) Способы получения сурьмы из отходов сурьмяного производства [Текст] / М.Б. Баткибекова, Т.Ш. Джунушалиева (Кг)(54); Бишкек. – заявл. 01.04.1997 Бюл. № 23 (II ч.). – 3 с. : ил.

66. **Пат. 198658** Союз советских социалистических республик, МПК С22b Кл 40a, 31/00. Способ переработки сурьмяного штейна [Текст] / А.А. Разловский, Л.И. Гамалий, З.С. Горовая; Воронеж. НИИ связи. – № 1090583/22-1; заявл. 05,071966; опубл. 05.09.1968, Бюл. № 28 (II ч.).

67. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы [Текст] / Букин В.И., Игумнов М.С. и др. // М.: Деловая столица, 2002. – 224 с.

68. **Перельман, А.И.** Геохимия элементов в зоне гипергенеза. [Текст] / А.И. Перельман // М.: Недра, 1972. – 288 с.

69. **Перельман, А.И.** Геохимия. [Текст] / А.И. Перельман // М: Высш. школа, 1979. – 423 с.
70. Перспективные направления развития гравитационных методов обогащения / Г.Д. Краснов, А.В. Богданович и др. // «Переработка труднообогатимых руд (Теория и практика)» М. «Наука», 1987. С. 35-44.
71. **Погорелый, А.Д.** Теория металлургических процессов [Текст] / А.Д. Погорелый // М.: Металлургия, 1971. – 504 с.
72. Практикум по не органической химии [Л.В. Бабич, С.А. Балезин, Ф.Б. Галкина и др.] – М.: Просвещение, 1983.
73. Применение отсадки для усовершенствования рудоподготовки на предприятиях цветной металлургии. / И.Д. Райвич, А.В. Богданович и др. // Сб.тр.ИПКОН АН СССР «Интенсификация подготовительных, магнитных и гравитационных процессов обогащения», М.1980.
74. Применение реагентов пептизаторов для улучшения физико-технических свойств тяжелых суспензий из гранулированного ферросилиция [Текст] / И.Н. Плаксин, В.И. Классен и др. // Научн.-техн. бюлл. «Цветная металлургия», 1966. – №14.
75. Промышленный рециклинг техногенных отходов ОАО «Северсталь» [Текст] / Кокорин, В.Н. и др. // Прогрессивные процессы и оборудование металлургического производства. Сборник трудов IV Межд. НТК. Череповец: ЧГУ, 2003. – С. 202-203.
76. **Райвич, И.Д.** Отсадка крупнокусковых руд [Текст] / И.Д. Райвич // М. «Недра»., 1988.
77. **Рений.** Химия, технология, анализ [Текст] // Труды IV Всесоюзн. совещ. по проблеме рения – М.: Наука, 1976. –203 с.
78. **Ритчи, Г.М.** Экстракция. Принципы и применение в металлургии [Текст] / Г.М. Ритчи, А.В. Эшбрук // М.: Металлургия, 1983. – 480 с.
79. **Розловский, А.А.** Цветные металлы [Текст] / А.А. Розловский, Н.К. Саломатов // Цветные металлы, 1974. – № 2. – С. 33-35.

80. Создание в России современной технологии переработки отечественных золото-сурьмяных руд [Текст] / Ф.А. Мызенков, А.К. Ушаков, А.В. Тарасов, Г.Г. Пашенко, Г.М. Евтеев // Цветные металлы, 1997. – №1. – С.26-30.
81. Справочник по обогащению руд [Текст] / Т.1. М., Недра, 1972.– 446 с.
82. Справочник по обогащению руд. Обоганительные фабрики. Изд.2-е. М. «Недра», 1984.
83. Справочник по обогащению руд. Основные процессы. Изд.2. М. «Недра», 1983.
84. **Сучков, А.Б.** Электролитическое рафинирование в расплавленных средах [Текст] / А.Б. Сучков // М.: Metallurgy, 1970. – 256 с.
85. Теория металлургических процессов [Текст] / Д.И. Рыжонков, П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев и др. - М.: Metallurgy, 1989. – 392 с.
86. Технологическая инструкция ТИ-ф-01-01 ОАО «Кузнецкие ферросплавы» Новокузнецк – 2001. – 110 с.
87. Технологическая инструкция ТИ 44-01-2007 О.А.О «Кузнецкие ферросплавы» Новокузнецк – 2007 – 18с.
88. **Томов Г.Г.** Обогащение руд в тяжелых жидкостях [Текст] / Г.Г. Томов // М. «Наука», 1968.
89. **Усубакунов М.У.** О механизме взаимодействия соединений сурьмы (III,V) с порами четыреххлористого углерода [Текст] / М.У. Усубакунов, У.Э. Чукулова // Журнал Наука и новые технологии. –№ 1.– 2000. – С. 75-77.
90. **Усубакунов М.У.** Комплексная переработка сурьмяного и пиритного концентратов, содержащих благородные металлы, хлорированием четыреххлористым углеродом [Текст] / М.У. Усубакунов, У.Э. Чукулова, С.В. Блешинский // Журнал Наука и новые технологии. –№ 2.– 2000. – С. 102-104.
91. Фазовый состав продуктов плавки серебросодержащих сплавов [Текст] / Л.Л. Токарь, Ю.С. Шориков, С.А. Ерофеев, М.С. Игумнов // В сб.: "Комплексное исследование минерального сырья". – Алма-Ата: Каз. АН СССР, 1990 – С. 51-56.

92. **Федорчук, В.П.** Геологический справочник по ртути, сурьме, висмуту [Текст] / В.П. Федорчук, Э.Ф. Минцер // М.: Недра, 1990. –215 с.
93. **Хабаш, Ф.** Основы прикладной металлургии [Текст] / Ф. Хабаш // В двух томах. Т. 2. Гидрометаллургия / Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1975. – 392 с.
94. **Худяков, И.Ф.** Комплексное использование сырья при переработке лома и отходов тяжелых цветных металлов [Текст] / И.Ф. Худяков, А.П. Дорошкевич, С.В. Карелов // М.: Металлургия, 1985. – 157 с.
95. Цветная металлургия [Текст] / В.М. Узлов и др. // Бюл. Института «Цветметинформация», 1973. –№ 5 – С. 19-21.
96. Ценные и вредные элементы в рудах и отходах месторождений цветной металлургии [Текст] / С.В. Азарова, Е.В. Перегудина, А.Н. Третьяков, А.А. Капустина // Молодой ученый. — 2015. — №10. — С. 82-85.
97. Центробежная отсадочная машина ЦОМ-1 [Текст] / Л.А.Митин и др. // Горный журнал, 1997. – №2. – С. 43-45.
98. **Цитович, И.К.** Аналитическая химия – М.: Высшая школа, 1985. – 367 с.
99. **Чазова, Л.А.** Цветные металлы [Текст] / Л.А.Чазова, М.Аскар, В.И. Журавлев // Воронеж, 1971.– №-2. – С.17-18.
100. **Чухров, Ф.В.** Зона окисления сульфидных месторождения степной части Казахстана [Текст] / Ф.В.Чухров // М.: Изд. АН СССР, 1950. – 243 с.
101. **Шиянов, Л. Г.** Производства сурьмы [Текст] / Л.Г. Шиянов // М: Наука, 1961 – С. 13-14.
102. **Шохин, В.Н.** Гравитационные методы обогащения [Текст] / В.Н. Шохин, А.Г. Лопатин // М. «Недра», 1993.
103. **Шохин В.Н.** Новое в теории и технологии обогащения руд в суспензиях [Текст] / В.Н. Шохин // М. «Недра», 1977.
104. **Шуликовская, Ю.А.** Минералы зоны окисления индикаторы геолого-промышленных типов месторождений сурьмы [Текст] / Ю.А. Шуликовская // разведка и охр. Недр, 1991. – № 3. —С.13-15.
105. **Ысманов, Э.М.** Обогащение сурьмяных отходов на основе гравитационного метода [Текст] / Э.М. Ысманов, У.К. Абдалиев,

Ы. Ташполотов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2016. – №7 (часть5). – С. 779-782.

106. **Ысманов, Э.М.** Определение химического состава промышленных отходов Кадамджайского сурьмяного комбината, журнал «Наука, образование и техника», 2016. – №2 (56) – С.1-7.

107. **Ысманов, Э.М.** Получение металлической сурьмы из промышленного отхода Кадамджайского сурьмяного комбината с помощью электролиза [Текст] / Э.М. Ысманов, У.К. Абдалиев // – Международный журнал НОТ, КУУ. – Ош, 2016. – № 2 (56) – С. 144-151.

108. **Ысманов, Э.М.** Получение ферросилиция из сурьменных отходов Кадамджайского сурьменного комбината электродуговым способом [Текст] / Э.М. Ысманов // – ВЕСТНИК ОшГУ – 2016, № – С.

109. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений [Текст] / Н.Б. Березин, Н.В. Гудин и др. // Казань, КГТУ, 2006. — 276 с.

110. Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей [Текст] / А.А. Булдаков, А.А. Розловский, Г.Ф. Врацкая, И.В. Демина // Киев, Наукова думка, 1971. – С. 169-172.

111. **Яхонтова, Л.К.** Минералогия окисленных руд [Текст] / Л.К. Яхонтова, А.П. Грудев // М.: Недра, 1987. – 198 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

АКТ о внедрении ресурсосберегающей технологии получения сурьмы из отходов в ОАО Кадамжайской сурьяном комбинате.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ОАО Кадамжайского
сурьяного комбината

С. Рабданов
Ибрагимов Н.З.
2017 г.



А К Т

о внедрении энерго- и ресурсосберегающей технологии получения сурьмы из отходов в ОАО Кадамжайском сурьяном комбинате (КСК)

1. Объект внедрения. Технология получения сурьмы от промышленного отхода Кадамжайского сурьяного комбината на основе эффекта гравитации разработана в Институте природных ресурсов им. А.С.Джаманбаева. Особенностью данной технологии является то, что разработанная технологическая схема содержит гравитационный сепаратор, основывается на эффект гравитации для обогащения сурьмы, имеющиеся в отходах комбината.

Эффективность технологии заключается в получении в начальном этапе обогащенной сурьмы из отходов с помощью гравитационной сепарации и на следующем этапе выделения катодной сурьмы методом электролиза, что способствует к энерго- и ресурсосбережению, так как позволяет получить металлической сурьмы из отходов и уменьшить экологические последствия.

2. С целью проведения опытно-внедренческих работ является создание технологии получения сурьмы из отходов и оценка ее эффективности и экологичности разработанной методики.

3. Краткая характеристика разработанного способа.

Известно, что экологические проблемы, связанные с образованием, хранением, использованием и утилизацией отходов являются одним из основных в природоохранной деятельности в силу своего комплексного характера. С одной стороны, эти проблемы присущи практически всем сферам деятельности человечества, а с другой, они оказывают воздействие на все сферы окружающей среды – почву, атмосферу, водные ресурсы и в целом на всю природу и жизнь общества.

Наряду с хвостохранилищами в регионе накоплено огромное количество отвалов механически раздробленных горных пород и некондиционных руд, в разной степени подверженных перемещению ветром, водой и гравитационными силами. В этих отвалах захоронены такие загрязняющие вещества как ртуть, сурьма, флюорит, свинец, мышьяк, цианиды, соли тяжелых металлов. Многие отвалы не рекультивированы.

Поэтому необходимо обогащение техногенных отходов комбината с использованием гравитационной сепарации. Примененный метод сепарации представляет собой сложный комплекс физико-химических и технологических взаимосвязанных между собой процессов. При этом в разработанном способе эффективность получения сурьмы из отходов характеризуется скоростью сепарации, размером лопасти мешалки, уклоном шнека для легких фракций, количеством отверстий для сепарации легкой фракции.

Сравнительные данные о сепарации известного и разработанного гравитационного устройства приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Продолжительность разделения на легкой и твердой фракции в жидкой среде				
№, п/п	Сепараторы	Время сепарации, минута	Количество отверстий для сепарации легкой фракции	Разделение на легкой фракции, %
1	Известный сепаратор	10	1-2	1 - 3
2	Разработанный гравитационный сепаратор	10	Более 10	50 - 60

Из таблицы 1 видно, что разделение легкой фракции в разработанном гравитационном сепараторе происходит значительно быстрее по сравнению известного сепаратора.

4. Результаты опытно-внедренческих работ.

Разработанная энерго- и ресурсосберегающая технология получения сурьмы из отходов с использованием гравитационного обогащения и электролиза, апробировалась в ОАО КСК г.Кадамжай. Внедрения разработанной технологии позволяет получить металлической сурьмы из отходов комбината.

5. Выводы и рекомендации.

1. Применение гидродинамической гравитационной сепарации отходов комбината является наиболее эффективным способом безреагентного получения обогащенного сурьмяного концентрата.
2. В процессе гравитации сурьмяных отходов происходит разделения на легкие и тяжелые массы веществ. Показано, что при гравитационном обогащении полученные тяжелые фракции составил 40%, а легкие 60%.
3. С использованием метода гравитационного обогащения из отходов можно получить 7,37-7,58% сурьмы и 7-8% металлической железа с помощью магнитной системы, установленной на дне реактора.

Начальник ПТО Кадамжайского
сурьмяного комбината ОАО «КСК»:

М.С. Ибраимов

М.н.с. лаб. «ПТМ» ИПР им.Джаманбаева:

Э.М. Ысманов



Зав.лаб. «ПТМ» ИПР
им. Джаманбаева, д.ф.-м.н., проф.

Ы. Ташполотов