МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ТАДЖИКИСТАНА

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

На правах рукописи

УДК: 536.8:620.1:621



РАХИМЗОДА ХАЁТ ШИФОКУЛ
(РАХИМОВ ХАЁТКУЛ ШИФОКУЛОВИЧ)

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СУРЬМЫ ИЗ СУРЬМЯНО-СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности

Душанбе – 2024

Работа проведена на экспериментальной базе кафедры «Металлургии» Горно-металлургического института Таджикистана (ГМИТ) и кафедры «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета (ТТУ) имени академика М.С. Осими.

Научный руководитель: **Бадалов Абдулхайр,** член-корр. Национальной Академии наук Таджикистана, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими

Официальные оппоненты: **Абдумумин Шарифов –** доктора технических наук, профессор, заведующий отделом «Водородная энергетика» Института химии имени В.И. Никитина НАНТ;

Бобоев Икром Рахмонович – кандидат технических наук, доцент, Заместитель директора по науке и молодежной политике ДФ Национальный Исследовательский Технологический Университет - «МИСиС»

Ведущая организация: Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии» Открытого акционерного общества «Таджикская алюминиевая компания»

Защита состоится «16» декабря 2024 года в 09-00 часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-042 при Институте химии им. В.И. Никитина НАНТ по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, E-mail: f.khamidov@cbrn.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина НАНТ www.chemistry.tj.

Автореферат разослан «_____» _____ 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук Хамидов Ф.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования**.** Наличие богатых природных ресурсов и комплексных месторождений полезных ископаемых, является недорогим и доступным источником электроэнергии, каторый является надежной основой для развития металлургической промышленности Республики Таджикистан и успешного осуществления стратегической задачи страны — перехода от аграрного к индустриально - аграрному.

Среди полезных ископаемых Таджикистана сурьма является одним из стратегических и прибыльных продуктов горнодобывающей промышленности и относится к группе тяжелых цветных металлов. Разработка эффективных способов переработки сульфидно – сурьмяных (сурьмянистых) минеральных руд и концентратов, достижение более высокой степени извлечения сурьмы и других сопутствующих ценных металлов имеет особое значение для развития промышленности и реальной экономики страны.

Степень изученности проблемы. Переработка различных минеральных руд и концентратов с применением методов механической активации и хлорирования являются эффективными и широко применяются в различных областях химии и химической технологии. Однако каждое месторождение полезных ископаемых имеет свою специфику и требует особого подхода. Сведений о применении этих методов для сурьмасодержащих руд недостаточно, особенно для сурьмянистых концентратов месторождения Джижикрута.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель диссертационной работы**:** разработка эффективных технологических моделей, направленных на переработку сульфидно-сурьмяных концентратов с возможно максимальными извлечениями сурьмы.

Указанная цель осуществлялась решением следующих **задач**:

- проведением анализа состояния и перспектив сурьмяных производств в Таджикистане и в зарубежных странах;
- исследование фазовых, гранулометрических, химических составов концентратов сурьмы, имеющихся в месторождении Джижикрут, разработка технологической модели по извлечению сурьмы, являющейся более эффективной;
- определение оптимальных критериев для осуществления предварительной механической активации сульфидно-сурьмяных концентратов;
- для взаимодействия основных компонентов концентратов сурьмы с NaCl и $CaCl_2$ провести термодинамическую оценку с определением оптимальных критериев проведения хлорирующего обжига;
- разработать принципиальную технологическую схему процесса хлорирования переработки сурьмянистых концентратов кислотным выщелачиванием, обеспечивающим высокое извлечение сурьмы;
- оптимизировать условия проведения процесса получения сурьмы методом электролиза растворов.

Объектами исследования являются сурьмянистые концентраты Джижикрутского месторождения (ТА ООО СП «Анзоб» (Таджикистан)).

Предмет исследования. Разработка технологической схемы извлечения сурьмы, включающая предварительное кондиционирование концентрата методом механической активации с последующим хлорирующим обжигом, кислотным выщелачиванием огарка и электролиза фильтрата процесса выщелачивания.

Методы исследования. Работа выполнена с применением ряда современных методов исследования: минералогический состав местных руд анализирован методами оптической

(Поляризационный микроскоп LEICA DM4500 P, видеокамера Leica DFC 490 и программное обеспечение для анализа изображения минералов и концентратов) и электронной микроскопии (микроскоп Tescan VEGA 3 LMH); дифрактометрии (дифрактометр Bruker D2 PHASER, программным обеспечением DIFFRACplus TOPAS и DIFFRAC.EVA); химический анализ концентрата проведён методом искровой масс-спектрометрии индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС) с помощью масс-спектрометра с двойной фокусировкой JMS-BM-2 (Япония); рентгенофазовым методами (Дрон-3.0 Cu-анод; Ni-фильтр) и рентгенофлюоресцентный анализатор RFA-DX- 2800M; адсорбции реагентов на поверхности минералов изучены методом ИК – спектроскопии (Bruker ALPHA с модулем НПВО, Bruker VERTEX 70); элементы в водных растворах анализировали методом ICP спектрометрии на приборе ИСП-АЭС OPTIMA 7000PV фирмы Perkin Elmer при использовании стандартных растворов, полученных из ГСО Эко Аналитика, pH растворов измеряли с помощью pH-метр/иономер ИТАН. обработка полученных результатов и установление зависимостей проведены с помощью стандартной программы Microsoft Excel. Термодинамический анализ возможных процессов, протекающих в исследуемых системах, проведён известными полуэмпирическими методами.

Отрасль исследования – технология чёрных, цветных и редких металлов.

Этапы исследования. Исследование по теме диссертации охватывает период 2020-2023 годов и состоит из следующих этапов:

- сбор и изучение литературных сведений по сурьмасодержащим минеральным рудам, способов переработки концентратов и производству сурьмы, в частности на Джижикрутском месторождении (ТА ООО СП «Анзоб»);
- изучение процесса механической активации сурьмянистого концентрата Джижикрутского месторождения, определение оптимальных условий активации концентрата;
- проведение процесса хлорирующего обжига механоактивированного сурьмянистого концентрата хлоридом натрия, установление условий достижения высокой степени извлечения сурьмы;
- проведение процесса хлорирующего обжига механоактивированного сурьмянистого концентрата хлоридом кальция, установление условий достижения высокой степени извлечения сурьмы;
- разработка метода сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига сурьмянистых концентратов;
- разработка и установление оптимальных условий получения сурьмы методом электролиза из раствора сульфата сурьмы.

Основная информационная и экспериментальная база.

Информационная база охватывает поиск работ по диссертационной теме через научные журналы с использованием международных информационных систем (поиск отраслевых материалов осуществляется на сайте ESPACENET).

Работа проведена на **экспериментальной базе** кафедры металлургии Горно-металлургического института Таджикистана, в лабораториях Таджикско-Американского общества с ограниченной ответственностью «СП Анзоб» (Испытательная лаборатория ТА ООО СП «Анзоб»), Физико-технического института имени С.У. Умарова НАН Таджикистана и в Центральной научной исследовательской лаборатории ГУП «Таджредмет».

Научная новизна работы заключается в том, что:

- определены оптимальные условия метода механической активации сульфидно-сурьмяных концентратов ТА ООО СП «Анзоб» Джиджикрудского месторождения, способствующие повышению вскрываемости концентратов и извлечению сурьмы почти в два раза;
- проведен термодинамический анализ основных химических процессов, протекающих при хлорирующем обжиге сульфидно-сурьмяных концентратов. Установлена высокая термодинамическая вероятность протекания процессов хлорирующего обжига хлоридами натрия и кальция. Сравнительный анализ показывает большую вероятность и эффективность применения хлорида кальция в качестве хлорирующего реагента;
- разработан и осуществлён процесс хлорирующего обжига механоактивированных сурьмянистых концентратов хлоридами натрия и кальция. Определены оптимальные условия проведения процесса при пониженных температурах 450-500^{o}C по сравнению с практическим прототипом (1100-1200^{o}C);
- определены оптимальные физико-химические параметры реакции сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига сурьмяного концентрата, при которых достигается максимальный переход сурьмы в раствор;
- разработаны принципиальные технологические схемы процессов хлорирующего обжига сурьмяного концентрата и сернокислотного выщелачивания продуктов;
- определён оптимальный режим получения кондиционного металла сурьмы из раствора сульфата сурьмы (III).

Теоретическая значимость исследования. Рассмотрены теоретические аспекты процессов механической активации сурьмянистых концентратов и электролиза сульфата сурьмы, термодинамический анализ основных процессов, протекающих при хлорирующем обжиге концентратов.

Практическая значимость. Предложен и осуществлён комбинированный способ получения кондиционной марки сурьмы **(Су2)** из механически активированного сурьмянистого концентрата путём хлорирующего обжига, сернокислотного выщелачивания продуктов обжига и электролиза раствора сульфата сурьмы (III). Процесс хлорирующего обжига на основе местного сырья может проводиться при температурах 450-500^{o}C, что значительно ниже по сравнению с производственным циклом. Улучшается вскрываемость концентрата и перевод соединений сурьмы в технологически переработанные сурьмянистые концентраты. Предусматривается возможность утилизации отходов и повторное их применение в цикл, отсутствие газовых выбросов.

По результатам исследований получены три малых патента в Республике Таджикистан, которые внедрены на ТА ООО СП «Анзоб» и ГУП «Таджредмет».

Основные положения, выносимые на защиту*:*
- технологические особенности процесса переработки и механической активации сурьмянистых месторождений Джиджикруд;
- результаты исследования процесса хлорирующего обжига, механически активированных сурьмянистых концентратов с использованием хлоридов натрия и кальция, улучшения вскрываемости концентрата и оптимальных условий процесса;
- результаты исследования процесса сернокислотного выщелачивания продуктов обжига концентрата. Оптимальные условия проведения процесса, при котором достигается максимальное извлечение и растворение соединений сурьмы;

- разработанные принципиальные технологические схемы переработки сурьмяного концентрата и кислотного выщелачивания огарка, а также извлечения и растворения соединений сурьмы в технологический раствор;
- результаты разработки технологической схемы процесса электролиза и выявление оптимальных условий протекания процесса.

Личный вклад заключается в непосредственном участии во всех этапах выполнения работы: формулировке темы, в сборе, обработке и анализе литературных сведений по теме диссертации. В проведении экспериментов на всех этапах разработанного цикла получения кондиционной марки сурьмы из механически активированного сульфидно – сурьмяного концентрата путём хлорирующего обжига, сернокислотного выщелачивания продуктов обжига и электролиза раствора сульфата сурьмы (III). В применении расчётных методов, обработке и анализе экспериментальных и расчётных данных, составлении выводов и опубликовании материалов диссертации.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих научно - практических конференциях:

международных: ГНУ «Центр исследований инновационных технологий» при НАНТ (Душанбе, 2020, 2022); «Состояние и основные проблемы горно-металлургической промышленности Таджикистана» (г. Бустон, 2020); «Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан» (Ч. II. – Душанбе: РТСУ, 2021г.); Промышленный форум «Стабильные шаги по развитию национальной промышленности», посвященный 15-летию со дня создания Горно-металлургического института Таджикистана (г.Бустон, 2021 г.); «Современные проблемы металлургической промышленности», (г. Душанбе, ТТУ им. акад. М.С. Осими, 2021г.); «Состояние и основные проблемы горно-металлургической промышленности Таджикистана (г.Бустон, 2022г.); «V Международное книжное издание “Лучший молодой учёный-2022”, Республики Казахстан, (г.Нур-Султан, 2022г.); «Использование природных ресурсов, экология и устойчивое развитие» в рамках Международного десятилетия действий “Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы”, (г. Бустон 2022); «Современные проблемы точных наук в подготовке высококвалифицированных кадров для горно- металлургической отрасли страны», (Бустон, 2023г.); Международный институт перспективных исследований им. М.В. Ломоносова, (Омск, 2023г.); «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых», (Бустон, 2023г.); on-Iine конференциия" Электрические сети: Надежность, Безопасность, Энергосбережение и Экономические аспекты» (КГЭУ, г. Казань, 2023г.); «Исследование и применение низкоуглеродной металлургии и поиск новых методов производства с использованием зеленой энергетики» (Центральный Южный университет, Чанша, Китай, 2023 г.) ; XVIII Нумановские чтения “Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты” (Душанбе, 2023г.); «Развитие новых направлений в химии и химической технологии», посвящ. академику Х. Сафиеву, (ТНУ, Душанбе, 2023); Международная конференция «Энергия-Земля-Окружающая среда-Инженерия», Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова, UJICY (Узбекско-Японский инновационный центр молодежи), (Ташкент, Узбекистан, 2023);

республиканских: «Интеграция геометро- графических, точных и технических дисциплин в процессе подготовки инженеров», посвящ. 30–летию государственной независимости Республики Таджикистан, (Бустон 2021г.); «Организация технологических перевозок грузов в открытых горных месторождениях Республики Таджикистан» (Бустон, 2022г.); «Эффективная металлургическая переработка, экология и устойчивое развитие» (Бустон 2023г.);

Результаты диссертации применены в ТА ООО СП «Анзоб», ГУП «Таджредмет» (имеются акты внедрения) и могут быть полезными Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, его подразделениям, проектным учреждениям и научным учреждениям НАН Таджикистана.

Полученные результаты работы могут быть использованы в технических вузах, на технологических факультетах при подготовке специалистов по металлургическим, химическим, химико - технологическим и энергетическим профилям.

Получены три малых патента Республики Таджикистан

Публикация. Основное содержание работы изложено в 37 научных публикациях, в том числе в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан -5, ВАК Российской Федерации - 2, ВАК Республики Узбекистан - 3, США – 1, получено 3 (три) малых патента РТ и 23 в материалах научных конференций различного уровня.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 156 страницах, содержит 24 таблицы, 38 рисунков, 6 приложений и список использованной литературы, включающий 161 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований.

В **первой главе** приведены сведения о современним состоянии и перспективы производства сурьмы в Таджикистане и за рубежом. Отмечено, что Таджикистан занимает одно из ведущих позиций по производству сурьмы в мире. Приведены сведения о месторождениях и типах сурьмасодержащих руд, о технологических тенденциях по извлечению сурьмы из основного минерала – антимонита, о перспективах применения сурьмы и соединений. Обсуждены перспективы производства сурьмы в Таджикистане и задачи работы.

Вторая глава посвящена классификации сурьмяного сырья и схемам их переработки. Согласно требованиям металлургического передела сурьмяное сырье (концентраты) можно условно разделить по содержанию сурьмы на бедное (до 25%), рядовое (25—45%) и богатое (более 45%). По степени окисленности сурьмы на сульфидное, содержащее не менее 80% общего металла в форме Sb_2S_3; сульфидно-окисленное (окислено-сульфидное), содержащее 20—80% и окисленное, в котором содержание металла в окислах превышает 80%.

Джижикрутское месторождение в основном состоит из антимонита (Sb_2S_3) и киновари (HgS), также содержит марказит (FeS_2), арсенопирит (FeAsS) и нерудные полезные ископаемые. Около 15 % сурьмы находится в виде оксида. Минералы содержат большое количество редких и благородных металлов, особенно таллия, золота и серебра.

Описана технология обогащения руды на ТА ООО «СП «Анзоб». Отмечено, что переработка сульфидно-сурьмяных концентратов осуществляется традиционными методами пиро- и гидрометаллургии. В процессе окислительного обжига, который в настоящее время применяется при производстве металлической сурьмы из концентрата, проявляются следующие недостатки:

- ✓ Поддерживается высокая температура 1100-1200^{0}C для перехода перерабатываемого концентрата из сульфидной формы в оксидную;
- ✓ В атмосферу выбрасывается большое количество газа SO_2;
- ✓ Продукт, полученный после процесса окислительного обжига, направлялся на процесс восстановительной плавки. Этот процесс также проводят при температуре 1100-1200^{0}C. Углерод добавляется в качестве восстановителя, в результате чего выделяется большое количество газов CO и CO_2, что очень вредно с экологической точки зрения;

Приведены литературные сведения о хлорирующем дистилляционном обжиге, об особенности пиро- и гидрометаллургических способах переработки сульфидно-сурьмяных руд, о методе хлоридного выщелачивания с участием хлорида железа (III).

В **третьей главе** приведены теоретические сведения и результаты практического применения методов механической активации минеральных руд и хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов.

Механическая активация минеральных руд и концентратов способствует достижению их лучшей вскрываемости и извлечения основных компонентов сырья в более мягких технологических условиях на последующих стадиях производственного цикла - обжига и выщелачивания.

Результатом механической активации является изменение удельной поверхности и внутренней энергии частиц обрабатываемого материала. Механическая обработка материала

приводит не только к «уменьшению размера частиц, к разрыву химических связей, удерживающие ее как единое целое, и обнажается ювенильная, т.е. «свежая» поверхность, богатая активными центрами…».

К настоящему времени накоплены определённые экспериментальные сведения по исследованию различных механоактивированных минералов. Показано, в частности, что измельчение сурьмяных концентратов в центробежных планетарных мельницах (ЦПМ) в ударном или в ударно- истирающем режимах приводит к увеличению удельной поверхности частиц. По мере накопления различных типов структурных дефектов происходит ослабление связей в кристаллической решетке частиц сурьмяных концентратов. Изменения в структуре и характеристике частиц, происходящее при механической активации концентратов можно установить по результатам РФА и ИК- спектрометрии и других физико- химических методов.

Предложена следующая классификация механоактивации: механохимическая, если образовавшаяся и накопленная энергия в активаторе способствует химическому взаимодействию; предварительная механоактивация, если энергия идет на преобразование вне активатора. Предложен калориметрический метод путём измерения начального повышения температуры в теплоизолированном мельничном барабане. Путём оценки энергоемкости механоактиватора установлено, что 90-95% энергии превращается в тепловую энергию, а остальная расходуется на преобразование обрабатываемого материала.

Нами установлено, что механическая активация сульфидно-сурьмяного концентрата Анзобского ГОК-а весьма полезна во многих отношениях. Следует отметить, что сульфидно-сурьмяный концентрат получают методом флотационного обогащения на Анзобском ГОК-а. В качестве реагентов для извлечения сурьмы и ртути применяют ксантогенат калия (150—170 г/т), азотнокислый свинец (160—180 г/т) и сосновое масло. Эффективность обогащения полезных ископаемых, так и добычной металлургии полезных ископаемых зависит от разделения отдельных минеральных компонентов и обнажения их поверхности. Производство флотоконцентратов с размерами частиц в десятки микрон нецелесообразно для оптимальной работы многих гидрометаллургических процессов.

Механическая активация-инновационный метод, при котором улучшение гидрометаллургических процессов может быть достигнуто за счет сочетания новой площади поверхности и образования кристаллических дефектов в минералах. Особенно привлекательны экологические аспекты этих процессов.

В литературе разработаны математические расчеты теоретически необходимого количества энергии, которая должна быть накоплена в обрабатываемом материале при механоактивации (ΔE_{Off}) для успешного вскрытия сульфидных минералов редких металлов, на основании данных системного анализа сульфидных и оксидных минералов по химической устойчивости к действию щелочи, температуры и энергоплотности. Разработана методика оценки реакционной способности от вида накопления энергии и энергетического состояния кристаллической решетки сульфидных минералов редких и тяжелых металлов после механоактивации с помощью РСА

Разработаны различные способы интенсификации разложения сульфидных минералов редких и тяжелых металлов, что и требует поисков методов интенсификации сульфидного сурьмяного концентрата путем кратковременной механоактивации. Установлено, что после флотации поверхность частицы сульфидного сурьмяного концентрата покрывается флотореагентами. В частности, частицы сульфидно - сурьмяной руды (антимонит)

покрываются ксантогеннатом, маслом т-80, трибутил фосфатом, гидратами, серой. В результате затрудняется вскрываемость концентрата и снижается эффективность процесса в целом. Проведение предварительной механической активации сульфидно - сурьмяного концентрата обусловлено повышением реакционной способности концентрата путём разрушения поверхностного слоя, образованием трещин и активных центров.

Наши исследования посвящены определению оптимальных режимов предварительной механоактивации сурьмяных концентратов (Sb_2S_3~49%), которые обеспечивают более полное вскрытие концентрата и перехода соединений сурьмы в раствор.

Характеристика материалов и методика проведения экспериментов

Активирование частиц осуществляли в центробежной планетарной мельнице периодического действия, работающей в ударно-истирающем режиме с центробежным ускорением шаров диаметром ~5мм (сплав ВК-8) ~25g. «Сухое» активирование (измельчение в воздушной среде) проводили при соотношении шаров к концентрату по массе 1050: 50 г; «мокрое» активирование (измельчение в водной пульпе) при соотношении шары: $m_{шара}:m_{концентрата}:m_{вода}$ =1000 : 50 : 50 г и продолжительности от 0,5 до 7 мин.

Состав сульфидно-сурьмяных концентратов

В работе использован стандартный концентрат сурьмянистый ТУ 3004 РТ 30530698.04.2004 ТА ООО «СП «Анзоб». Для анализа концентрат отбирался и готовился на основании общепринятых требований (ГОСТ 14180-80). Концентрат марки КСуФ-3 имел влажность 8,0% и использовался для проведения дальнейших исследований.

Для концентрата с целью определения химсостава был проведён химический анализ, который проводился на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-BM-2 (Япония) методом индуктивно-связанной плазмы искровой масс-спектрометрии (ИСП-МС) на содержание основных металлов (% мас.): Sb-48,12; Hg-0,58. Элементный и фазовый состав концентрата установлен методом РФА: стибитит Sb_2S_3 – 49.78; киноварь HgS – 30.74; сульфат оксида сурьмы $Sb_6O_7(SO_4)_2$ – 19.47. Результаты РФА исходного сульфидно – сурьмяного концентрата приведены на рисунке 1.

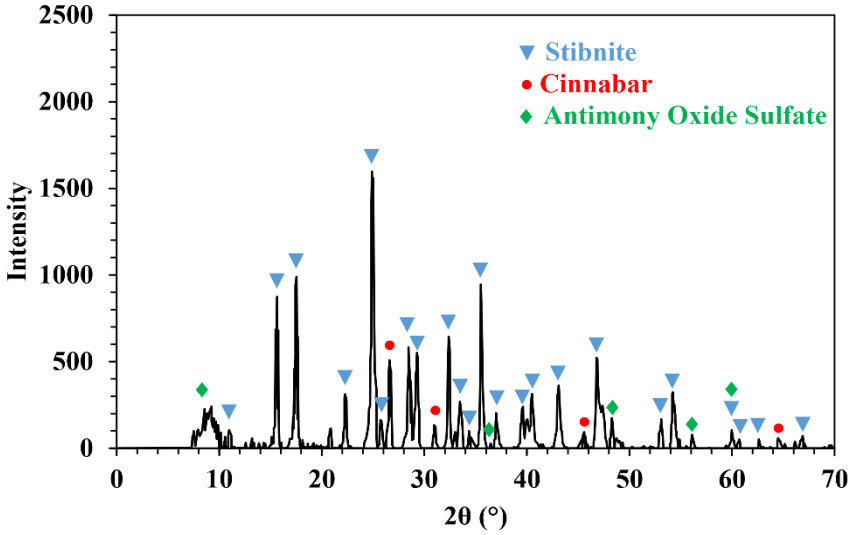


Рисунок 1. - Пиктограмма сульфидно-сурьмяного концентрата до механоактивации

Методика проведения механической активации сульфидно-сурьмяных концентратов

Сульфидно – сурьмяный концентрат, предварительно измельчённый до крупности частиц 0,74 мкм, был подвергнут механической активации для увеличения энергии поверхностного натяжения в результате появления микротрещин, приводящих к повышению реакционной способности частиц.

Механическая активация сульфидно-сурьмяного концентрата произведена на планетарной центробежной мельнице ЛАИР-015. Механическое воздействие на сурьмяный концентрат обеспечивается скоростью вращения, как мельницы, так и барабанов, а также сложной траекторией движения самого концентрата. Под воздействием центробежного ускорения сила тяжести внутри шаровой мельницы увеличивается в 35-45 раз. Происходит механическое воздействия с высокой частотой, которое обеспечивается скоростью вращения, как самой мельницы, так и барабанов.

В работе использован сухой сульфидно-сурьмяный концентрат. С целью достижения высокой эффективности процесса механической активации и определения оптимальных условий извлечения сурьмы из концентрата проведены серии опытов при постоянной скорости вращения мельницы. Изучено влияние следующих факторов – степень заполнения внутреннего пространства (Z-объем) мельницы-активатора, соотношение масс шаров и концентрата ($М_Ш$: МК), продолжительность механической обработки концентрата. Выбор оптимальных условий процесса осуществлён по степени извлечения (α) сурьмы из механоактивированного концентрата.

Наиболее подходящими условиями механоактивации являются: соотношение массы шаров и концентрата (5:1), степень заполнения объема барабана шарами ($Z_ш$) 0,6 или 0,15; степень заполнения барабана концентратом ($Z_К$) 0,023 или 0,023. Время проведения процесса составляло от 0,5 до 7 минут. Исследования показали, что при прочих равных условиях наиболее оптимальной степенью заполнения пространства мельницы (Z-объем) активатора-мельницы концентратом и шарами является Z-объем=80%.

Оптимальные параметры процесса механоактивации

Проведены серии опытов для достижения максимальной степени извлечения (α) сурьмы из механоактивированного концентрата при одинаковой температуре обработки в зависимости от влияния следующих факторов: соотношения массы концентрата ($М_к$) к массе шаров ($М_ш$), обозначенное $М_к$:$М_ш$, времени обработки (τ_a, мин.).

По завершению процесса механоактивации обработанный сульфидно- сурьмяной концентрат разгружается в сито с размерами отверстия r=0.074 мкм. Прошедшая через сито фракция концентрата растворяется в 25% масс. водном растворе NaOH в течение трёх часов при температуре T=90^{o}C и соотношение массы концентрата ($М_к$) к массе раствора ($М_р$), равное $М_к$:$М_р$=1:6. Содержание сурьмы в растворе определено атомно-абсорбционным методом.

Зависимость (α) от концентрата рассчитана по результатам химического анализа содержания сурьмы в растворе. Зависимость (α) от количества концентрата ($М_к$) и времени механоактивации (τ_a, мин.) имеет сложный характер (рисунок 2). Из рисунка видно, что при малых временных отрезках (кривые I и II) механоактивации концентрата максимально допустимое значение α=(10-12) % достигается при значениях $М_к$ = 20 г и, возможно, процесс извлечения сурьмы протекает во внешней диффузионой области частиц. При механоактивации этого же количества концентрата в течение более трёх минут (кривые IV и V) наблюдается резкое повышение степени извлечения сурьмы (α=22% и более), что связано с протеканием процесса не только во внешней, но также и во внутренной диффузионой области частиц.

По завершению процесса механоактивации активированный сульфидно-сурьмяный концентрат подвергается процессу хлорирования разными хлорирующими реагентами.

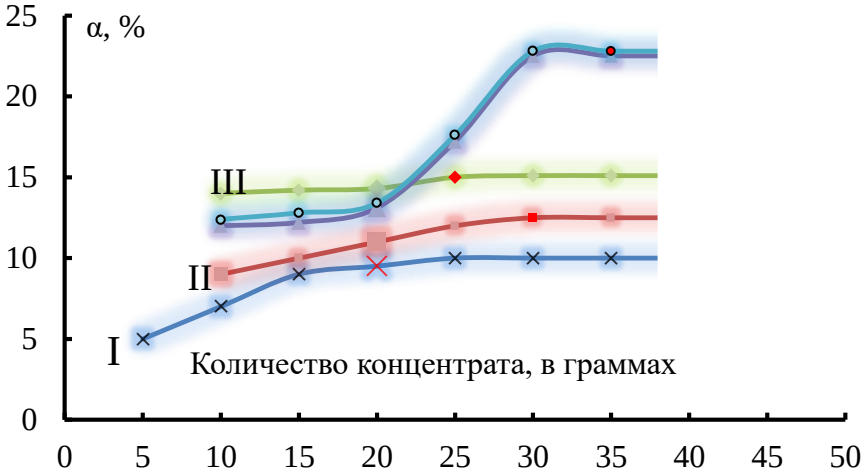


Рисунок 2. - Зависимость степени извлечений (α) сурьмы от количества концентрата (Мк) при времени (τа, мин.) механоактивации: I-0.5; II-1.5; III-2.5; IV- 3.5; V- 4.5

Процесс хлорирующего обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом натрия

Процесс пирометаллургии, применяемый для переработки сульфидных полезных ископаемых на территории Республики Таджикистан, требует существенной модификации с точки зрения эффективности, экологии и энергосбережения. Одним из самых затратных этапов переработки концентрата при извлечении металлов является перевод их в растворимые состояния. Сурьмяные руды и концентрат находятся, в основном, в сульфидной форме. Поэтому необходимо провести ряд химических реакций для перевода их в растворимую форму. В этом аспекте процесс хлорирующего обжига является эффективным для переработки сульфидно – сурьмяных руд Джижкрутского месторождения, с учётом наличия огромного запаса хлорида натрия и относительно дешёвого источника электрической энергии.

При пирометаллургическом способе переработки концентрата широко применяется хлорирующий обжиг, как рациональный метод, позволяющий проводить процесс при относительно оптимальных условиях и достичь повышения выхода конечного продукта. Исследователями проведено изучение кинетических особенностей процесса хлорирующего обжига халькопирита хлоридом калия. Эффективность хлорирующего обжига резко возрастает при предварительной механической активации поликомпонентых концентратов, характерных для природных полезных ископаемых Республики Таджикистан.

Термодинамический анализ процесса обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция

Для научно обоснованного подхода к разработке любого химико – технологического процесса необходимо проводить термодинамический анализ химических основ возможных реакций в исследуемой системе. Такой анализ позволяет оценить наиболее вероятные процессы, определить оптимальные условии их протекания и имеет важное значение для комплексной переработки сурьмянистых концентратов, которые являются объектами наших исследований - сульфидно-сурьмяные концентраты месторождения Джижикрут.

В литературе приведены результаты термодинамической оценки ряда сульфидных руд цветных металлов. Показаны возможности переработки сульфидных руд цветных металлов хлорирующим обжигом хлоридом натрия на воздухе. Сульфиды металлов превращаются в хлориды, которые можно отделить от другой части породы. При температуре 827 ^{0}C (1100 K) хлориды находятся как в газообразном, которые легко удаляются и конденсируются на холодной поверхности. Конденсированные хлориды можно выщелачивать для извлечения от пустой породы. Сера улавливается в виде Na_2SO_4 и, таким образом, эмиссия SO_2 сводится к минимуму.

Основную реакцию обжига антимонита можно написать в виде уравнения 3 (таблица 1), в котором сульфид сурьмы окисляется до Sb_2O_3 в присутствии кислорода и образует диоксид серы, который требует специальной обработки газа во избежание выбросов SO_2 в атмосферу. Возможным способом предотвращения выбросов SO_2 является преобразование серы в твердое соединение. Процесс хлорирования – широко известный процесс в добывающей металлургии для получения солей хлоридов металлов. Хлорид натрия, как недорогое и распространенное соединение может служить источником хлора для этой цели. Реакцию хлорирования можно проводить в присутствии воздуха, что может привести к образованию сульфата натрия вместо сульфида натрия (уравнение 1).

На рис. 3(a) показано изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры для указанных выше реакций. Как видно, реакция хлорирования в отсутствии кислорода невозможна во всем диапазоне температур из-за положительных значений свободной энергии Гиббса. С другой стороны, вторая реакция хлорирующего обжига (уравнение 1) является вполне осуществимой реакцией, которая, как ожидается, будет протекать даже лучше, чем реакция обжига (уравнение 3), особенно при более низких температурах (рис. 3.a).

Равновесный состав реакции Sb_2O_3 в присутствии 4,5 моль кислорода (уравнение 3) был рассчитан при различных температурах на основе минимизации свободной энергии Гиббса для изотермических, изобарических условий и условий фиксированной массы (рис. 3 b). Как и ожидалось, большая часть серы окисляется до SO_2. Согласно графику, почти 90% серы окисляется с резким наклоном ниже 100°C, а в остальных 10% окисление происходит до 600°C, медленно. Термодинамический прогноз показывает образование трех возможных оксидов сурьмы Sb_2O_4, SbO_2 и Sb_2O_3 с различными тенденциями в этом диапазоне температур. На рис. 3b видно, что образование этих трех оксидов подавляется при повышении температуры до 600 °C, после чего происходит образование летучего Sb_4O_6, начиная примерно с 510 °C.

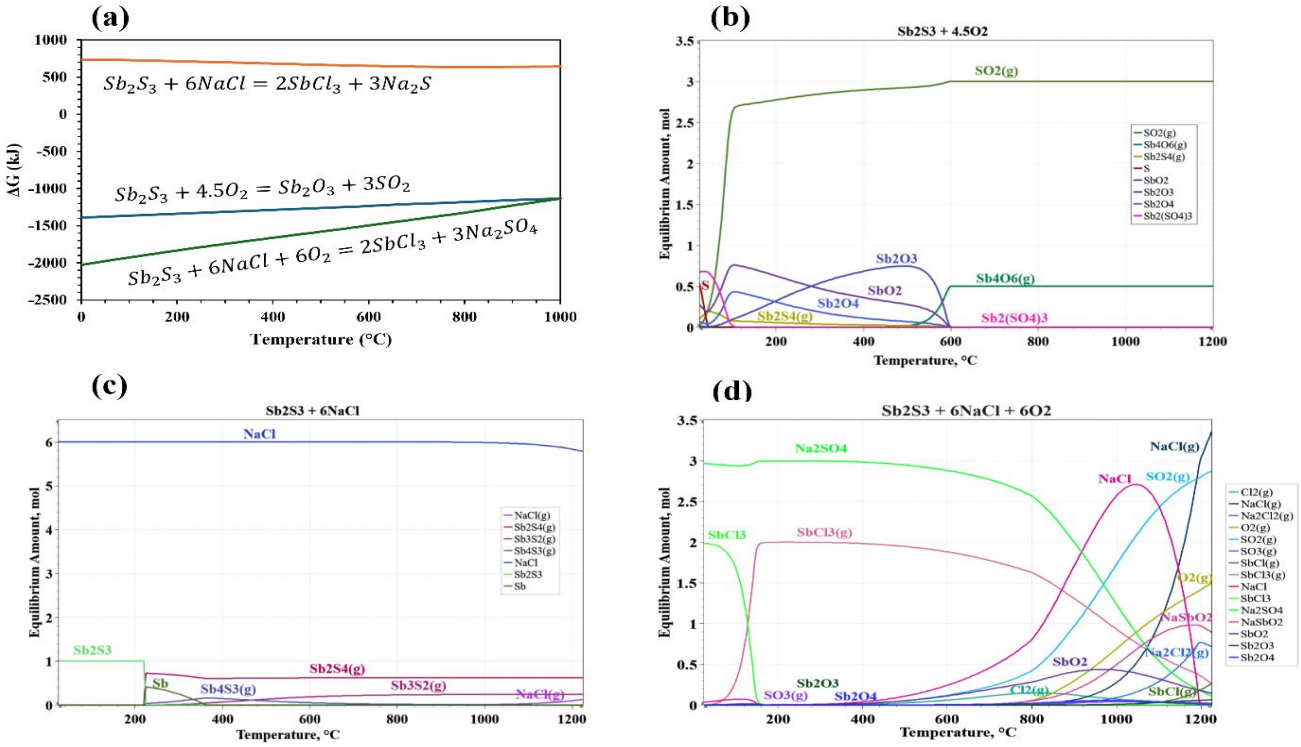


Рисунок 3. - Изменение свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры для реакций обжига и хлорирования в воздушной среде (a); влияние температуры на равновесный состав реакции обжига антимонита (b); влияние температуры на равновесный состав хлорирования антимонита в присутствии NaCl (c); влияние температуры на равновесный состав при обжиге хлорирования антимонита в воздушной среде (d)

На рис. 3 (c) показан равновесный состав возможной реакции между Sb_2S_3 и 6 молями NaCl. Как видно, антимонит не реагирует с хлоридом натрия во всем диапазоне температур. Судя по графику, значительное испарение NaCl начинается примерно при 1040 °C, однако реакция с антимонитом не наблюдается даже в газообразном состоянии, что соответствует рис. 3.5a. Расчеты термодинамического равновесия показывают термическую стабильность антимонита до 220 °C и теоретически возможность диссоциации Sb_2S_3 до металлических Sb, Sb_2S_4 и Sb_4S_3 в отсутствие кислорода в интервале температур 220–360 °C (рис. 3 c). Следует отметить, что все сульфиды сурьмы, образующиеся после диссоциации, существуют в газообразном состоянии.

На рис. 3(d) показан равновесный состав возможных продуктов реакций между Sb_2S_3, 6 молями NaCl и 6 молями O_2 по уравнению 1 (таблица 1). Как видно, возможная реакция между этими веществами соответствует предсказанию уравнения 1 с теми же продуктами, примерно до 400°C. Из рис. 3(d) видно, что испарение хлорида сурьмы начинается примерно при 50°C, а $SbCl_3$ может быть полностью восстановлен в газовой фазе при температуре выше 160°C. При повышении температуры выше 400°C реакция смещается по альтернативному пути, что приводит к уменьшению образования $SbCl_3$ и Na_2SO_4 и увеличению образования других продуктов, таких как SO_2, SbO_2 и Cl_2. Таким образом, теоретически целесообразно поддерживать температуру реакции как можно ближе к 400°C для достижения высокой скорости конверсии, что дает выгоду как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения (рис. 3 d).

Материалы и методы расчёта. Относительно объектов настоящей диссертационной работы нами проведён термодинамический анализ процесса хлорирующего обжига сульфидов сурьмы

хлоридами натрия и кальция, также другие сопутствующие реакции, протекающие по уравнениям, которые приведены в таблице 1. Для расчета термодинамических характеристик процессов использовались справочные стандартные значения компонентов, участвующих в реакциях.

Полученные термодинамические характеристики основных процессов при хлорирующем обжиге сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция приведены в таблице 1. С целью возможности проведения сравнительного анализа термодинамических характеристик процессов данные пересчитаны для одной моли восстановлеваемого реагента.

Таблица 1. – Термодинамические характеристики процессов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата (ΔH^0 и ΔG^0 в кДж/моль; ΔS^o и Δc_p^o в Дж/мольК)

№	Уравнение процесса	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^o$,	$-\Delta c_p^o$	$-\Delta G^0$,
1	$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}=3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$	2300,7	1028,5	2,3	1994,7
2	$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}=3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(g)}$	2164,1	720,7	-	1949,6
3	$2Sb_2S_{3(т)} + 9O_{2(g)} = 2Sb_2O_{3(т)} + 6SO_{2(g)}$	1441,8	219,4	24,1	1376,4
4	$Sb_2S_{3(т)} + 5O_{2(g)} = Sb_2O_{4(т)} + 3SO_{2(g)}$	1640,7	335,8	35.9	1540,5
5	$2NaCl_{(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = Na_2SO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$	133,9	112,4	4,1	100,4
6	$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(т)} + 3O_{2(g)}$	55,2	134,4	43,4	15,15
7	$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(г)} + 3O_{2(g)}$	-81,2	-173,4	-	-29,5
8	$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}=3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$	2523,9	1050,7	3,5	2211,0
9	$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}=3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(г)}$	2387,5	742,6	-	2166,2
10	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+ 6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2563,3	1111,8	-	2232,0
11	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+ 6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2540,8	1060,5	-	2224,8
12	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+ 6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2517,3	1010,8	-	2262,1
13	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+ 6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2494,5	926,2	-	2211,5
14	$CaCl_{2(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = CaSO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$	342,3	232,2	8,6	273,1

Анализ полученных сведений по термодинамическим характеристикам реакций, протекающих при хлорирующем обжиге сурьмяного концентрата показывает: высокую термодинамическую вероятность и экзотермичность рассмотренных процессов, за исключением процесса №7, который является эндотермичным; наблюдается доминирование энтальпийного фактора, как движущая сила процесса, практически во всём изученном температурном интервале; малые значения энергии Гиббса процессов 6 и 7 сопоставимым влиянием энтальпийного и энтропийного факторов в протекании процессов при стандартных условиях; сравнительный анализ термодинамических характеристик реакций хлорирующих агентов указывает на сравнительно большую эффективности применения хлорида кальция по сравнению с хлоридом натрия.

Определение продуктов взаимодействия механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия

Шихтаподготовка. Предварительно измельчённое исходное сырьё хлорид натрия (марки ХЧ, ГОСТ 4233-77) пропускается через сито размером 0,0025 мкм. В специальной емкости с перемешивающим устройством перемешиваем смесь определённой массы механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата и хлорида натрия в течение 2,5 минут. Полученная шихта направляется на обжиг. Хлорирующий обжиг шихты проведён в двух режимах: - в муфельную печь без подачи воздуха; - в режиме окислительно – хлорирующего обжига в трубчатую печь с подачей воздуха.

Хлорирующий обжиг шихты без подачи воздуха произведен следующим образом. Смесь механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия, равномерно размещённая в керамическую лодочку помещена в муфельную печь марки (СНОЛ) **ПЛ 5/12,5**, позволяющую достичь температуру до 1400 ºС.

Для определения оптимального состава шихты и условий процесса хлорирующего обжига проведены серии экспериментов. Опыты проведены при следующих условиях:

- при разных температурах обжига образца в интервале Т=300÷700ºС (с шагом варьирования ΔТ=50ºС) и постоянстве соотношение массы концентрата (m_1, г) и хлорида натрия (m_2, г), равное m_1/m_2=4/1 и одинаковой времени (τ=120 мин.) выдержки;
- при одинаковой температуре (Т=450ºС) и постоянстве соотношении компонентов смеси (m_1/m_2=4/1), но с разным временем выдержки обжига образца (τ, в минутах) от 30 до 210 мин., с шагом Δτ=30 мин.;
- при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры (Т=450ºС) и времени выдержки (τ=120 мин.).

Фазовый состав конденсированного продукта хлорирующего обжига концентрата установлен методом рентгенофазового анализа (Дрон-3.0 Cu-анод; Ni-фильтр) и состоит в основном из $SbCl_3$-49,55% и Sb_2O_4-25% масс., которые легко перерабатываются и технологически выгодные. Определён следующий оптимальный режим обжига концентрата Т = 450^0С, t=120 мин. и 25% NaCl в смеси, позволяющий достичь максимальный переход из сульфидно - сурьмяной в хлоридно - сурьмянную форму.

Для определения химической основы процессов, протекающих в газовой фазе системы, окислительно-хлорирующего обжига сульфидно - сурьмяного концентрата проведён на установке, изображённой на рисунке 4. Процесс обжига проведён в трубчатой печи марки Nabertherm RT 50-250/11/B410, со штативом для горизонтального и вертикального режима, работающей при температурах до 1100°С.

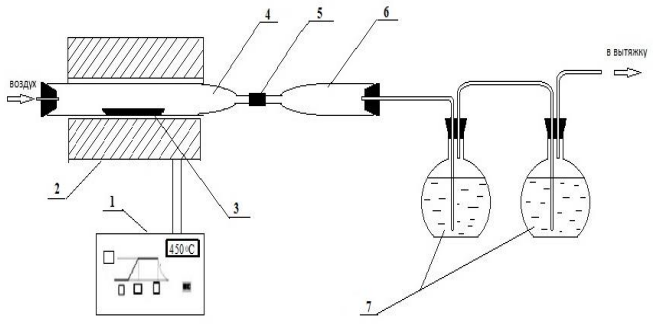


Рисунок 4. - Схема экспериментальной установки для окислительно-хлорирующего обжига: 1 - блок управления печи; 2-поворотная трубчатая печь; 3-лоточек с шихтой; 4-реактор для обжига; 5-соеди-нительное устройство; 6-пылеулавливающая камера (конденсатор); 7-абсорбер

Обжиг концентрата проведён при оптимальных условиях, установленных в режиме без подачи воздуха. По достижению определённых условий в систему подаётся воздух с определенной скоростью, равной 1л/час. Наблюдается выделение соединений сурьмы в виде возгона, которые осаждаются на холодную часть трубки конденсатора. Конденсат, образующийся в виде золотистых кристаллов, при остывании приобретает темно-зеленый цвет. Газообразные продукты обжига (SO_2 и другие) улавливаются в абсорберах.

По результатам РФА основными продуктами возгонки, которые осаждаются на холодную поверхность конденсатора, являются соединения сурьмы в виде хлорида ($SbCl_3$-49,55% масс.), оксида (сервантит Sb_2O_4-25%), оксохлоридов (Sb_3O_4Cl), смеси оксидов сурьмы (Sb_2O_4, $NaSb_5O_{13}$) и Na_2SO_4. Золотистые кристаллы конденсата при остывании становятся темно-зелёными. (рисунок -5).

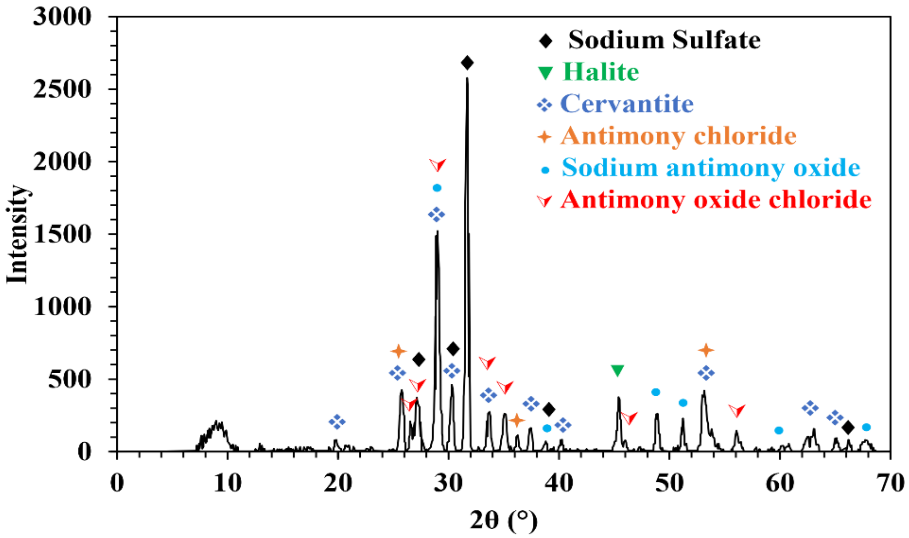


Рисунок 5. - Пиктограмма обожжённого концентрата сульфида сурьмы с хлоридом натрия

Изучено влияние основных факторов: температура, время выдержки обжига и соотношения массы хлорирующего реагента хлорида натрия к массе концентрата на скорость процесса окислительно-хлорирующего обжига предварительно механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом натрия. Исследование влияния отдельного фактора из вышеуказанных, при постоянстве других, на процесс хлорирующего обжига, на степень извлечения соединений сурьмы проведено с участием кислорода воздуха.

В таблице 2 приведены результаты исследования зависимости степени образования и извлечения соединений сурьмы от состава шихты при хлорирующем обжиге сурьмяного концентрата.

Таблица 2. -Зависимость степени образования хлорида сурьмы (α, %) от температуры при неизменности состава шихты (m_1/m_2=4/1) и времени (t =120 мин.)

№	T,^{0}C	α, %	№	T,^{0}C	α, %	№	T,^{0}C	α, %	№	T,^{0}C	α, %
1	100	14,9	4	250	29,4	7	400	44,9	7	550	50,9
2	150	20,1	5	300	33,7	8	**450**	**49,5**	8	600	51,0
3	200	25,4	6	350	35,1	9	500	50,0	9	650	52,1

На рисунках 5 приведены графики зависимости степени образования хлорида сурьмы (α, %) от состава шихты (а), температуры (б) и времени обжига (в).

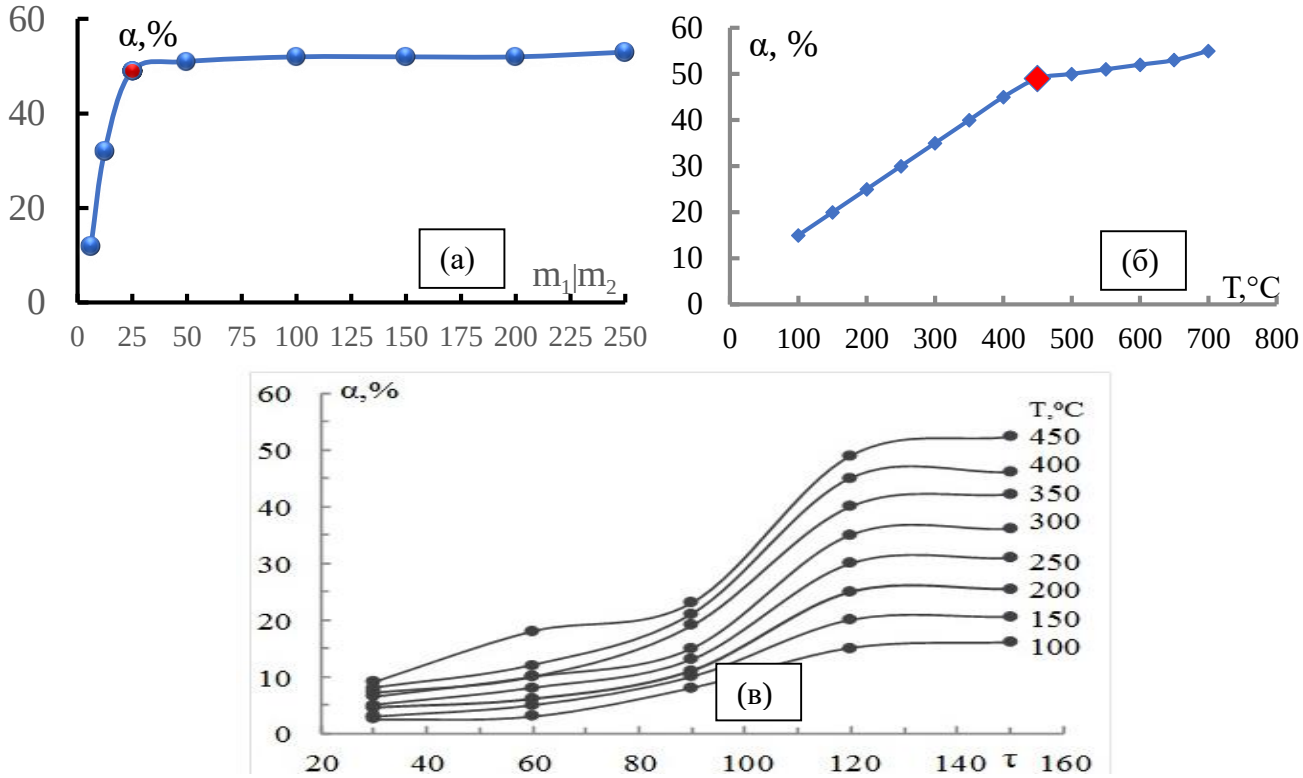


Рисунок 6. - График зависимости образования SbCl3 от состава шихты (а), температуры (б) и времени обжига (в)

Зависимость образования хлорида сурьмы (α, %) при обжиге концентрата показывает, что оптимальным составом шихты является соотношение m_1/m_2=4/1 (рисунок 6 (а)). До температуры 450ºС (рисунок 6 (б)) наблюдается рост образования хлорида сурьмы (α=49%), который замедляется при более высоких температурах. Возможно, что при 450ºС начинается процессы спекания концентрата и окисления сернистых соединений. График зависимости (α, %) от времени выдержки обжига шихты (рисунок 6 (в)) состоит из трёх периодов – начальный, главный и конечный. Начальный период (до 90 минут времени выдержки обжиг шихты) сопровождается слабым ростом извлечения хлорида сурьмы в пределах Δα= 10%. Главный период сопровождается значительным выходом продукта (Δα= 30%) достигается в течение 90-120 минут. Наблюдается, что с повышением температуры обжига начальный период процесса сопровождается расширением и значительным ростом главного периода, также увеличением степени выхода основного продукта - хлорида сурьмы.

Эксперименты показывают, что наиболее оптимальными условиями проведения процесса обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия, позволяющие достичь максимальной степени извлечения сурьмы, являются: шихта состава ($m_{концентрата}/m_{NaCl}$=4/1) которую необходимо нагреть до температуры 450ºС в течение 120 минут.

РФА продуктов обжига – огарки и конденсат, химический анализ газообразных веществ, полученных при оптимальных условиях, позволили составить материальный баланс процесса обжига концентратов. Результаты опытов по определению содержания сурьмы и серы в продуктах

обжига приведены в таблице 3. Для расчета материального баланса взята проба наиболее подходящая из всех исследуемых проб.

Таблица 3. – Содержание сурьмы по соединениям (% масс.) в огарке (а) и газовой фазе(б)

Sb_2O_4	$SbCl_3$	$Sb_4O_5Cl_2$	$Na_2Sb_4O_7$	Общее содержание сурьмы		после обжига
20,54(а)	26,31(а)	4,0(а)	8,3(а)	59,16 (а)	40,85 (б)	100
Содержания соединений сурьмы (в) и серы (г) в продуктах окислительно-хлорирующего обжига						
В огарке (в)				В конденсате (в)		сера в огарке, % от исходного
20,54	26,31	4,0	8,3	40,25		0,6

Процесс хлорирующего обжига механически активированного сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридом кальция

Многочисленными исследованиями показано, что процесс переработки минеральных руд и извлечения ряда металлов - сурьмы, молибдена, меди и никеля можно проводить методом хлорирующего хлоридами натрия и калия. Указано, что процесс хлорирование протекает при относительно низких температурах Т=450-500^{0}С с переходом серосодержащих соединений в оксидную и хлоридную формы.

Нами проведён цикл исследований по поиску оптимальных условий переработки сульфидно-сурьмяных концентратов ТА ООО «СП «Анзоб» месторождений Джиджрут методом хлорирующего обжига хлоридом кальция (марки ХЧ ГОСТ 4234-77).

Исследование проведено по аналогии с хлоридом натрия. Шихта с общей массой 6г изготовлена смешиванием определённого количества концентрата и хлорида кальция при заданных соотношениях. Исследовано влияния трёх основных факторов: температура, время и состав шихты (соотношение массы концентрата и реагента) проведенных следующим образом:

(а) - при разных температурах обжига образца в интервале Т=250÷600^{o}С (с шагом варьирования ΔТ=50^{o}С). Соотношение массы концентрата (m_1, г) к массе хлорида кальция (m_2, г), равное m_1/m_2= 4/2 и времени выдержки шихты, равное τ=120 мин.) оставались неизменными;

(б) - при изменении времени выдержки обжига образца (от 30 до 240 мин., с шагом $\Delta\tau$=30 мин.) и неизменности температуры (Т=450^{o}С), а также и постоянстве соотношений компонентов шихты (m_1/m_2=4/2);

(в) - при разных соотношениях компонентов шихты (m_1/m_2) и постоянстве температуры (Т=450^{o}С) и времени выдержки (τ=120 мин.).

Условия проведения процесса хлорирующего обжига сульфидно – сурьмяного концентрата хлоридом кальция приведены в таблице 4.

Таблица 4. – Условия проведения хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата: m_1-масса концентрата, m_2-масса хлорида кальция (масса в граммах)

(а)				(б)				(в)			
№	m_1+m_2	t, мин	Т,^{0}С	№	m_1+m_2	t, мин	Т,^{0}С	№	m_1+m_2	t, мин	Т,^{0}С
1.1	4 +2	120	200	2.1	4 +2	30	450	3.1	4 +0,25	120	450
1.2	4 +2	120	250	2.2	4 +2	60	450	3.2	4 +0,5	120	450

1.3	4 +2	120	300	2.3	4 +2	90	450	3.3	4 + 1	120	450
1.4	4 +2	120	350	**2.4**	**4 +2**	**120**	**450**	3.4	4 +1,5	120	450
1.5	4 +2	120	400	2.5	4 +2	150	450	**3.5**	**4 +2**	**120**	**450**
1.6	**4 +2**	**120**	**450**	2.6	4 +2	180	450	3.6	4 +4	120	450
1.7	4 +2	120	500	2.7	4 +2	210	450	3.7	4 + 6	120	450
1.8	4 +2	120	550	2.8	4 +2	240	450	3.8	4 +8	120	450
1.9	4 +2	120	600								
1.10	4 +2	120	650								

Состав продуктов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом кальция после каждой серии опытов определён методом РФА (рисунок 7). Результаты анализа показали, что основными продуктами хлорирующего обжига концентрата хлоридом кальция являются хлориды в виде $SbCl_3$, $SbCl_5$ оксид сурьма Sb_2O_4 и $CaSO_4$. Хлорид сурьма $SbCl_5$ образуется по уравнениям (3.9) – (3.12) (таблица 1).

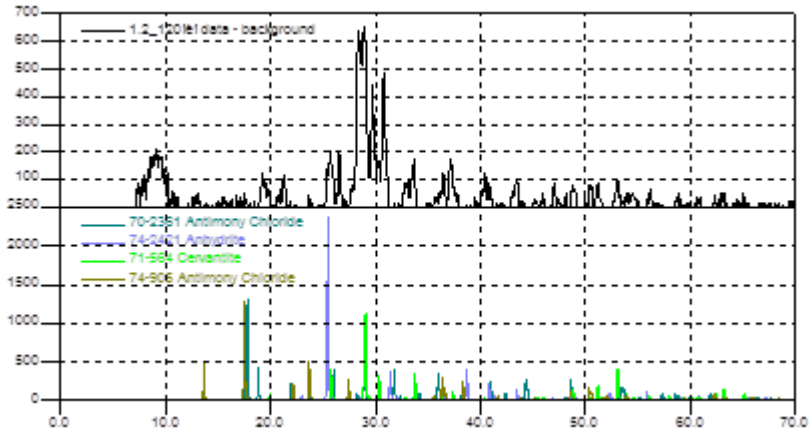


Рисунок 7. - Пиктограмма после хлорирующего обжига концентрата с хлоридом кальция

Результаты исследования процесса в зависимости от температуры (таблица 5) позволили установить график изменения степени извлечения хлоридов $SbCl_3$, $SbCl_5$ и оксида (Sb_2O_4) сурьмы (рисунок 8). При повышении температуры от 200 до 300^{0}C начинаются процессы образования и незначительное выделение соединений сурьмы. В интервале 300-450^{0}C наблюдается резкий рост выделения соединения сурьмы, который замедляется при более высоких температурах.

Таблица 5 – Зависимость степени (α, %) образования $SbCl_3$, $SbCl_5$ и Sb_2O_4 от температуры при неизменности состава шихты и времени

№.	**T,^{0}C**	α, $SbCl_3$	α, Sb_2O_4	α, $SbCl_5$	№.	**T,^{0}C**	α, $SbCl_3$	α, Sb_2O_4	α, $SbCl_5$
1	200	5,2	3,0	2,1	6	**450**	**43,2**	**28,3**	**22,5**
2	250	10,1	8,9	6,0	7	500	45,9	30,1	23,1
3	300	13,0	10,5	8,1	8	550	46,8	31,1	22,0
4.	350	24,2	13,4	11,0	9	600	47,7	31,0	23,0
5	400	37,9	24,7	20,1	10	650	47,0	34,9	23,9

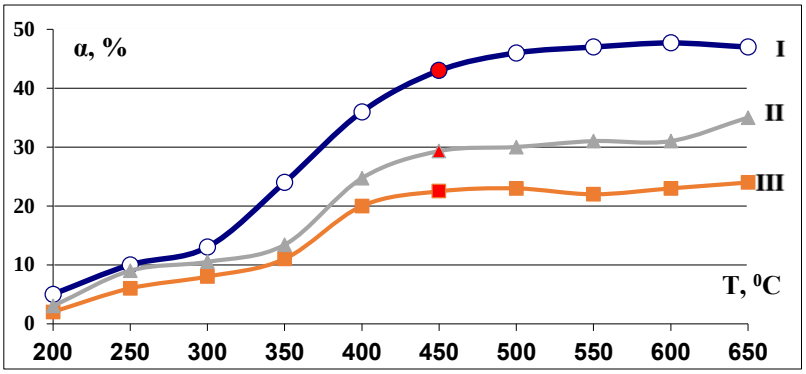


Рисунок 8. – Графики зависимости образования I- SbCl3; II- Sb2O4; III-SbCl5 от температуры обжига концентрата, при одинаковом времени выдержки и состава шихты

График зависимости α (%) от времени выдержки обжига шихты (рисунок – 8) показывает, что процесс извлечения сурьмы в виде $SbCl_5$ и Sb_2O_4 из активированного концентрата во времени состоит из трёх периодов – начального, главного и конечного. Начальный период, который охватывает период 90 минут времени выдержки, обжига шихты сопровождается слабым ростом извлечения соединений сурьмы в пределах α= (10-12) %. Главный период сопровождается значительным выходом продуктов α= (20-25) % достигается в течение 90-120 минут. Процесс извлечения сурьмы в виде $SbCl_3$ состоит из двух периодов – главного и конечного. Начальный период, возможно, имеет место в течение первых 30 минут. При дальнейшем увеличении времени выдержки обжига процесс извлечения соединений сурьмы замедляется.

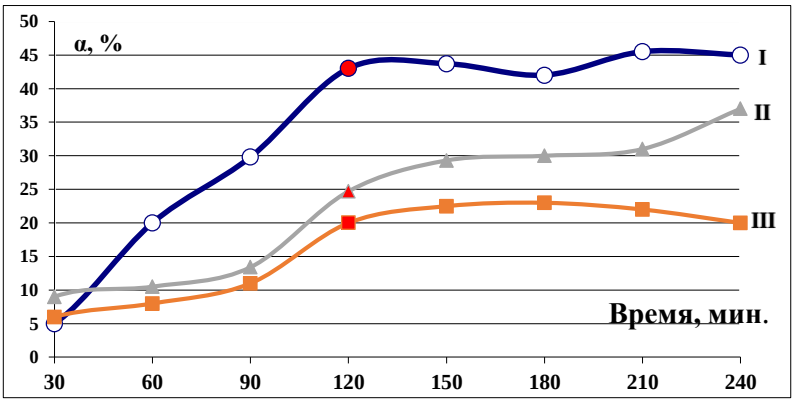


Рисунок 9. - График зависимости образования соединений: I- SbCl3; II- Sb2O4; III- SbCl5 от времени обжига концентрата при одинаковой температуре выдержки и состава шихты

График зависимости образования соединений сурьмы (α, %) от состава шихты в условиях неизменности температуры (T=450°C) и времени выдержки шихты (t=120 мин) (рисунок - 10) показывает, что наиболее оптимальным составом шихты является $m_1/m_2=2/1$, где m_1-масса концентрата, m_2-масса хлорида кальция.

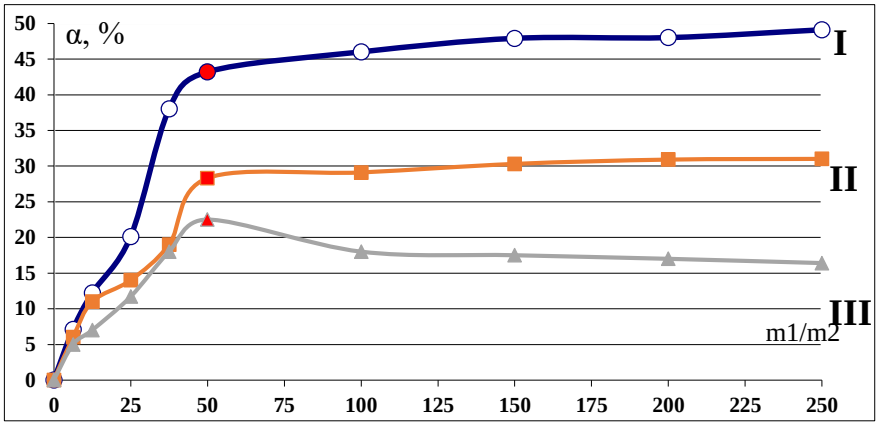


Рисунок 10. - Графики зависимости образования соединений: I- $SbCl_3$; II- Sb_2O_4; III- $SbCl_5$; от состава шихты (m_1/m_2) при постоянстве температуры и времени выдержки обжига концентрата

Эксперименты показывают, что наиболее оптимальными условиями проведения процесса обжига механически активированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом кальция, позволяющими достичь максимальной степени извлечения сурьмы, являются: состав шихты (m_1/m_2=2/1, где m_1-масса концентрата, m_2-масса хлорида кальция), которую необходимо нагреть до температуры 450ºС в течение 120 минут

При гидрометаллургической переработке продуктов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридные соединений сурьмы, которые составляют основную часть продукта, хорошо растворяются в воде. Оксидные соединения сурьмы, которые составляют менее 30%, легко растворяются в растворах серной кислоты.

В **четвёртой главе** приведены результаты сернокислотного выщелачивания огарков, содержащих сурьму, процесса электролиза раствора сульфата сурьмы (III).

Гидрометаллургический способ переработки сурьмяного огарка применяется для растворения сурьмы и перехода его соединений в раствор. С этой целью твёрдый продукт хлорирующего обжига концентрата растворяется в различных растворителях, в частности, в минеральных кислотах, до полного извлечения окисленных соединений сурьмы.

В последние годы в Китае и РФ проводятся интенсивные исследования по выщелачиванию сульфидов сурьмы раствором хлорида железы (III). Показано, что при хлорировании сурьмасодержащих минералов образуются оксохлориды сурьмы, которые не растворимы в холодной воде и выпадают в осадок, но при кипячении переходят в раствор. Установлено, что хлорид сурьмы (III) хорошо растворяется в растворах минеральных кислот - соляной и серной.

Гидрометаллургический способ переработки сурьмасодержащих огарков

Для определения оптимальных условий гидрометаллургического способа переработки сурьмасодержащих огарков были проведены серии предварительных опытов. Предварительные опыты проведены при различных температурах в течение 120 минут. В качестве растворителя использованы слабые растворы серной H_2SO_4 (ГОСТ 2184-2013) и соляной (ГОСТ 2184-2013) кислот. Содержание кислот (H_2SO_4 и HCl) растворах выбраны в соответствии с литературными данными и составляли 180 г/л. При смешивании продуктов переработки огарков с кислотой оксид сурьмы и частичные оксиды других металлов полностью растворяются, расщепляются на ионы и переходят в раствор. Кремний, присутствующий в составе компаунда, полностью остается в кеке.

При большом количестве раствора кислоты и интенсивном перемешивании смеси хлоридного огарка происходит быстрая реакция с растворением мелких фракций.

Растворение крупных фракций происходит при нагреве раствора. Нейтрализация раствора кислоты происходит благодаря большому избытку огарка хлорида сурьмы. При растворении обожжённого концентрата с хлоридом натрия образуется кислая пульпа с содержанием твердой фазы. Для очистки раствора пульпа подвергается разделению на жидкую и твердую фазу. Разделение пульпы производится двумя методами: сгущением (естественным отстаиванием) и фильтрацией

Сгущение пульпы происходит вследствие протекания сложных физико-химических процессов, внешне которые заключаются осаждением твердых частиц в жидкой фазе. На процессы сгущения и отстаивания оказываю влияние различные факторы, среди которых основными являются: температура раствора, удельный вес раствора, количество кремнезёма и гидрооксидов тяжелых металлов в растворе, pH раствора и др.

Полученный спёк выщелачивали в реакторе, который предварительно помещался в ультра-термостат UTU2/82. Смешивание осуществлялось с помощью мешалки Экрос ПЭ8100 с верхним перемешиванием. Смешивание жидкостей осуществляли с помощью лопастных мешалок во флаконах, стаканах, бутылках и других емкостях.

Мешалка оснащена блоком управления с цифровым тахометром, который обеспечивает заданную скорость вращения при колебаниях вязкости жидкости.

Когда в реакторе, заполненном растворителем, будет достигнута необходимая температура 80°С, в него насыпают измельченный спёк. С этого момента время выщелачивания было засчитано. В мешалке поддерживалась постоянная скорость вращения, равная 400-450 об/мин.

В конце процесса выщелачивания спёка через 120 минут проведённые химические и рентгенофазовые анализы показали, что в виде оксидов сурьмы образуется 25% соединений, а остальные соединения в растворе образуются в виде хлоридов.

Полученный кек растворяли в водном растворе соляной кислоты (ГОСТ 3118-77, х.ч.) и в дистиллированной воде при постоянном перемешивании магнитной мешалкой и подогревом.

Мешалка укомплектована блоком управления с цифровым тахометром, обеспечивающим заданную частоту вращения при колебаниях вязкости перемешиваемой среды. По достижении температуры 80ºС в реакторе, заполненном растворителем, высыпается измельченный спёк. С этого момента отсчитывали время выщелачивания. Скорость вращения мешалки поддерживалась постоянная и составляла 400-450 об/мин. По завершению выщелачивания спёка в течение 120 минут, проведённые химически, и РФ анализы показали, что только 25% сурьмы находится в виде оксидов, остальная часть полностью находится в растворе в виде хлоридов. Полученный кек растворяли в водном растворе соляной кислоты (ГОСТ 3118-77, х.ч.) и в дистиллированной воде при постоянном перемешивании магнитной мешалки и подогревом.

Из приведенных экспериментальных данных (таблица- 6) следует, что практически всю сурьму можно извлечь из огарка, выщелачиванием минеральными кислотами. С практической точки зрения (с целью экономии химических реагентов) интересен тот факт, что более 65% сурьмы выщелачивается из огарка водой.

Таблица 6. – Результаты выщелачивания огарка различными реагентами (время – 2 ч, температура – 80ºС, Т: Ж = 1:8, состав электролита 180г кислоты в 1л. электролита

Выщелачивание	Извлечение Sb из огарка, %	Выход кека, %	Содержание Sb в кеке, %	Извлечение Sb, %
водой	59,1%	5,1	51	69

HCl	59,1%	4,7	12,5	75
H_2SO_4	59,1%	2,4	2,1	85

При дальнейших исследованиях в качестве растворителя использовали водный раствор серной кислоты. При реализации процесса учитывались пять основных факторов: температура (^{0}C), скорость вращения мешалки (V, оборот/минуту), соотношения массы твёрдого и жидкого (Т: Ж), время (минут) и состава электролита. На рисунках 12 (а, б, в, г, д) - приведены графики зависимости степени извлечения и перехода сурьмы в раствор от отдельного фактора (при неизменности других).

Обобщая полученные результаты, можно утверждать, что наиболее оптимальными условиями извлечения и перехода сурьмы в раствор (α= 82%) являются: температура нагрева раствора 80^{0}C, скорость вращения мешалки 400 об/мин, соотношение твердого вещества к жидкости 1:8, время τ=120 минут, содержания кислоты 180 г/л.

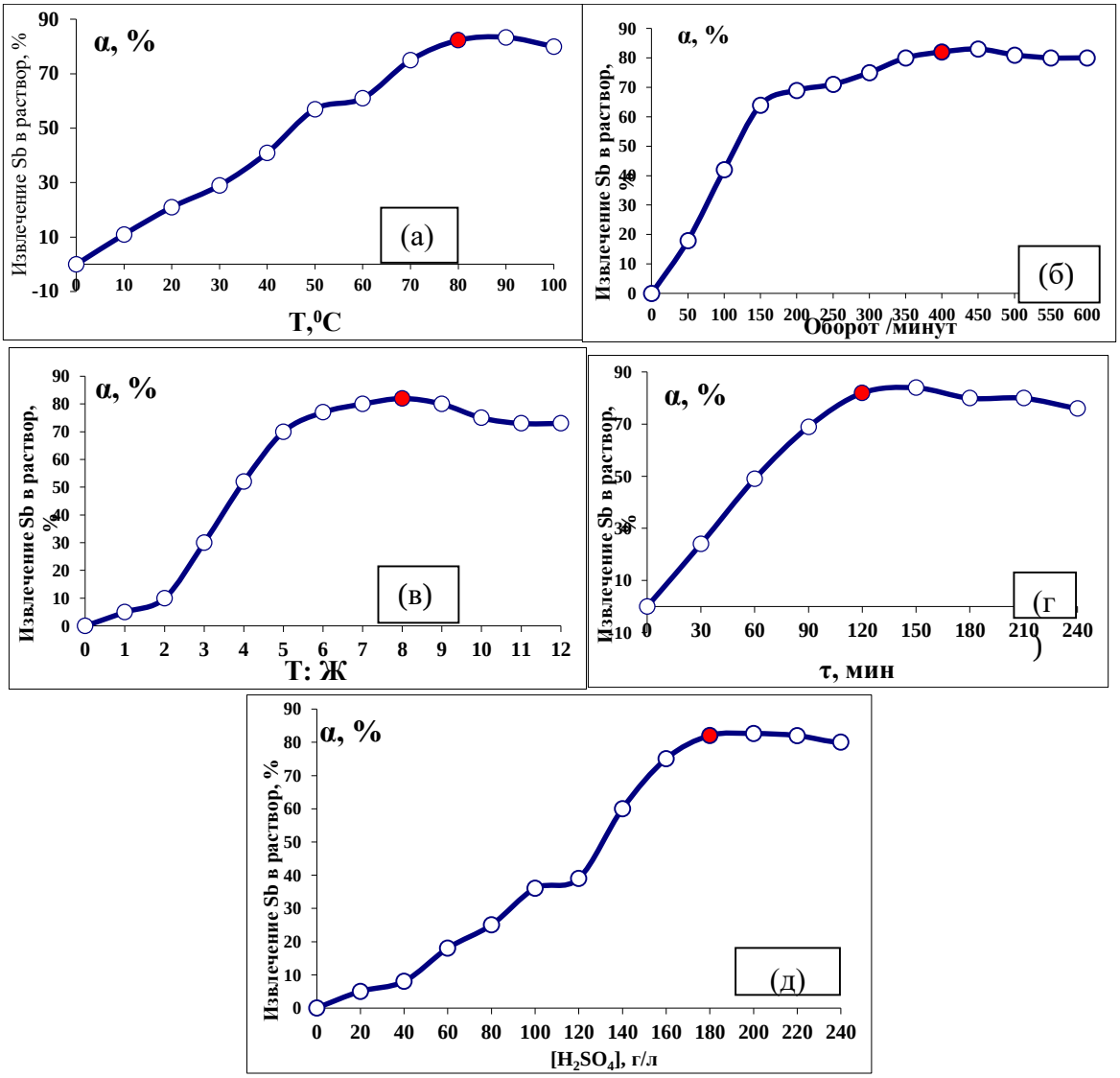


Рисунок 12. - Графики зависимости степени извлечения сурьмы (α) из огарка от температуры (а), скорости вращения мешалки (б) и соотношения твёрдого к жидкому реагенту (Т: Ж) (в), времени перемешивания (г) и концентрации кислоты (д)

На основе проведенных опытов нами разработана принципиальная технологическая схема гидрометаллургического способа переработки обожжённых концентратов сурьмы, которая приведена на рисунке - 13.

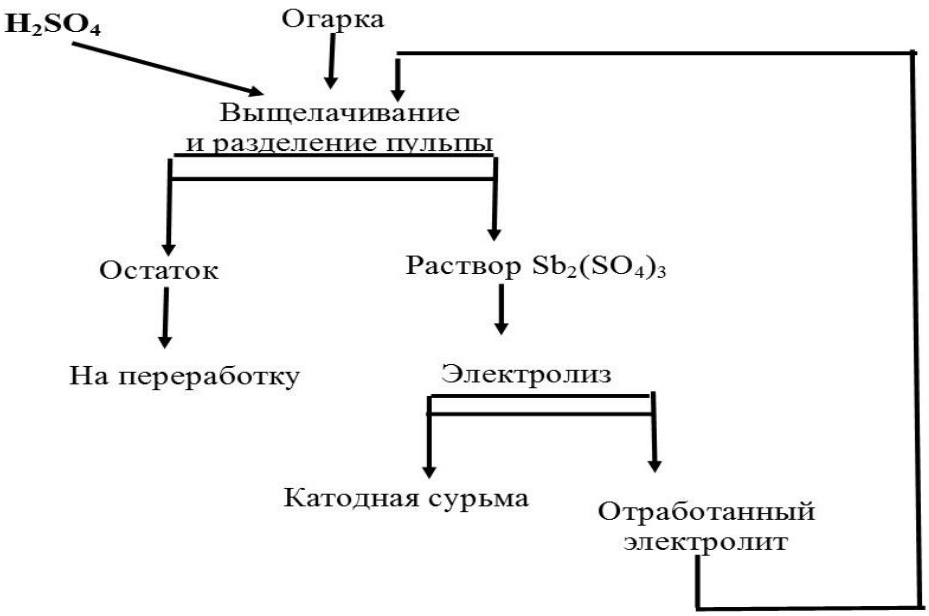
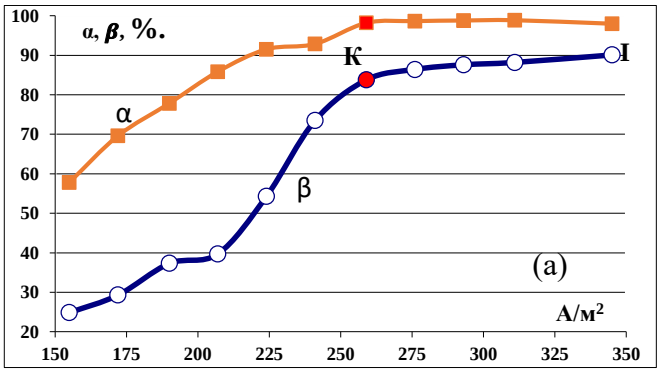


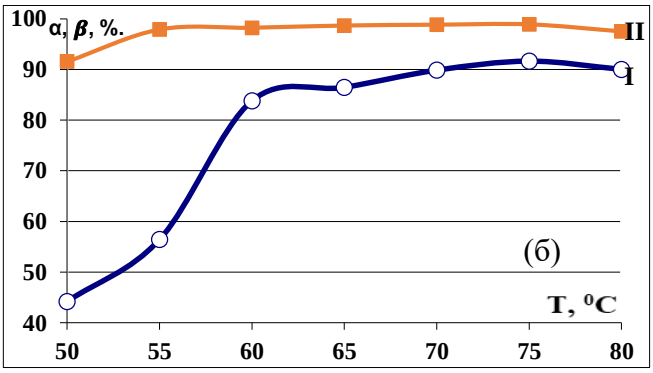
Рисунок 13. - Принципиальная технологическая схема, гидрометаллургического способа переработки сурьма содержащих огарков

Оптимизация параметров процесса электролиза сурьмы из сульфата сурьмы

В данном подразделе представлены результаты исследования процесса получения сурьмы из раствора сульфата сурьмы при электролизе, где исходная концентрация сурьмы в растворе составила **83,2%.** Лабораторная электролизная установка ЭЗ-10 (6/600), на которой были проведены экспериментальные исследования. Определены оптимальные электрические, временные и температурные параметры электролиза, соответствующие наиболее эффективному режиму выхода сурьмы как по току, так и по другим параметрам. Дана оценка экономического эффекта по расходу электроэнергии.

Исходная концентрация электролита при ходе электролиза поддерживался постоянным - ρ = 180 г/л, температура при этом колебалась от 55 до 75 ^{0}C. Графики зависимости выхода извлечения сурьмы по массе (α) и чистоте металла (β) от катодной плотности тока (а), температуры (б), времени электролиза (в) приведены на (рисунках 14 (а), (б), (в)).





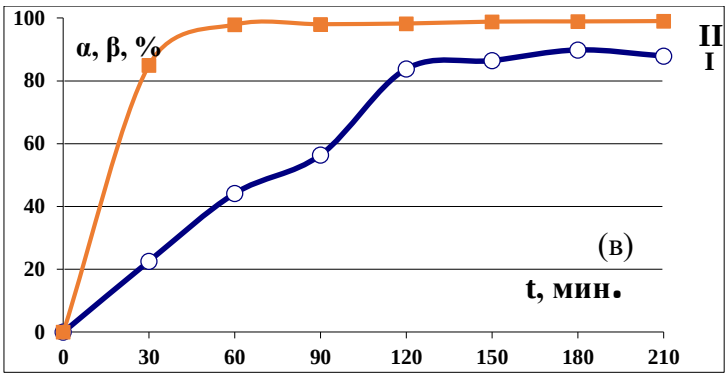
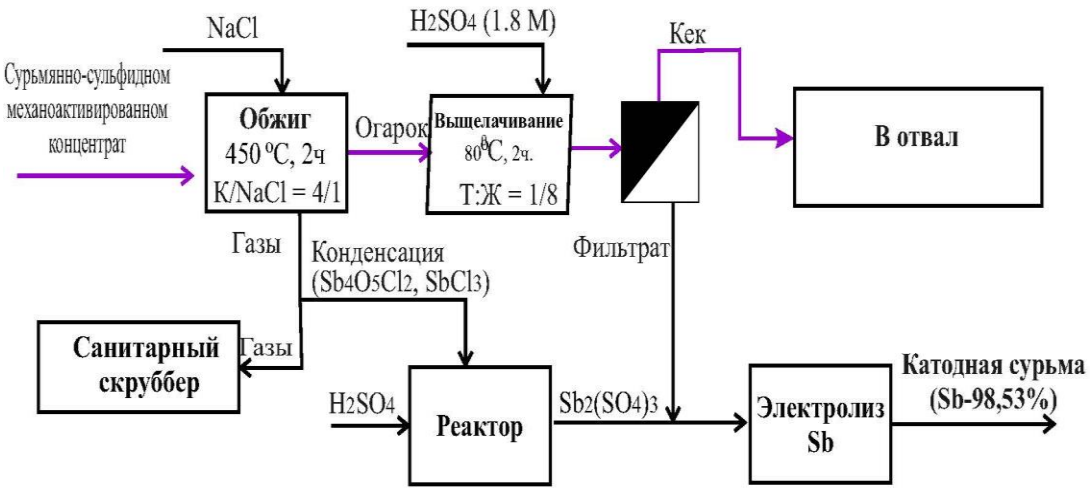


Рисунок 14. - Влияние плотности катодного тока (а), температуры (б) и времени электролиза (в) на выход сурьмы: по массе -«α» и по чистоте «β»

Зависимость выхода сурьмы от плотности катодного тока весьма сильна на участке с плотностью тока от 224 до 259 А/м^2, чему соответствует рост показателя выхода от 54,3 % до 83,79%. Точка (К) является критической и определяет оптимальный режим электролиза с соответствующими оптимальными параметрами выхода по массе- α_o = 83,79% и по показатель чистоты- $\beta = 98{,}2\%$, которой соответствует плотности тока $J_к = 259$ А/м^2, а показатель чистоты практически не меняется. Температура электролита не оказывает особого влияния на выход катодных продуктов, в частности, на выход сурьмы, если электролиз проводится при оптимальной плотности катодного тока. Её влияние на чистоту выхода сурьмы также не существенно, при температурах свыше 60^{0}С. Оптимальный выход сурьмы 83,70% получается при продолжительности t=120 мин.

На основе полученных материалов разработана принципиальная технологическая схема, которая приведена на рисунке – 15.



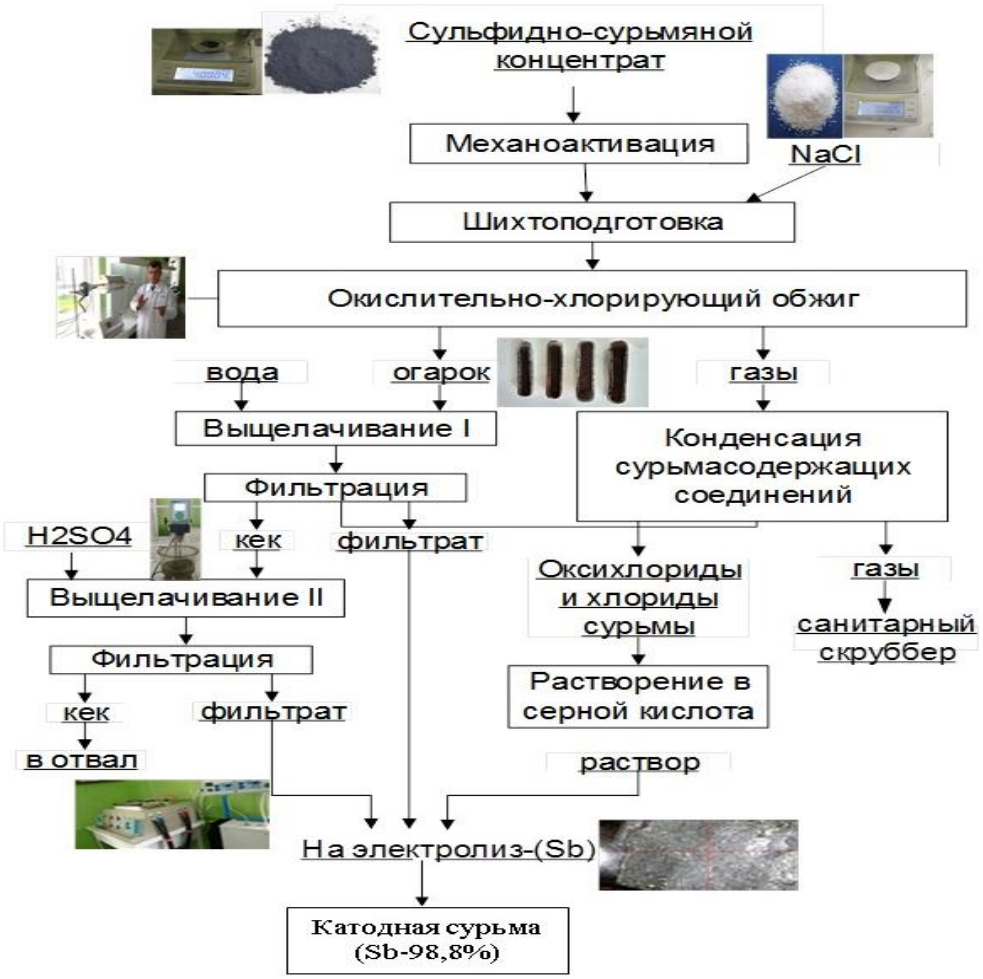
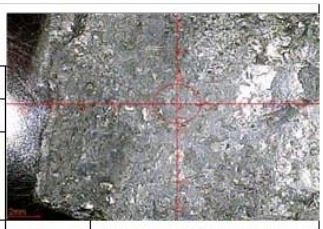


Рисунок 15. - Принципиальная технологическая схема

Результаты спектрального анализа сурьмы, полученного при оптимальных параметрах электролиза, приведены в таблице 7. Из таблицы 7 видно, что содержимое катодного осаждения содержит 98,53 % сурьмы, что близка маркировке Су2 (98,8%) по ГОСТ-у 1089 – 73, остальную часть составляют примеси: ванадий (0,81 %), манганин (0,29 %) и другие компоненты с концентрацией менее 0,1 %.

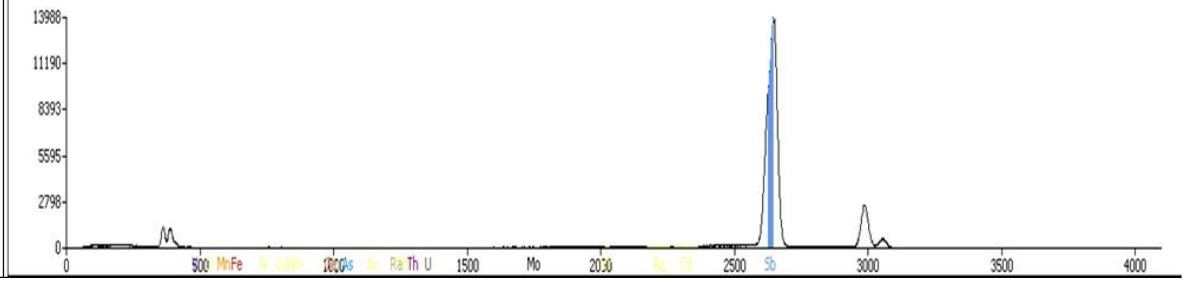
Таблица 7. – Результаты спектральный анализ полученной сурьмы

Test Report



SampleName	Анализ катодной сурьмы, полученной в результате процесса электролиза											
TestTime(s)	50(s)											
TestDate	1/20/2023 11:24:00 AM						Karat:	0.0				
Element	Antimony	Vandium	Manganese	Silver	Molybdenum	Uranium	Gold	Mercury	Thorium	Rhodium	Radium	Lead	Nickel
Content	98.53(%)	0.81(%)	0.29(%)	0.10(%)	0.10(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.02(%)	0.02(%)	0.01(%)	0.00(%)
	Copper	Zinc	Cadmium	Chromium	Tungsten	Iron	Germanium	Arsenic					
	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)					

Spectrum Photo



ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при предварительной механической активации улучшается разложение сульфидно-сурьмяного концентрата и при определённых оптимальных условиях степень извлечения сурьмы увеличивается в два раза по сравнению с необработанным концентратом.

2. Определены оптимальные условия для процесса окислительно-хлорирующего обжига механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата при использовании реагентов хлоридов натрия и кальция, при которых достигаются более высокие степени разложения концентрата при низких температурах обжига (450^{o}C) по сравнению с традиционным методом окисления концентратов при температурах 1100-1200^{o}C. Совпадающие результаты опытов и термодинамических расчётов показывают большую эффективность процесса хлорирования концентрата с хлоридом кальция.

3. Определены оптимальные условия процесса сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига сульфидно-сурьмяного концентрата. Максимальные извлечения и переход сурьмы в раствор (α= 82%) были достигнуты при следующих условиях: температура нагрева раствора 80°C, частота вращения мешалки 400 об./мин, соотношение Т:Ж=1:8, время (τ) 120 мин, содержание в растворе H_2SO_4 180 г/л.

4. Предложены технологические схемы процесса хлорирующего обжига сульфидных сурьмяных концентратов хлоридами натрия и кальция, и процесса сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига.

5. Определено, что оптимальными условиями проведения процесса электролиза 83,2% раствора сульфата сурьмы ($Sb_2(SO_4)_3$) являются:

- плотность катодного тока - I_K=259 А/м^2;
- выход сурьмы по массе - α=83,79%;
- выход сурьмы по степени чистоты - β=98.2%;
- температуры раствора в пределах 50-75°C;
- продолжительность процесса (τ=120 мин).

Чистота сурьмы после наших переработок составляет 98,53%. Данное значение по ГОСТ 1089-73 близка к маркировке Су2 (Sb - 98,8%).

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные методы механической активации минеральных руд, хлорной переработки сурьмяных концентратов, сернокислотное их выщелачивание и электролиз могут быть использованы для комплексной переработки других поликомпонентных руд Таджикистана.

Результаты диссертации применены в ТА ООО СП «Анзоб», ГУП «Таджредмет» (имеются акты внедрения), и могут быть полезными Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, его подразделениям, проектным учреждениям и научным учреждениям НАН Таджикистана.

Полученные результаты работы могут быть использованы в технических вузах, в обучающем процессе технологических факультетов при подготовке специалистов по металлургическим, химическим, химико-технологическим и энергетическим профилям.

Получены три малых патента Республики Таджикистан.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

-статьях, в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК при Президенте Республики Таджикистан.

[1-А] Кадиров, А.А. Особенности способов получения сурьмы. / А.А. Кодиров, **Х.Ш. Рахимов**, Ш.И. Мирзоев, Б.Бадалов // Теоретический и научно – практический журнал «Кишоварз» (Земледелец) Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур. 2020. №3 (88). – С. 167-172.

[2-А] Кадиров, А.А. Механическая активация сульфидно-сурьмяных концентратов. / А.А. Кодиров, **Х.Ш. Рахимов**, А.Б.Бадалов // Докл. НАНТ. 2021. №7-8.- С. 460-465.

[3-А] **Рахимов, Х.Ш.** Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидных концентратов сурьмы хлоридом натрия. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кодиров, А.Б. Бадалов // Докл. НАНТ. 2021. №9-10. - С. 583-587.

[4-А] **Рахимов, Х.Ш.** Оптимальные условия процесса хлорирующего обжига механоактивированных сульфидносурьмяных концентратов хлоридом натрия. / Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2022. 1(57). – С.49-55.

[5-А] **Рахимов, Х.Ш.** Термодинамические характеристики процесса обжига механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия. / Х.Ш.Рахимов, С.Б.Мирзажанова, Б.А. Бадалов // Композиционные материалы Научно-технический и производственный журнал. 2023. № 1. - С 61-65.

[6-А] **Рахимов, Х.Ш.** Эффективная технология переработки сульфидно-сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом. / Х.Ш. Рахимов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов, З.А. Разыков // Горный вестник Узбекистана. 2023. № 1. -С.49-51.

[7-А] **Рахимов, Х.Ш.** Переработка золотосодержащего сурьмяно-сульфидного механоактивированного концентрата. / Х.Ш. Рахимов, Б.Б. Эшов, А.А. Кадиров А.Б. Бадалов. // Известия высших учебных заведений. Горный журнал- г. Екатеринбург. 2023. № 2. -С.43-51.

[8-А] **Рахимов, Х.Ш.** Перспективы производства сурьмы из Таджикистана. / Х.Ш. Рахимов, Бахтиёр М.Н, А.А. Кадиров А.Б. Бадалов. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление -г. Москва. 2023. № 3. -С.77-80.

[9-А] **Рахимов, Х.Ш.** Обоснованность эффективности гидрометаллургической переработки сурьма содержащих огарков. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, З.А. Разыков // Горный вестник Узбекистана. 2023. № 2. -С.55-57.

[10-А] **Рахимов, Х.Ш.** Разработка технологических процессов производства металлической сурьмы из сульфидного сурьмянного концентрата. / Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2023. 2(62). – С.72-80.

[11-А] **Rakhimov, Kh.Sh.** Mechanical Activation of Antimony Sulfide Concentrates Combined with Pyrometallurgical Chlorination. / Rakhimov H. Sh, Anderson C.G*, Badalov A.B, Eshov B.B and Kadirov A.A (2023) J Miner Sci Materials 4: 107135.

Материалы международной научно-практической конференции

[12-А] Кадиров, А.А. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем лантаниды - сурьма. / А.А. Кадиров, **Х.Ш. Рахимов**, А.Б. Бадалов, Тсюан Тсзингжи // ГНУ «Центр исследований инновационных технологий» при НАНТ-Душанбе. 2020. - С.50

[13-А] **Рахимов, Х.Ш.** Анализ стратегических программ и перспектив производства сурьмы в Республике Таджикистан. /Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // Сб. матер. Промышленный форум «Устойчивые шаги для промышленного развития». - Бустон. 2021.- С. 63-65

[14-А] **Рахимов, Х.Ш.** Особенности процесса хлорирования механо-активированных сульфидно-сурьмяных концентратов. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан. -Душанбе. 2021.- С.35-39

[15-А] **Рахимов, Х.Ш.** Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // «Современные проблемы металлургической промышленности», посвященной провозглашению четвертой общенациональной цели - индустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия». -Душанбе. 2021.- С.122-126

[16-А] **Рахимов, Х.Ш.** Дистилляционный обжиг сурьмяного рудного сырья и промпродукто. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // «Состояние и перспективы развития горно-металлургической промышленности Таджикистана». -Бустон. 2022.- С. 66-69

[17-А] **Рахимов, Х.Ш.** Традиционные технологические схемы переработки сурьмяного рудного сырья Джикрутского месторождения. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов //. Там же, - С. 69-72

[18-А] **Рахимов, Х.Ш.** Способ переработки сульфидно-сурьмяных концентратов методом механической активации. Оптимальные режимы механоактивации сульфидно-сурьмяных концентратов, обеспечивающие оптимальное вскрытие концентрата. / Х.Ш. Рахимов // «V Международное книжное издание Лучший молодой учёный-2022”. -Астана. 2022.- С. 12-17

[19-А] **Рахимов, Х.Ш.** Кинетика процесса окислительно-хлорирующего обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // «Использование природных ресурсов, экология и устойчивое развитие» в рамках Международного десятилетия действий “Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы”. -Бустон. 2022.- С. 125-128

[20-А] **Рахимов, Х.Ш.** Рациональный метод переработки сульфидно-сурьмяных концентратов. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // «Инновационное развитие науки», НАНТ, Центр иннов. технологий. -Душанбе. 2022.- С. 46-49

[21-А] Рахимзода, К.Б. Эффективная технология переработки сульфидных золотосодержащих сурьмяных концентратов ОАО "ТАЛКО_ГОЛД" (Таджикистан), с использованием отечественной импортозамещающей технологии. / К.Б. Рахимзода, **Х.Ш. Рахимов**, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // "Перспективные научные исследования и их роль в построении инновационной модели", Международный институт перспективных исследований им. М.В. Ломоносова. - Омск. 2023.- С. 12-18

[22-А] **Рахимов, Х.Ш.** Разработка гидрометаллургического способа переработки сурьмяных огарков. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, Разыков З.А. // «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых». - Бустон. 2023.- С. 38-40

[23-А] **Рахимов, Х.Ш.** Стратегия сурьмы и ее использование в современной технологии. / Х.Ш. Рахимов // «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых». - Бустон. 2023.- С. 48-50

[24-А] **Рахимов, Х.Ш.** Технологические тенденции, новые приложения и металлургические стратегии извлечения сурьмы из антимонита. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // " Новые достижения в области естественных наук и информа» Российско-Таджикского (Славянского) университета. - Душанбе. 2023.- С. 143-146

[25-А] **Рахимов, Х.Ш.** Прогноз развития рынки сурьмы Таджикистана до 2025г. / Х.Ш. Рахимов, Бахтиёр М.Н., А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов. // " Электрические сети: Надежность, Безепастность, Энергосбережание и Экономические аспекты» в КГЭУ - Казань. 2023.- С. 207-212

[26-А] **Рахимов, Х.Ш.** Рациональный метод переработки сульфидно-сурьмяных концентратов. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // " Новые достижения в области естественных наук и информатики» Российско-Таджикского (Славянского) университета. - Душанбе. 2023.- С. 115-117

[27-А] **Рахимов, Х.Ш.** Термодинамическое обоснование процесса обжига сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция. / Х.Ш. Рахимов, С.Б. Мирзажанова, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // XVIII Нумановские чт. -23“Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты”. - Душанбе. 2023.- С. 68-72

[28-А] **Рахимов, Х.Ш.** Электрохимический способ получения сурьмы из сульфата сурьмы. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // «Развитие новых направлений в химии и химической технологии”, посвящ. академику Х. Сафиеву, ТНУ. - Душанбе. 2023.- С. 163-165

[29-А] **Рахимов, Х.Ш.** Термодинамический анализ процесса хлорирующего обжига сурьмяного концентрата хлоридом кальция. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // «Развитие новых направлений в химии и химической технологии”, посвящ. академику Х. Сафиеву, ТНУ. - Душанбе. 2023.- С. 105-108.

[30-А] **Rakhimov, Kh.Sh.** Development of technological processes for the production of metal antimony from antimony sulphide concentrate. / Kh.Sh Rakhimov, A.A. Kadirov, A.B. Badalov, Z.A Razykov // "Research and application of low-carbon metallurgy and the search for new production methods using green energy.- Central South University, Changsha, China. 2023.- pp. 176-181

[31-А] **Rakhimov, Kh.Sh.** Thermodynamic characteristics of the ricing process of mechanoactivated antimony sulphide concentrate with sodium chloride/ Kh.Sh Rakhimov, S.B. Mirzazhanova, A.A. Kadirov, B.B. Eshov, A.B. Badalov // The Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering» - Uzbekistan Japan Innovation Centerof Youth, Tashkent. 2023.- pp. 47-48.

Материалы республиканской научно-практической конференции

[32-А] **Рахимов, Х.Ш.** Флотационное обогащение сурьмяно-ртутных сульфидных руд Анзобской фабрики. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, // “Интеграция геометро - графических, точных и технических дисциплин в процессе подготовки инженеров”, посвященной 30 – летию государственной независимости Республики Таджикистан. - Бустон. 2023.- С. 152-155

[33-А] **Рахимов, Х.Ш.** Изучение кинетики процесса. Графико-эпмерическое выявление оптимальных режимов и условия процесса хлорирующего обжига сульфида сурьмы. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, // «Организация технологических перевозок грузов в открытых горных месторождениях Республики Таджикистан», посвящённой

объявлению 2022-2026 годов “Годами развития промышленности”. - Бустон. 2022.- С. 59-63

[34-А] Кадиров А.К., Установка режима процесса электролиза сурьмы из сульфата сурьмы / А.К. Кадиров, А.А. Кадиров, **Х.Ш. Рахимов**, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов, // «Эффективная металлургическая переработка, экология и устойчивое развитие» Посвящённые объявлению 2022-2026 годов “Годами развития промышленности”. - Бустон. 2023.- С. 3-5.

изобретение по теме диссертации

[35-А] Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1109. Способ переработки сульфидных концентратов. / **Х.Ш. Рахимов**, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов. // Опубл. 19.05.2021 г.- 6 с.

[36-А] Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1206. Способ переработки механо-активированных сульфидных сурьмянных концентратов хлорирующим обжигом. / **Х.Ш. Рахимов**, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов. // Опубл. 12.09.2021 г.- 8 с.

[37-А] Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1423. Способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов. / **Х.Ш. Рахимов**, Б.Б. Эшов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, К.Б. Рахимзода. // Опубл. 15.09.2023 г.- 8 с.

ВАЗОРАТИ САНОАТ ВА ТЕХНОЛОГИЯҲОИ НАВИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
ДОНИШКАДАИ КӮҲИЮ МЕТАЛЛУРГИИ ТОҶИКИСТОН

ВАЗОРАТИ МАОРИФ ВА ИЛМИ ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
ДОНИШГОҲИ ТЕХНИКИИ ТОҶИКИСТОН
ба номи академик М.С. Осимӣ

Бо ҳуқуқи дастнавис

УДК: 536.8:620.1:621

РАҲИМЗОДА ҲАЁТ ШИФОҚУЛ
(РАҲИМОВ ҲАЁТҚУЛ ШИФОҚУЛОВИЧ)

КОРКАРДИ ТЕХНОЛОГИЯИ САМАРАНОКИ ИСТЕҲСОЛИ СУРМА АЗ КОНСЕНТРАТҲОИ СУЛФИДИИ СУРМАДОР

АВТОРЕФЕРАТИ
диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии
номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси
05.17.00 – Технологияи химиявӣ (05.17.01-Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ)

Душанбе – 2024

Рисола дар заминаи пойгоҳи таҷрибавии кафедраҳои “Металлургия”-и Донишкадаи кӯҳию металлургии Тоҷикистон (ДКМТ) ва “Химияи умумӣ ва ғайриорганики”-и Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С.Осимӣ (ДТТ) иҷро карда шудааст.

Роҳбари илмӣ: **Бадалов Абдулхайр Бадалович,** узви вобастаи Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи Химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М. Осимӣ

Муқарризони расмӣ: Абдумуъмин Шарифов — доктори илмҳои техникӣ, профессор, мудири шӯъбаи «Энергетикиа гидрогенӣ»-и Институти химтия ба номи В.И. Никитинӣ АМИТ;

Бобоев Икром Раҳмонович – номзади илмҳои техникӣ, дотсент, муовини директор оид ба илм ва сиёсати ҷавонони Филиали донишгоҳи миллии таҳқиқотии технологӣ «МИСиС» дар шаҳри Душанбе.

Муассисаи пешбар: Муассисаи давлатии пажуҳишгоҳи илмӣ таҳқиқотии «Металлургия»-и ҶСК «Ширкати алюминийи тоҷик»

Ҳимояи диссертатсия «16» декабри соли 2024, соати 09-00 дар ҷаласаи Шӯрои диссертатсионии муштараки 6D.KOA-042 назди Институти химияи ба номи. В.И. Никитини АМИТ баргузор мегардад. Суроға: 734063, ш. Душанбе, куч. Айнӣ 299/2, E-mail: f.khamidov@cbrn.tj

Бо мӯҳтавои диссертатсия дар китобхонаи илмӣ ва сомонаи Институти химияи ба номи В.И. Никитини АМИТ www.chemistry.tj шинос шудан мумкин аст.

Автореферат «____» _____2024 с. аз рӯйи феҳристи пешниҳод шуда, фиристода шуд.

Котиби илмии
шӯрои диссертатсионӣ,
номзади илмҳои техникӣ Ҳамидов Ф.А.

МУҚАДДИМА

Мубрамияти мавзӯи таҳқиқшаванда. Мавқудияти захираҳои бойӣ табиӣ ва конҳои маъданҳои бисёркомпонента, манбаи нисбатан арзон ва дастраси нерӯи барқ заминаи боэътимоди рушди саноати металлургии Ҷумҳурии Тоҷикистон ва татбиқи бомуваффақияти ҳадафи стратегии кишвар – гузаштан аз давлати аграрӣ ба саноатӣ-аграрӣ мебошад.

Дар байни канданиҳои фоиданоки Тоҷикистон сурма яке аз металлҳои стратегӣ ва фоидаовари саноати кӯҳӣ ба ҳисоб рафта, ба гурӯҳи металлҳои вазнини ранга шомил мегардад. Тадқиқот ва дарёфти усулҳои самарабахши коркарди маъданҳо ва консентратҳои сулфидии сурмадор, ноил шудан ба дараҷаи баланди истихроҷи сурма ва дигар металлҳои қиматбаҳои дар таркиби он мавҷуд буда, барои тараққиёти саноат ва рушди иқтисодиёти мамлакат аҳамияти махсус дорад.

Дараҷаи омӯзиши таҳқиқот. Коркарди минерали маъданҳои гуногун ва консентратҳо бо усулҳои фаъолсозии механикӣ ва сӯзонидани хлорронӣ самаранок буда, дар соҳаҳои гуногуни химия ва технологияи химиявӣ васеъ истифода бурда мешавад. Аммо ҳар як кони маъдан хусусияти худро дорад ва муносибати махсусро талаб мекунад. Маълумот дар бораи истифодаи ин усулҳо барои маъданҳои сурмадор, махсусан барои консентратҳои сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрут нокифоя аст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади кори диссертатсионӣ*:* коркарди технологияи самараноки консентрати сулфидии сурмадор ва ноил шудан ба дараҷаи баланди истихроҷи сурма.

Барои ноил шудан ба ҳадафи пешбинишуда, ҳалли вазифаҳои зерин зарур аст:

- таҳлили ҳолат ва дурнамои истеҳсоли сурма дар кишвар ва хориҷи он;
- омӯзиши таркиботи кимиёвӣ, гранулометрӣ ва фазавии консентратҳои сулфидии сурмадор аз кони Ҷиҷикрут, интихоб ва таҳияи усулҳои самараноки коркарди онҳо;
- муайянсозии шароитҳои оптималии пеш аз гузариши раванди фаъолсозии механикии консентратҳои сулфидии сурмадор;
- таҳлили термодинамикии раванд, таъсири мутақобилаи компонентҳои асосии консентратҳои сулфидии сурма бо NaCl ва $CaCl_2$, муайян кардани шароити оптималии раванди сӯзонидани хлорронӣ;
- тартиб додани нақшаи технологии махсуси коркарди сӯзонидани хлорронии консентрати сулфидии сурмадор бо истифода аз кислотаи сулфат ҳал кардани маҳсулоти сӯхташуда, таъмин намудани ҳосилнокии баланди сурма;
- тартиб додани нақшаи технологӣ ва муайян кардани шароити оптималии раванди ба даст овардани сурма бо роҳи электролизи маҳлулҳо.

Объекти тадқиқот консентратҳои сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрутӣ (ҶДММ ТА «КМ Анзоб» (Тоҷикистон) мебошанд.

Самти тадқиқот. Коркарди нақшаи технологии ҳосилкунии сурма, аз он ҷумла усули фаъолсозии механикии консентратҳои сулфидии сурма, бозкоркарди онҳо, бо роҳи сӯзонидани хлорронӣ маҳсулоти сӯхташударо бо кислотаи сулфат ҳал кардан ва электролиз кардани маҳлули сурмадори баъди раванди ҳалнамои ҳосилгардида бо мақсади ба даст овардаи сурмаи тозаи катодӣ.

Усулҳои тадқиқот. Кор бо истифода аз як қатор усулҳои муосири тадқиқот иҷро карда шуд: таркиби минералогии маъданҳои маҳаллӣ тавассути микроскопҳои оптикӣ (Микроскопи поляризатсиякунандаи LEICA DM4500 P, камераи Leica DFC 490 ва барномаи махсусгардонидашуда барои таҳлили аксҳои минералҳо ва консентратҳо) ва микроскопи электронӣ (Tescan VEGA 3 LMГ); дифрактометрӣ (дифрактометри Bruker D2 PHASER, барномаи махсусгардонидашуда DIFFRACplus TOPAS ва DIFFRAC.EVA); таҳлили химиявии консентрат ба воситаи масс-спектрометрияи шарораи масс-спектрометрияи ба таври индуксивии пайвастшудаи плазма (ИСП-МС) бо истифода аз масс-спектрометри дуфокуси JMS-BM-2 (Япония); таркиби кимиёвии намуна бо усули рентгенофазӣ (Дрон-3.0 Cu-анод; Ni-филтр) ва рентгенофлюоресентӣ (спектрометрҳои RFA-DX- 2800M); адсорбсияи реагентҳо дар сатҳи минералҳо омӯзиши усули ИК – спектроскопия (irrker alpha с модулҳои нави, irrkervertex 70); адсорбсияи реагентҳо дар сатҳи минералҳо ба воситаи спектроскопияи IR (Bruker ALPHA бо модули НПВО, Bruker VERTEX 70); элементҳо дар маҳлулҳои обӣ тавассути спектрометрияи ICP дар таҷҳизотӣ ИСП-АЭС OPTIMA 7000PV аз ширкатҳои Perkin Elmer бо истифода аз маҳлулҳои стандартии аз ГСО Эко Аналитикӣ гирифташуда таҳлил карда шуданд; pH маҳлулҳо бо истифода аз pH метр/иономери ИТАН муайян карда шудааст; коркарди натиҷаҳои бадастомада ва муқарраномоии вобастагӣ бо истифода аз барномаи стандартии Microsoft Excel иҷро ва таҳлил карда шуд.

Таҳлили термодинамикии равандҳои имконпазире, ки дар системаҳои тадқиқшаванда ба амал меоянд, бо усулҳои машҳури полуэмпирикӣ гузаронида шуданд.

Соҳаи тадқиқот — технологияи металлҳои сиёҳ, ранга ва нодир.

Марҳилаҳои тадқиқот. Тадқиқот оид ба мавзӯи диссертатсия давраи солҳои 2020-2023-ро дар бар гирифта, аз марҳилаҳои зерин иборат аст:

- ҷамъоварӣ ва омӯзиши адабиётҳои соҳавӣ дар бораи минералҳо ва маъданҳои дорои сурма, усулҳои коркарди консентратҳо ва истеҳсоли сурма, аз ҷумла аз кони Ҷиҷикрут (ҶДММ ТА «КМ Анзоб»);
- омӯхтани равандӣ фаъолсозии механикии консентрати сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрут, муайян кардани шароити оптималии коркарди консентрат дар раванди зикргардида;
- гузаронидани раванди сӯзонидани хлоридии консентрати ба таври механикӣ фаъолшудаи консентратҳои сулфидии сурма бо хлориди натрий ва калсий, муқаррар намудани шарти ба даст овардани дараҷаи баланди истихроҷи сурма;
- коркарди усули ҳалкунии маҳсулоти сӯхташудаи хлоридии консентрати сулфидии сурмадор бо истифода аз кислотаи сулфат;
- коркард ва муқаррар намудани шароити оптималӣ бо роҳи электролиз аз маҳлули сулфати сурма ба даст овардани сурмаи ниҳоӣ.

Маълумоти асосӣ ва пойгоҳи таҷрибавӣ.

Базаи иттилоотӣ ҷустуҷӯи корҳоро дар мавзӯи рисола тавассути маҷаллаҳои илмӣ бо истифода аз системаҳои байналмилалии иттилоотӣ фаро мегирад (ҷучтутҷӯи маводҳои соҳавӣ дар вебсайти ESPACENET ба роҳ монда шудааст). Кор дар заминаи пойгоҳи таҷрибавии кафедраи металлургияи Донишкадаи кӯҳию металлургии Тоҷикистон, дар лабораторияҳои Ҷамъияти масъулияташ маҳдуди тоҷику амрикоии «КМ Анзоб»,

Институти физикаю техникии ба номи С.У. Умарови АМИ Тоҷикистон ва дар лабораторияи марказии КВД «Фулузоти нодири Тоҷикистон» иҷро гардидааст.

Навоварии илмии кори диссертатсионӣ иборат аст аз:

- муайян карда шуданд, ки шартҳои оптималии усули ба таври механикӣ фаъолсозии консентрати сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрути «КМ Анзоб» ба баланд шудани кобилияти реаксионии консентрат ва қариб ду баробар барои тезонидани гузариши реаксия мусоидат мекунанд;
- таҳлили термодинамикии равандҳои асосии химиявие, ки хангоми сӯзонидании хлорриронии консентрати сулфидии сурмадор ба амал меоянд гузаронида шуд. Эҳтимолияти баланди термодинамикии ба амал омадани равандҳои сӯзонидани хлориронӣ бо хлориди натрий ва калсий муқаррар карда шудааст. Таҳлили муқоисавӣ эҳтимолияти бештар ва самаранокии истифодаи хлориди калсийро ҳамчун реагенти хлордор нишон медиҳад;
- раванди хлорронии консентратҳои сулфидии сурмадори фаъолсозии механикишуда бо хлориди натрий ва калсий кор карда баромада, чорӣ карда шудааст. Шароити оптималии гузаронидани раванд дар ҳарорати пасти 450-500°С дар муқоиса бо технологияи анъанавӣ (1100-1200°С) муайян карда шуд;
- параметрҳои оптималии физикию кимиёвии реаксияи ҳалкунии маҳсулоти баъд аз сӯзиши хлорронӣ ҳосилшудаи консентрати сурма бо кислотаи сулфат муайян карда шуданд, ки дар ин сурат ба маҳлул гузаштани миқдори зиёди сурма ба даст оварда мешавад;
- нақшаи асосии технологии равандҳои сӯзонидани хлорронӣ ва ҳалкунии маҳсулоти баъд аз сӯзиш ҳосилшуда бо истифода аз кислотаи сулфат тартиб дода шудаанд;
- режими оптималии ба даст овардани сурмаи металлӣ аз маҳлули сулфати сурма (III) муайян карда шуд.

Аҳамияти назариявии тадқиқот. Ҷанбаҳои назариявии равандҳои фаъолгардонии механикии консентратҳои сулфидии сурма ва электролизи сулфати сурма, таҳлили термодинамикии равандҳои асосии ҳангоми хлориронии консентратҳо ба амал омада баррасӣ мешаванд.

Аҳамияти амалӣ. Пешниҳод ва амалигардонии усули муштараки ба даст овардани навъи стандартии сурма (Су2) аз консентрати механикӣ фаъолшудаи сулфиди сурма бо роҳи сӯзонидани хлорронӣ, ҳалкунии маҳсулоти сӯхташуда бо истифода аз кислотаи сулфатӣ ва электролизи маҳлули сулфати сурма (III) ба роҳ монда шуд. Раванди сӯзонидани хлорронӣ бо истифода аз ашёи хоми маҳаллӣ дар ҳарорати 450—500°С гузаронда мешавад, ки ин нисбат ба технологияи анъанавии истеҳсолот ҳарорати коркарди раванд хеле паст буда, қобилияти кушодашавии консентрат ва табдил додани пайвастагиҳои сурма ба навъҳои технологии коркардшуда беҳтар мегардад. Имкониятҳо барои партофтани партовҳо ва истифодаи дубора дар давра, дар сурати мавҷуд набудани партовҳои газ пешбинӣ шудаанд ва ба ҷои партоваҳо маҳсулоти саноати истеҳсол гардидааст.

Дар асоси натиҷаҳои тадқиқотҳо се нахустпатент доир ба ихтирооти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шуда, дар ҶДММ ТА КМ «Анзоб» ва КВД «Фулузоти нодири Тоҷикистон» санади татбиқ дар истеҳсолот ба даст оварда шудааст.

Муқаррароти асосии барои ҳимоя пешниҳодшуда:

- хусусиятҳои технологии раванди коркард ва ба таври механикӣ фаъолсозии консентрати сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрут;
- натиҷаҳои омӯзиши раванди хлориронии консентрати ба таври механикӣ фаъолшудаи сулфиди сурма бо истифода аз хлоридҳои натрий ва калсий, беҳтар намудани кушода будани консентрат ва шароити оптималии раванд;
- натиҷаҳои омӯзиши раванди ҳалкунии маҳсулоти баъд аз сӯзиш ҳосилшуда бо истифода аз кислотаи сулфат. Шароити оптималии раванд, ки дар он максимум истихроҷ ва ҳалшавии пайвастагиҳои сурма ба даст оварда мешавад;
- нақшаҳои фундаменталии технологии коркарди консентрати сурмаи фаъолгардида бо ҳалкунии кислотаи хлорид тартиб дода шудаанд;
- натиҷаҳои тартиб додани нақшаи технологии раванди электролиз ва муайян кардани шароити оптималии раванд.

Саҳми шахсӣ аз иштироки бевосита дар тамоми марҳилаҳои кор иборат аст: мураттабсозии мавзӯъ, ҷамъоварӣ, коркард ва таҳлили адабиётҳои соҳавӣ оид ба мавзӯи рисола. Ҳангоми гузарондани таҷриба дар ҳамаи даврaҳои марҳилаи коркард навъи сурмаи металӣ аз консентрати ба таври механикӣ фаъолшудаи сулфиди сурма бо роҳи сӯзонидани хлорронӣ, ҳалкунии маҳсулоти сӯхташуда бо истифода аз кислотаи сулфат ва электролизи маҳлули сулфати сурма (III) ба даст оварда шуд. Дар диссертатсия ыабули ьисобгирии коркард, таьлили маълумотьои тажрибавц ва маълумотьои ьисобц, хулоса ва маводьои нашршударо дар бар мегирад.

Тасвиб (апробатсия)-и рисола ва маълумотҳо оид ба истифода ва натиҷаҳои он

Тартиботи асосӣ ва натиҷаи кор дар конфронсҳои илмӣ амалии зерин пешниҳод ва муҳокима гардидааст:

байналмилалӣ: Муассисаи давлатии илмии «Маркази тадқиқоти технологияҳои инноватсионӣ» дар АМИТ (Душанбе, 2020, 2022); «Шароит ва мушкилоти асосии саноати кӯҳӣ ва металлургии Тоҷикистон» (Бӯстон, 2020); «Нақши Донишгоҳи Русияву Тоҷикистон (Славянӣ) дар ташаккул, рушди илм ва маорифи инноватсионӣ дар Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Қисми II. - Душанбе: ДДТТ, 2021); Форуми саноатии «Қадамҳои устувор барои рушди саноати миллӣ», бахшида ба 15-солагии таъсисёбии Донишкадаи кӯҳию металлургии Тоҷикистон (Бӯстон, 2021); «Мушкилоти муосири саноати металлургӣ», (Душанбе, ДТТ ба номи академик М.С. Осимӣ, 2021); «Шароит ва мушкилоти асосии саноати кӯҳӣ ва металлургии Тоҷикистон (Бӯстон, 2022); «Нашриёти V байналмилалии китоби «Беҳтарин олими ҷавон-2022», Ҷумҳурии Қазоқистон, (Нур-Султон, 2022); «Истифодаи захираҳои табиӣ, экология ва рушди устувор» дар доираи Даҳсолаи байналмилалии амал «Об барои рушди устувор 2018-2028», (Бӯстон 2022); «Проблемаҳои муосири илмҳои дақиқ дар тайёр кардани кадрҳои баландихтисос барои саноати кӯҳӣ ва металлургии кишвар», (Бӯстон, 2023); Институти байналмилалии тадқиқоти пешқадами ба номи. М.В. Ломоносов, (Омск, 2023); «Технологияҳои инноватсионии истихроҷ ва коркарди маъданҳои фоиданок», (Бустон, 2023); «Тадқиқот ва татбиқи металлургияи камкарбон ва ҷустуҷӯи усулҳои нави истеҳсолот бо истифода аз энергияи сабз» (Донишгоҳи ҷанубии марказӣ, Чанша, Чин, 2023); XVIII Нуъмоновский «Инкишофи химияи муосир ва ҷанбаҳои назариявӣ ва амалии он» (Душанбе, 2023); «Инкишофи самтҳои нави химия ва технологияи химия», бахшида шудааст. Академик Х.Сафиев, (ДМТ, Душанбе, 2023); Конференсияи байналмилалии

«Энергетика-Замин-муҳит-муҳандисӣ», Донишгоҳи давлатии техникии Тошканд ба номи Ислом Каримов, UJICY (Маркази инноватсионии Ӯзбекистон-Япония барои ҷавонон), (Тошкент, Ӯзбекистон, 2023);

ҷумҳуриявӣ: «Ҳамгироии фанҳои геометрӣ – графикӣ, дақиқ ва техникӣ дар омодасозии муҳандисон» бахшида ба 30 – солагии истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон, (Бӯстон 2021); «Ташкили ҳамлу нақли технологии борҳо дар конҳои кушоди маъданҳои кӯҳии Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Бӯстон, 2022); «Коркарди самарабахши металлургия, экология ва рушди устувор» (Бустон 2023);

Натиҷаҳои диссертатсия дар ҶДММ «ТА» «КМ Анзоб», Корхонаи воҳиди давлатии «Фулузоти нодири Тоҷикистон» (дорои санади татбиқи ҷоришавӣ) мавриди истифода қарор гирифта, барои Вазорати саноат ва технологияҳои нави Ҷумҳурии Тоҷикистон, бахшҳои он, муассисаҳои лоиҳакашӣ ва муассисаҳои илмии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон муфид мебошад. Натиҷаҳои ба даст овардашударо дар донишгоҳҳои техникӣ ва факултетҳои технологӣ ҳангоми тайёр кардани мутахассисон оид ба профилҳои металлургӣ, химия, химияю технология ва энергетикӣ истифода бурдан мумкин аст.

Се нахустпатент доир ба ихтирооти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудаст.

Интишор: Дар асоси натиҷаҳои тадқиқотҳои гузаронидашуда 37 мақолаҳои илмӣ, аз ҷумла маҷаллаҳои тавсиякардаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон – 5, Комиссияи олии аттестатсионии Федератсияи Русия – 2, Комиссияи олии аттестатсионии Ҷумҳурии Ӯзбекистон-3, ИМА - 1, 3 (се) нахустпатент доир ба ихтирооти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва 23 мавод дар конфронсҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ пешниҳод гардидаанд.

Сохт ва ҳаҷми рисола: Рисолаи номзадӣ аз муқаддима, чор боб, хулосаҳо ва замимаҳо иборат мебошад. Рисола дар 167 саҳифа ҷой гирифта, 24 ҷадвал ва 38 адад расмҳо ва рӯйхати адабиёти истифодашуда, ки аз 161 номгӯй иборат аст, дар бар мегирад.

МАЗМУНИ АСОСИИ КОР

Дар муқаддима далелҳои актуалӣ будани мавзӯъ оварда шуда, мақсад ва вазифаҳои рисола, моҳияти илмӣ ва амалии кор нишон дода шудаанд.

Дар боби якум дар бораи вазъияти ҳозира ва дурнамои истеҳсоли сурма дар Тоҷикистон ва берун аз он маълумот дода мешавад. Гуфта мешавад, ки Тоҷикистон дар тавлиди сурма дар ҷаҳон яке аз мақомҳои пешқадамро ишғол мекунад. Дар бораи конҳо ва навъҳои маъданҳои сурмадор, дар бораи тамоюли технологии аз маъдани асосӣ-антимонит ҳосил кардани сурма, дар бораи дурнамои истифодаи сурма ва пайвастагиҳо маълумот дода мешавад. Ояндабинии истеҳсоли сурма дар Тоҷикистон ва вазифаҳо барои оянда муҳокима карда шуданд.

Боби дуюм ба таснифи ашёи хоми сурма ва нақшаи коркарди онҳо бахшида шудааст. Мувофиқи талаботи коркарди металлургӣ ашёи хоми сурмаро (консентратҳо) аз рӯи таркиби сурма ба таври шартӣ ба каммаҳсул (то 25 фоиз), миёна (25-45 фоиз) ва сермаҳсул (зиёда аз 45 фоиз) тақсим кардан мумкин аст. Аз рӯи дараҷаи оксидшавии сурма ба сулфид, ки дар таркибаш на камтар аз 80 фоизи метали умумиро дар шакли Sb_2S_3 дорад; сулфид-оксидшуда (оксид-сулфид), ки 20-80% дорад ва оксид мешавад, ки дар таркиби металлҳо дар оксидҳо аз 80% зиёданд.

Кони Ҷиҷикрут асосан аз стибнит (Sb_2S_3) ва кинавар (HgS) иборат буда, дар таркибаш марказит (FeS_2), арсенопирит (FeAsS) ва маъданҳои ғайриметаллӣ низ мавҷуданд. Тақрибан 15% сурма дар шакли оксид мавҷуд аст. Дар таркиби маъданҳо миқдори зиёди металлҳои нодир ва асил, махсусан таллий, тилло ва нуқра мавҷуданд.

Технологияи ғанисозии маъдан дар ҶДММ ТА «КМ Анзоб» тавсиф шудааст. Қайд карда мешавад, ки коркарди консентратҳои сулфиди сурма бо усулҳои анъанавии пиро- ва гидрометаллургия сурат мегирад. Бояд қайд намуд, ки дар раванди сӯзиши оксидгардоние, ки ҳоло дар истеҳсоли металли сурма аз консентрат истифода бурда мешавад камбудиҳои зерин ба назар мерасад:

1. Барои аз шакли сулфидӣ ба шакли оксидӣ гузаштани консентрати коркардшаванда ҳарорати 1100-1200^{0}C сарфа мешавад;
2. Ба атмосфера миқдори зиёди гази SO_2 хориҷ мегардад;
3. Маҳсулоте, ки баъди раванди сӯзиши оксидгардонӣ ба даст оварда мешавад ба раванди гудозиши барқароркунӣ равона мегардид. Ин раванд низ дар ҳарорати 1100-1200^{0}C гузаронида мешавад. Ба сифати барқароркунанда карбон илова карда мешавад ва дар натиҷа миқдори зиёди гази CO ва CO_2 хориҷ мегардад, ки аз лиҳози экологӣ хеле зараррасон мебошад.

Маълумоти соҳавӣ оид ба раванди хлориронии дистилятсионӣ, хусусиятҳои усулҳои пиро ва гидрометаллургии коркарди маъданҳои сулфиди сурма, усули ҳалкунии хлоридҳо бо иштироки хлориди оҳан (III) оварда шудаанд.

Дар ***боби сеюм*** маълумоти назариявӣ ва натиҷаҳои тадқиқотии усулҳои фаъолсозии механикии минералҳо ва сӯзонидани хлорронии консентрати сулфидии сурмадор оварда шудаанд.

Ба таври механикӣ фаъолгардонии маъданҳо ва консентратҳо боиси қобилиятнокии ҳосилкунии компонентҳои асосии ашёи хом дар шароитҳои технологияи марҳилаи навбатии истеҳсолот - сӯзонидани хлорронӣ ва ҳалкунии маҳсулоти сӯхташуда дар шароити муътадил мегардад.

Натиҷаи фаъолгардонии механикӣ ин тарғйирёбии сатҳи хоси мавод ва қувваи дохилии заррачаҳои маводҳои коркардшаванда ба шумор меравад. Коркарди механикии мавод на танҳо ба “ камшавии андозаи зарра, ки ба хурдшавии мавод, балки ба вайроншавии алоқаи химиявӣ, ки онро ҳамчун воҳиди том нигоҳ медорад ва боз кардани руйпуш, заррачаҳои руйпӯшашон тоза, аз сохти атомӣ марказҳои бойи гуногуни ба гузариши реаксияи тайёр оварда мерасонад”.

Дар айни замон маълумотҳои муайяни эксперементалӣ дар бораи тадқиқоти фаъолгардонии механикии минералҳои гуногун гирд оварда шудаанд. Нишон дода шудааст, ки майдакунии консентратҳои сулфидии сурмадор алалхусус дар осиёби марказгурези планетарӣ дар реҷаи ба хурдашавӣ ва дар совиш ба зиёдшавии энергияи калоидии фаъоли рӯйпӯши хоси зарра оварда мерасонад.

Бо зиёдшавии намудҳои нуқсон дар сохтор косташавии алоқа дар панҷараи кристалӣ мушоҳида карда мешавад. Тарғйирёбӣ дар сохтор ва хосияти зарра, ки баъди фаъолгардонии механикии консентрат ба вуҷуд меояд дар ТРФ ва ИК-спектометрия муайян карда мешавад.

Таснифоти зерини фаъолшавии механикӣ пешниҳод шудааст: механикихимиявӣ - агар энергияи тавлидшуда ва ҷамъшуда дар фаъолкунанда ба таъсири мутақобилаи химиявӣ мусоидат намояд; фаъолсозии механикии қаблан агар энергия барои табдил додани берун аз

фаъолкунанда истифода шавад. Усули калориметрӣ бо роҳи чен кардани афзоиши ибтидоии ҳарорат дар барабани осиёб аз гармӣ изолятсияшуда пешниҳод карда мешавад. Бо баҳодиҳии энергияи фаъолкунандаи механикӣ муқаррар карда шуд, ки 90-95 фоизи энергия ба энергияи гармӣ табдил ёфта, боқимондааш барои табдил додани материали коркардшуда сарф мешавад.

Мо маълум кардем, ки ба таври механикӣ фаъолгардонии консентратҳои сулфидии ҶДММ ТА «КМ Анзоб» аз бисёр чиҳат фоиданок аст. Қобили зикр аст, ки консентрати сулфиди сурма бо роҳи ғанисозии флотатсия дар комбинати маъдантозакунӣ ба даст оварда мешавад. Барои истихроҷи сурма ва симоб, ксантогенати калий (150-170 г/т), селитра, сурб (160-180 г/т) ва равғани санавбар истифода мешаванд. Самаранокии истихроҷи маъданҳо ва металлургияи кӯҳӣ аз ҷудошавии ҷузъҳои алоҳидаи минералӣ ва таъсири сатҳи онҳо вобаста аст. Истеҳсоли консентратҳои флотасионӣ, ки андозаи зарраҳои даҳҳо микрон доранд, барои кори оптималии бисёр равандҳои гидрометаллургӣ номумкин аст.

Фаъолгардонии механикӣ як усули инноватсионист, ки дар он беҳбудии равандҳои гидрометаллургӣ тавассути омезиши майдони нави сатҳ ва ташаккули нуқсонҳои кристаллии маъданҳо ба даст оварда мешавад. Хусусан ҷанбаҳои экологии ин равандҳо ҷолибанд.

Дар адабиёт ҳисоби математикии назарияи миқдори зарурии энергияро коркард кардаанд, ки он бояд дар маводҳои коркардшуда ҳангоми ба таври механикӣ фаъолгардонӣ (ΔE_{Off}) барои муваффақона кушодани минералҳои сулфидии металҳои нодир дар асоси маълумотҳои таҳлили системавии сулфидӣ ва минералҳои оксидӣ барои устувории механикӣ бо ёрии ҳарорат ва зичии энергия коркард мешаванд. Усули баҳодиҳии қобилияти реаксия аз миқдори энергия ва ҳолати энергетикии панҷараи кристалии минералҳои сулфидии металлҳои вазнин ва нодир баъди фаъолгардони бо ёрии TPC муайян карда шуда аст, ки аз қонуниятҳои тағйирёбии ғунҷоиши энергия (ΔEa) вобаста мебошад.

Усулҳои интенсивии гуногуни таҷзияшавии минералҳои оксидӣ ва сулфидии металлҳои нодир коркард карда шудаанд. Муқаррар карда шудааст, ки баъди флотатсия сатҳи заррачаи консентрати сулфидӣ бо реагентҳои флотатсионӣ пӯшонда мешавад. Аз ҷумла, зарраҳои маъдани сулфиди сурма (антимонит) бо ксантогенат, нефти Т-80, трибутилфосфат, гидратҳо ва сулфур пӯшонда мешаванд. Дар натиҷа кушодани консентрат душвор шуда, самараи равандҳои минбаъда умуман паст мешавад. Гузаронидани фаъолсозии механикии пешакии консентрати сулфидии сурмадор барои баланд бардоштани гузариши реаксия бо роҳи ба қабати рӯйпӯши заррачаҳои консентрат зарба задан ва ҳосилшудани тарқиш дар марказҳои он оварда мерасонад.

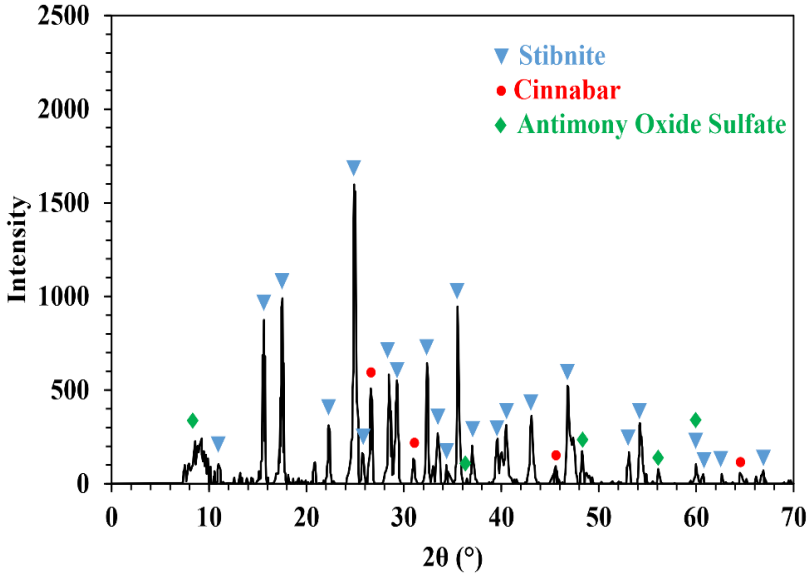
Тадқиқоти мо ба муайян кардани режимҳои оптималии фаъолгардонии пешакии механикии консентрати сурма (Sb_2S_3 ~ 49%) бахшида шудааст, ки онҳо пурратар кушода шудани консентрат ва ба маҳлул гузаштани пайвастагиҳои сурмаро таъмин мекунанд.

Хусусияти маводҳо ва усулҳои гузаронидани таҷриба

Фаъолгардонии зарраҳо дар осиёби планетарии марказгурези интиқолдиҳанда амалӣ мешавад. Фаъолгардонии заррачаҳо дар осиёби марказии амалкунандаи даврӣ, ки дар реҷаи зарбавӣ-пошдиҳанда бо суръатбахшии сентрифугаи саққоҳои диаметри ~5 мм (хӯлаи ВК-8) ~25 г кор мекард, гузаронида шуд. Фаъолсозии «хушк» (ордшавӣдар муҳити ҳавоӣ) дар таносуби саққоҳо ба консентрат бо вазни 1050: 50 г гузаронида шуд; фаъолсозии «тар» (ордкунӣ дар лойоба) дар таносуби саққоҳо: $m_{саққо}$:$m_{консентрат}$:$m_{об}$ =1000 : 50 : 50 г ва давомнокии 0,5 то 7 дақиқа гузаронида шудааст.

Таркиби консентрати сулфидии сурмадор

Дар ин кор консентрати сурмаи стандартии ТУ 3004 РТ 30530698.04.2004 ҶДММ ТА «КМ Анзоб» истифода шудааст. Намунаи консентрат барои таҳлил гирифта шуда, мувофиқи талаботи аз ҷониби умум қабулшуда омода карда шуд. Консентрати таҳлилшавандаи тамғаи КСуФ-3 намнокии 8,0 фоизро ташкил медиҳад. Таҳлили кимиёвии консентрат тавассути масс-спектрометрияи шарораи плазмаи индуктивӣ (ИСП-МС) бо истифода аз масс-спектрометри дуҷонибаи JMS-BM-2 (Ҷопон) барои таркиби металлҳои асосӣ (ваз.%) муайян карда шуд: Sb-48.12; Hg-0,58. Таркиби элементарӣ ва фазавии консентрат бо ёрии дифраксияи рентгенӣ муайян карда шуд: стибит Sb_2S_3 – 49,78; кинабар HgS - 30,74; сулфати оксиди сурма $Sb_6O_7(SO_4)_2$ – 19,47. Натичаҳои ТРФ (таҳлилӣ ренгенофазавӣ)-и консентрати сулфиди сурма дар расми 1 нишон дода шудаанд.



Расми 1. - Пиктограммаи консентрати сулфидии сурма пеш аз фаъолсозии механикӣ

Усули гузаронидани фаъолсозии механикии консентрати сулфидии сурмадор

Консентрати сулфидии сурмадори қаблан майдашуда то андозаи 0,074 мкм ба фаъолгардонии механикӣ барои зиёдшавии энергияи шиддати рӯйпуш дар натиҷаи бавуҷудоии микротарқишҳо, ки ба зиёдшавии қобилияти реаксионнии заррaҳо оварда мерасонад, дучор мешавад.

Фаъолгардонии механикии консентрати сурмадори сулфидӣ дар осиёи ЛАИР-015 иҷро шудааст.Таъсири механикӣ ба консентрат аз суръати чархзании осиё, лӯла, инчунин ҳаракати душвори троекторияи худи консентрат мегузарад. Дар зери шитоби марказгурез қуввaи вазни саққо ва консентрат дар даруни осиёб 35-45 маротиба энергияи механикиаш зиёд мешавад.

Бо мақсади ба даст овардани самараи фаъолгардонии механикӣ ва муайян кардани шарту шароити оптималии истихроҷи сурма аз консентрат силсилаи таҷрибаҳо дар сурати мунтазами чархзании осиёб гузаронида шуданд.

Таъсири омилҳои дигар дараҷаи пуршавии фазои дохилӣ (Z-ҳаҷм), осиёбҳо-фаъолкунанда, муносибати вазни саққоҳо ва консентрат ($М_С$: МК), давомнокии коркарди механикии консентрат омӯхта шуданд. Интихоби оптималии шароити равандҳои бо дараҷаи ҳосилкунии (α) сурма аз консентрати механикӣ фаъолкардашуда ба амал оварда шуд.

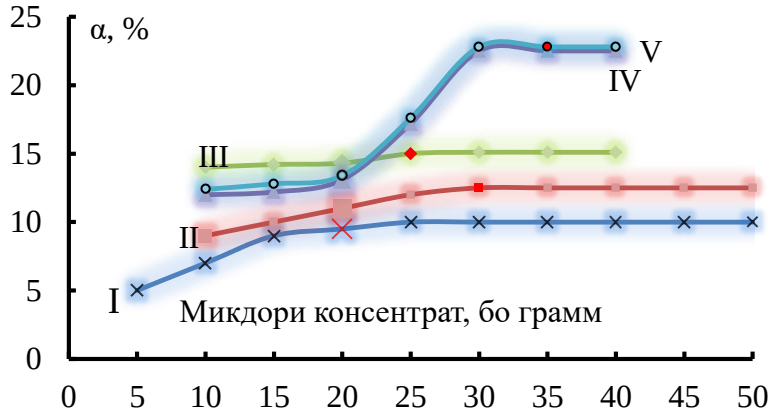
Шарти мусоиди фаъолкунии механикӣ инҳо иборатанд: нисбияти вазни саққо ба консентрат (5:1), дараҷаи пур кардани ҳаҷми лӯла бо саққо ($Z_К$) 0,023 ё 0,023. Вақти гузариши

раванд аз 0,5 то 7 дақиқа. Таҷрибаҳо нишон доданд, ки дар баробари якхела будани дигар шароитҳо дараҷаи пур кардани фазои осиёб (Z-ҳаҷм)- осиёби фаъолкунанда бо консентрат ва саққо ҳаҷми Z-80% ба шумор меравад.

Барои ба даст овардани дараҷаи максималии (α)-истихроҷи сурма силсилаи таҷрибаҳо гузаронида шуданд. Вобаста аз омилҳои зерин фаъолсозӣ намудем: нисбияти массаи консентрат ($М_к$) ба массаи саққо ($М_ш$), ифода гашта бо $М_к$:$М_с$, вақти коркард ($τ_а$, мин.).

Бо хотимаи раванди фаъолгардонии механикии консентрати сулфидии сурмадор ба элаки сурохиаш r = 0,074 мкм бор карда мешавад, аз элак гузаштагӣ консентрат дар маҳлули NaOH дар мудати 3 соат дар ҳарорати T=90°C ва нисбияти массаи консентрат ($М_к$) ба массаи маҳлул баробар ба $М_к$:$М_м$=1:6 мебошад ҳал карда шуд. Миқдори сурма дар маҳлул бо усули атомц-абсорбсионӣ муайян карда шудааст.

Дараҷаи истихроҷи сурма вобастагии (α) аз консентрат дар асоси натиҷаҳои таҳлили химиявии таркиби сурма дар маҳлул ҳисоб карда шуд. Вобастагӣ (α) аз миқдори консентрат (Мк) ва вақти фаъолшавии механикӣ (та, мин.) мураккаб аст (расми 2). Дар расм нишон дода шудааст, ки дар муддати кӯтоҳ (хатҳои I ва II) фаъолшавии механикии консентрат дар Мк = 20 г миқдори максималии ҳосилгардида α = (10-12)% ба даст меояд ва эҳтимол раванди истихроҷи сурма дар минтақаи диффузияи берунии зарраҳо ба амал меояд. Ҳангоми бештар аз се дақиқа (хатҳои IV ва V) ба таври механикӣ ба кор андохтани як миқдори консентрат якбора баланд шудани дараҷаи истихроҷи сурма мушоҳида мешавад (α = 22% ва аз ин ҳам зиёд), ки на танҳо дар минтақаи диффузияи беруна, балки инчунин дар минтақаи диффузияи дохилии заррачаҳо низ таъсири худро расонид ва ҳосилнокӣ зиёд мегардад .



Расми 2. - Вобастагии дараҷаи истихроҷи (α) сурма аз миқдори консентрат (Мк) дар вақти (та, дақ.) фаъолшавии механикӣ: I-0,5; II-1,5; III-2,5; IV- 3,5; V-4.5

Баъди ба охир расидани раванди фаъолгардонии механикӣ консентрати фаъолшудаи сулфиди сурма бо реагентҳои гуногуни хлордор раванди сӯзонидани хлорронӣ мегузарад.

Раванди сӯзонидани хлорронии консентрати сулфидии сурмаи қаблан фаъолгардидаи механикӣ бо хлориди натрий

Усули пирометаллургие, ки барои коркарди маъданҳои сулфидӣ дар қаламрави Ҷумҳурии Тоҷикистон истифода мешавад, ки аз нигоҳи самаранокӣ, экология ва сарфаи энергия тағйироти ҷиддиро талаб мекунад. Яке аз гаронтарин марҳилаҳои коркарди маъдан ҳангоми истихроҷи металлҳо ба ҳолати ҳалшаванда табдил додани онҳо мебошад. Маъдани сурма асосан дар шакли сулфидӣ мавҷуд мебошад. Аз ин рӯ, барои ба шакли

ҳалшаванда табдил додани онҳо як қатор реаксияҳои химиявӣ гузаронидан лозим аст. Дар ин самт раванди сӯзонидани хлорионӣ барои коркарди маъданҳои сулфидии сурмаи кони Ҷиҷикрут бо назардошти мавҷудияти захираи бузурги хлориди натрий ва манбаи нисбатан арзони нерӯи барқ дар дохили кишвар самаранок аст.

Дар усули пирометаллургии коркарди маъданҳо раванди сӯзонидани хлорионӣ ба кор бурда мешавад, ки имкон медиҳад раванд дар шароитҳои нисбатан оптималӣ гузаронда шавад ва ба баланд шудани ҳосили маҳсулоти ниҳоӣ оварда расонад. Олимон хусусиятҳои кинетикии равандро бо хлори калий сӯзонидани халкопирит омӯхтанд. Самаранокии сӯзонидани хлорронӣ бо қаблан фаъолгардида ба кор андохтани маъданҳои полиметаллӣ, ки ба маъданҳои табиии Ҷумҳурии Точикистон хос аст, якбора меафзояд.

Таҳлили термодинамикии раванди сӯзондани хлорронии консентрати сулфидии сурмаи фаъолгардидаи механикӣ бо хлориди натрий ва калсий

Ҷиҳати илман асоснок кардан ҳар як раванди технологии химиявӣ, таҳлили термодинамикии асосҳои химиявии реаксияҳои имконпазири системаи тадқиқотшавандаро гузарондан лозим аст. Чунин таҳлил ба мо имкон медиҳад, ки барои коркарди комплексии маъданҳои минералӣ равандҳои эҳтимолитаринро баҳо диҳем, шароити оптималии ба вуҷуд омадани онҳоро муайян кунем. Объектҳои тадқиқоти мо - консентрати сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрут мебошад, ки баҳодиҳии термодинамикӣ аҳамияти калон дорад.

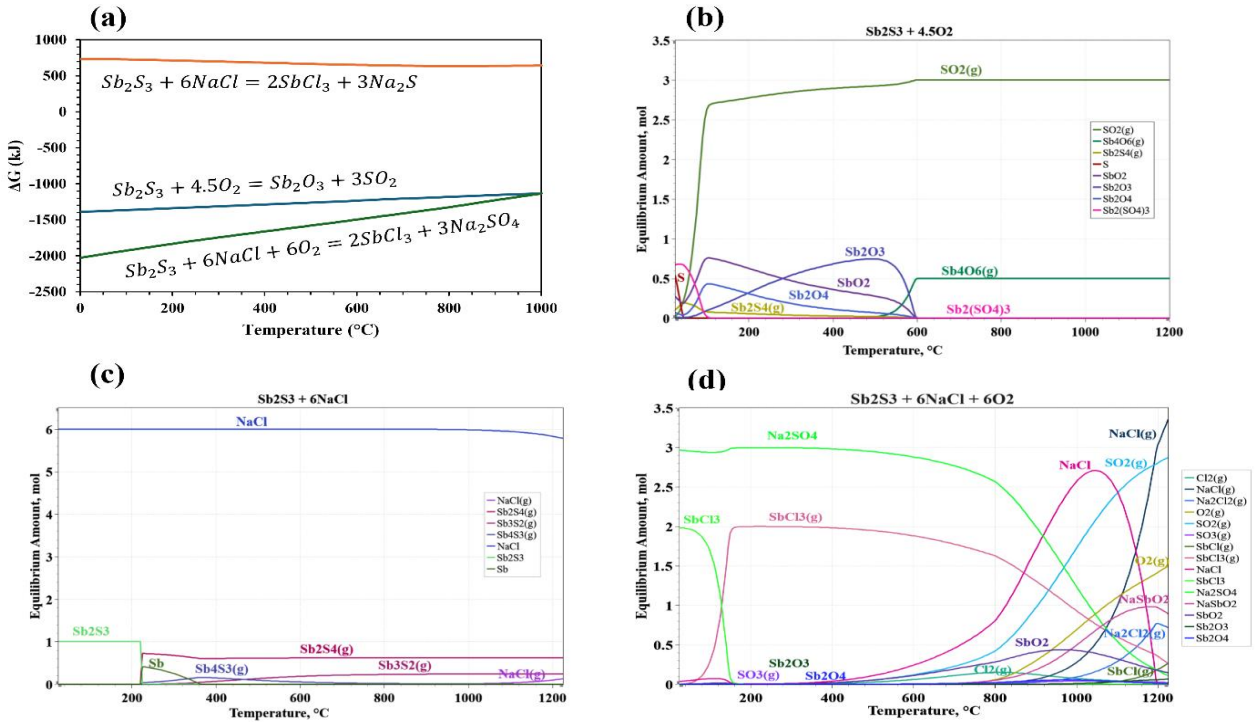
Дар адабиётҳои соҳавии илмӣ натиҷаҳои баҳодиҳии термодинамикии як қатор маъданҳои сулфиди металлҳои ранга оварда шудаанд. Имкониятҳои коркарди маъданҳои сулфиди металлҳои ранга бо роҳи сӯзонидани хлорронӣ бо хлориди натрий, додани ҳаво нишон дода шудаанд. Сулфидҳои металӣ ба хлоридҳо мубаддал мешаванд, ки онҳоро аз қисми дигари ҷинс ҷудо кардан мумкин аст. Дар ҳарорати 1100 К хлоридҳо дар шакли газӣ ҳастанд, ки ба осонӣ хориҷ мешаванд ва дар сатҳи сард конденсатсия мешаванд. Хлоридҳои конденсатшударо ҳал карда гирифтан мумкин аст, то аз дигар ғашҳо барқарор карда шаванд. Сулфур ба шакли Na_2SO_4 мегузарад ва аз ин рӯ партовҳои SO_2 ба ҳадди ақал кам карда мешавад.

Реаксияи асосии сӯзиши антимонитаро метавон ҳамчун муодилаи 3 (аз жадвали 1) навишт, ки дар он сулфиди сурма дар ҳузури оксиген то Sb_2O_3 оксид мешавад ва гази оксиди сулфурро ба вуҷуд меорад, ки барои пешгирӣ кардани партовҳои SO_2 ба атмосфера коркарди махсуси газро талаб мекунад. Роҳи имконпазири пешгирии партовҳои SO_2 ин табдил додани сулфур ба пайвастагиҳои сахт мебошад. Раванди хлорриронц дар металлургия барои ьосил намудани намаки хлориди металл маълум аст. Хлориди натрий ҳамчун пайвастагии арзон ва фаровон метавонад барои ин манбаи хлор хизмат кунад. Реаксияи хлоризатсияро дар ҳузури ҳаво гузаронидан мумкин аст, ки дар натиҷа ба сулфиди натрий ба вуҷуд меояд (муодилаи 1).

Дар расми 3(а) тағйирёбии энергияи озоди Гиббс вобаста ба ҳарорат барои реаксияҳои дар боло зикршуда нишон дода шудааст. Тавре ки дида мешавад, реаксияи хлоризатсия дар сурати набудани оксиген дар тамоми диапазони ҳарорат аз сабаби арзишҳои мусбати энергияи озоди Гиббс ғайриимкон аст. Аз тарафи дигар, реаксияи сӯзиши дуюми хлоризатсия (муодилаи 1) як реаксияи имконпазир аст, ки ҳатто интизор

меравад, ки беҳтар аз реаксияи сӯзиши (муодилаи 3), махсусан дар ҳарорати пасттар иҷро шавад (расми 3.а).

Таркиби мувозинати реаксияи Sb_2O_3 дар ҳузури 4,5 мол оксиген (муодилаи 3) дар ҳароратҳои гуногун дар асоси кам кардани энергияи озоди Гиббс барои шароити изотермикӣ, изобарӣ ва массаи собит ҳисоб карда шуд (расми 3.б). Тавре ки интизор мерафт, қисми зиёди сулфур то SO_2 оксид мешавад. Мувофики график кариб 90%-и сулфур якбора поёнтар аз 100°C оксид мешавад ва 10%-и боиимонда то 600°C оьиста-оьиста оксид мешавад. Пешгӯии термодинамикӣ пайдоиши се оксиди сурмаҳои имконпазири Sb_2O_4, SbO_2 ва Sb_2O_3-ро бо тамоюлҳои гуногун дар ин диапазони ҳарорат нишон медиҳад. Дар расми 3(б) нишон дода шудааст, ки ташаккули ин се оксид ҳангоми ба 600 °C боло рафтани ҳарорат коьиш мегардад ва баъд аз он ташаккули Sb_4O_6-и идоранашаванда, ки тақрибан аз 510 °C оғоз меёбад, ба амал меояд.



Расми 3.- Тағйирёбии энергияи озоди Гиббс ҳамчун функсияи ҳарорат барои реаксияи сӯзиш, реаксияи хлоркунӣ ва реаксияи сӯзонидани хлорирони дар ҳузури оксиген (а), таркиби мувозинати реаксияи сӯзонидани антимонит ҳамчун функсияи ҳарорат(b), таркиби мувозинати хлорбандии антимонит дар ҳузури NaCl вобаста ба ҳарорат (c), таркиби мувозинати ҳангоми сӯзонидани хлорирони антимонит дар ҳузури оксиген вобаста ба ҳароратро зоьир менамоянд (d)

Дар расми 3(в) таркиби мувозинати реаксияи имконпазир байни Sb_2S_3 ва 6 мол NaCl нишон дода шудааст. Чунон ки дида мешавад, антимонит дар тамоми диапазони харорат бо хлориди натрий ба реаксия намеравад. Мувофиқи график, бухоршавии назарраси NaCl тақрибан дар 1040 ° C оғоз меёбад, аммо реаксия бо антимонит ҳатто дар ҳолати газӣ мушоҳида намешавад, ки ба расми 3 (а) мувофиқ аст, ьисобҳои мувозинати термодинамикӣ устувории гармии антимонитро то 220 °C ва имконияти назариявии диссосиатсияи Sb_2S_3 ба металлӣ Sb, Sb_2S_4 ва Sb_4S_3 дар ҳолати набудани оксиген дар ҳудуди ҳарорати 220–360 °C

(расми 3.с) нишон медиҳанд. Бояд гуфт, ки ьамаи сулфидьои сурма, ки баъд аз диссосиасия ьосил мешаванд, дар ьолати газнок мавжуданд.

Дар расми 3 (г) таркиби мувозинати маҳсулоти реаксияи имконпазир байни Sb_2S_3, 6 мол NaCl ва 6 мол O_2 мувофиқи муодилаи 1 (аз жадвали 1) нишон дода шудааст. Тавре ки дида мешавад, реаксияи имконпазири байни ин моддаҳо ба пешгӯии муодилаи 1 бо ҳамон маҳсулот, тақрибан то 400°С мувофиқат мекунад. Аз расми 3 (г) нишон медиҳад, ки бухоршавии хлориди сурма тақрибан дар 50°С оғоз мешавад ва $SbCl_3$ дар фазаи газ дар ҳарорати аз 160°С боло пурра кам карда мешавад. Ҳангоми аз 400°С боло рафтани ҳарорат реаксия бо роҳи алтернативӣ ҳаракат мекунад, ки ин боиси кам шудани ҳосилшавии $SbCl_3$ ва Na_2SO_4 ва зиёдшавии ҳосилшавии дигар маҳсулот ба монанди SO_2, SbO_2 ва Cl_2 мегардад. Ҳамин тавр, аз ҷиҳати назариявӣ ба мақсад мувофиқ аст, ки ҳарорати реаксия ҳарчи бештар ба 400°С наздик шавад, то суръати баланди табдилёбӣ ба даст ояд, ки ин ҳам аз ҷиҳати термодинамикӣ ва ҳам аз нуқтаи назари кинетикӣ манфиат меорад (расми 3г).

Маводҳо ва усулҳои ҳисобкунӣ. Оид ба объектҳои рисолаи мазкур мо таҳлили термодинамикии раванди хлоркунонии сулфидҳои сурма бо хлоридҳои натрий ва калсий, инчунин дигар реаксияҳои ҳамроҳро, ки мувофиқи муодилаҳои дар ҷадвал оварда шудаанд, анҷом додем. Барои ҳисоб кардани хусусиятҳои термодинамикии равандҳо, арзишҳои стандартии ҷузъҳои дар реаксияҳо иштироккунанда истифода шуданд.

Маълумотномаҳои термодинамикии ба даст омадаи равандҳои асосӣ ҳангоми хлоркунонии консентрати сулфиди сурма бо хлориди натрий ва калсий дар ҷадвали 1 оварда шудаанд. Барои он ки таҳлили муқоисавии маълумотдиҳии термодинамикии равандҳо дода шавад, маълумотҳо ба як мол реактив аз нав ҳисоб карда шуданд.

Ҷадвали 1. – Маълумоти термодинамикии равандҳои сӯзонидани хлорронии консентрати сулфидии сурмадор (ΔH^0 и ΔG^0 дар кҶ/мол; ΔS^o ва Δc_p^o дар кҶ/молК)

№	Муодилаи раванд	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^o$,	$-\Delta c_p^o$	$-\Delta G^0$,
1	$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}=3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$	2300,7	1028,5	2,3	1994,7
2	$Sb_2S_{3(т)}+6NaCl_{(т)}+6O_{2(g)}=3Na_2SO_{4(т)}+2SbCl_{3(g)}$	2164,1	720,7	-	1949,6
3	$2Sb_2S_{3(т)} + 9O_{2(g)} = 2Sb_2O_{3(т)} + 6SO_{2(g)}$	1441,8	219,4	24,1	1376,4
4	$Sb_2S_{3(т)} + 5O_{2(g)} = Sb_2O_{4(т)} + 3SO_{2(g)}$	1640,7	335,8	35.9	1540,5
5	$2NaCl_{(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = Na_2SO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$	133,9	112,4	4,1	100,4
6	$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(т)} + 3O_{2(g)}$	55,2	134,4	43,4	15,15
7	$2Sb_2O_{3(т)} + 6Cl_{2(g)} = 4SbCl_{3(г)} + 3O_{2(g)}$	-81,2	-173,4	-	-29,5
8	$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}=3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(т)}$	2523,9	1050,7	3,5	2211,0
9	$Sb_2S_{3(т)}+3CaCl_{2(т)}+6O_{2(g)}=3CaSO_{4(т)}+2SbCl_{3(г)}$	2387,5	742,6	-	2166,2
10	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$	2563,3	1111,8	-	2232,0

	$6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$				
11	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$ $6SbCl_{5(т)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2540,8	1060,5	-	2224,8
12	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$ $6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(т)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2517,3	1010,8	-	2262,1
13	$6Sb_2S_{3(т)}+18CaCl_{2(т)}+39O_{2(g)}=18CaSO_{4(т)}+$ $6SbCl_{5(г)}+2SbCl_{3(г)}+2Sb_2O_{3(т)}$	2494,5	926,2	-	2211,5
14	$CaCl_{2(т)} + SO_{2(g)} + O_{2(g)} = CaSO_{4(т)} + Cl_{2(g)}$	342,3	232,2	8,6	273,1

Таҳлили қаблан баҳодиҳии термодинамикии реаксияҳое, ки ҳангоми хлоркунонии консентрати сурма ба амал меоянд, нишон медиҳад: эҳтимолияти баланди термодинамикӣ ва экзотермикии равандҳои баррасишаванда ба истиснои раванди № 7, ки эндотермик аст; бартарияти омили энталпия ҳамчун қувваи пешбарандаи раванд қариб дар тамоми диапазони ҳарорати тадқиқшуда мушоҳида мешавад; қиматҳои пасти энергияи Гиббс равандҳои 6 ва 7 аз сабаби таъсири муқоисашавандаи омилҳои энталпия ва энтропия дар рафти равандҳо дар шароити стандартӣ; таҳлили муқоисавии маълумотҳои термодинамикии реаксияҳои агентҳои хлоркунанда нишон медиҳад, ки нисбат ба хлориди натрий самаранокии хлориди калсий хубтар мебошад.

Муайян кардани маҳсулоти мутақобилаи консентрати фаъолгардидаи механикии сулфиди сурма бо хлориди натрий

Омодасозии шихта. Ашёи хоми қаблан майдашуда хлориди натрийро (дараҷаи химиявӣ, ГОСТ 4233-77) аз элаки 0,0025 микрон мегузаронем. Дар зарфи махсус бо асбоби омехтакунак ьажми муайяни консентрати механиконидашудаи сулфиди сурма ва хлориди натрийро 2,5 дақиқа омехта мекунем. Омехтаи ҳосилшуда барои сӯзонидан фиристода мешавад. Хлоркунонии шихта дар ду режим гузаронда мешавад: — дар қураи муфелӣ бе додани ҳаво таъмин карда шуд; — режими сӯзонидани оксидгардонии хлоронӣ дар қураи трубавӣ бо додани ҳаво таъмин карда мешавад.

Хлоронии шихта бе додани ҳаво ба таври зерин ба амал бароварда мешавад. Омехтаи консентрати сулфиди сурма бо хлориди натрий, ки дар косачаи сафолӣ баробар ҷойгир карда шудааст, дар қураи муфелӣ (СНОЛ) **ПЛ 5/12,5**, гузошта мешавад. Имконияти кории қура то ҳарорати 1400 ^oC мебошад.

Барои муайян кардани таркиби оптималии шихта ва шартҳои раванди хлоркунонӣ як қатор таҷрибаҳо гузаронда шуданд. Таҷрибаҳо дар шароити зерин гузаронида шуданд:

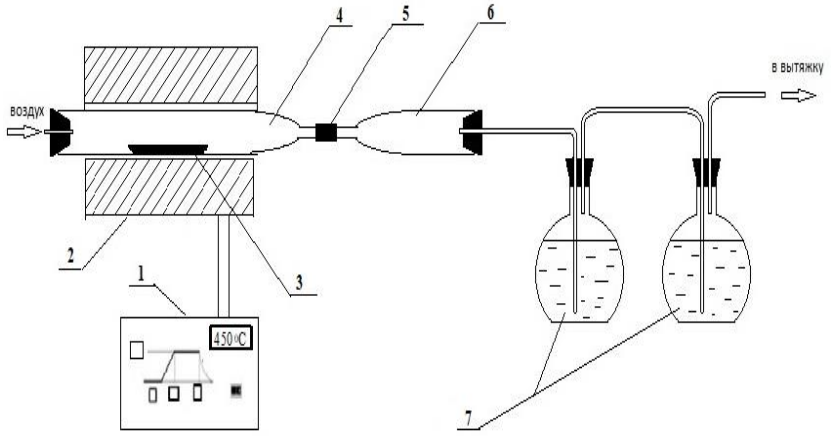
- дар ҳарорати гуногуни сӯзонидани намуна дар ҳудуди $T=300\div700^oC$ (бо афзоиши $\Delta T=50^oC$) ва таносуби доимии массаи консентрат ($м_1$, г) ва хлориди натрий ($м_2$, г), баробар ба $m_1/m_2=4/1$ ва вақти доимӣ ($\tau=120$ дақ.);
- дар ҳарорати якхела ($T = 450\ ^\circ C$) ва таносуби доимии ҷузъҳои омехта ($м_1/м_2 = 4/1$), аммо бо вақтҳои гуногуни нигоҳдорӣ барои сӯзонидани хлоронии намуна (τ, дар дақиқаҳо) аз 30 то 210 дақиқа, бо афзоиши $\Delta\tau = 30$ дақиқа.;
- дар таносуби гуногуни ҷузъҳои омехта ($м_1/м_2$) ва ҳарорати доимӣ ($T=450°C$) ва вақти нигоҳдории доимӣ ($\tau=120$ дақ.).

Таркиби фазавии маҳсулоти конденсатшудаи сӯзонидани хлорронии консентрат тавассути таҳлили фазавии рентгенӣ (Дрон-3,0 Cu-анод; Ni-филтр) муқаррар карда шудааст ва асосан аз $SbCl_3$-49,55% ва Sb_2O_4-25% вазни масса иборат аст ва маҳсулоти ҳосилшуда ба осонӣ коркард карда мешавад ва аз ҷиҳати технологӣ фоиданок мебошад. Нуқтаи оптималии сӯзонидани хлориронии консентрати сулфидии сурмадор муайян карда шуд: T = 450^0C, t = 120 дақиқа ва 25% NaCl дар омехта. Дар ин шароит консентрати сулфидии сурма аз шакли сулфидӣ ба шакли хлориди ва қисман ба шакли оксидӣ мубаддал гардид.

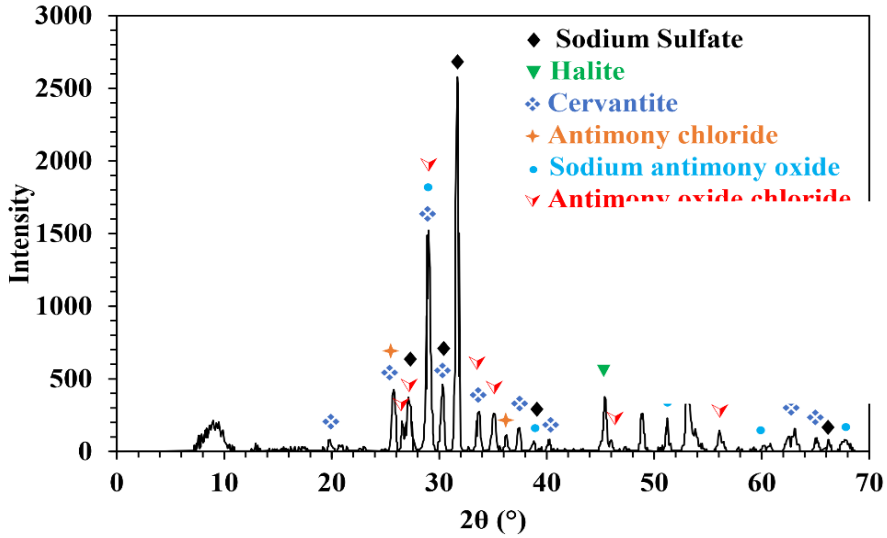
Барои муайян кардани асосҳои химиявии равандҳое, ки дар фазаи гази системаи оксиди-хлоронӣ ба амал меоянд, таҷҳизотҳои зерине, ки дар расми 3 нишон дода шудааст васл карда шудааст. Раванди сӯзонидан дар қураи Nabertherm RT 50-250/11/B410 гузаронида шуд бо додани ҳаво. Раванди кории қура то ҳарорати 1100 °C -ро ташкил медиҳад, қураро ҳам ба шакли уфуқӣ ва ҳам ба шакли амудӣ ҷойгир карда мешавад.

Консентрат дар шароити оптималӣ, дар режими бе таъминоти ҳаво сӯзонида шуд. Ҳангоми расидан ба шароити муайян, ҳаво ба система бо суръати муайян ба 1 л/соат дода мешавад. Пайвастагиҳои сурма дар шакли сублиматсия мушоҳида мешавад, ки дар қисми сарди найчаи конденсатор ҷойгир мешаванд. Конденсат, ки дар шакли кристаллҳои тиллоӣ ба вуҷуд меояд, ҳангоми хунук шудан ранги сабзи тира мешавад. Маҳсулоти сӯзиши газ ба миқдори кам (SO_2 ва ғайра) дар абсорберҳо гирифта мешаванд.

Мувофиқи натиҷаҳои ТРФ, маҳсулоти асосие, ки ҳам ба шакли сахт ва сублиматсия дар сатҳи сарди конденсатор ҷойгир карда мешаванд, пайвастагиҳои сурма дар шакли хлорид ($SbCl_3$-49,55% вазн), оксид (сервантит Sb_2O_4-25%), окохлоридҳо (Sb_3O_4Cl), омехтаи оксидҳои сурма (Sb_2O_4, $NaSb_5O_{13}$) ва Na_2SO_4 мебошанд. Кристаллҳои конденсати ранги зард ҳосилшуда ҳангоми хунук шудан сабзи тира мешаванд. (Расми -3).



Расми 3. - Нақшаи васлкунии таҷҳизот барои гузаронидани тадқикоти сӯзонидани оксидкунандаи хлордор: 1 – қисми идоракунии қура; 2-қураи қубурии гардишкунанда; 3-лоточак бо шихта; 4- реактор барои сӯзонидан, 5- дастгоҳи пайвастшавӣ; 6-камераи ҷамъоварии барои чанг (конденсатор); 7-абсорбер



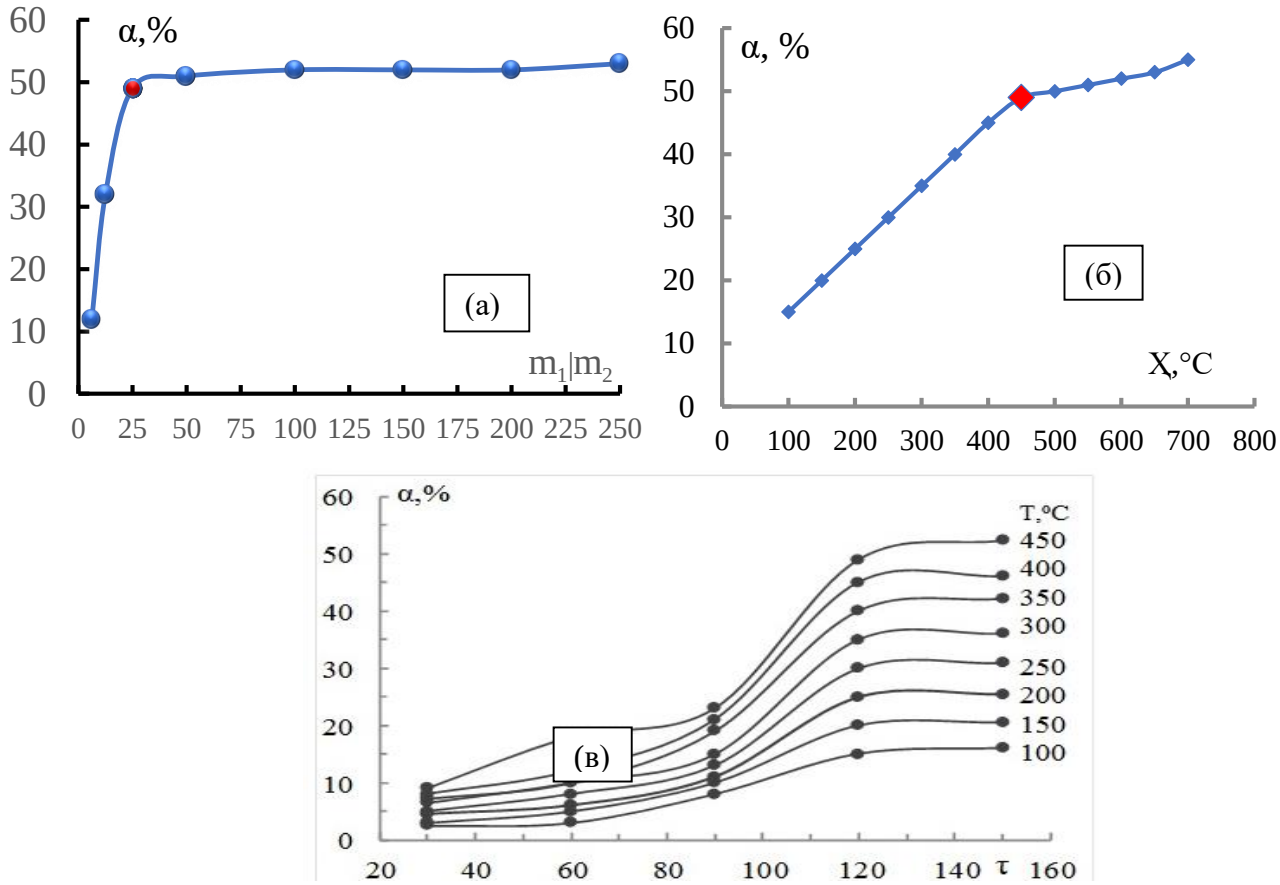
Расми 4. - Пиктограммаи консентрати сулфиди сурмаи сӯхташуда бо хлориди натрий.

Таъсири омилҳои асосӣ омӯхта шуд: ҳарорат, вақти раванди сӯзиш ва таносуби массаи реагенти хлориди натрий ба массаи консентрат ба суръати раванди сӯзонидани хлоридии оксидгардонии қаблан механикӣ фаъолгардонидаи консентрати сулфидии сурма бо хлориди натрий. Тадқиқи таъсири омилҳои ҷудогонаи болозикр ҳангоми доимӣ будан дар раванди хлоронии сӯзиш дар дараҷаи ҳосилкунии пайвастагиҳои сурма бо шарикии ҳаво ба роҳ монда шуд. Дар ҷадвали 2 натиҷаҳои тадқиқоти вобастагии дараҷаи пайдоиш ва истихроҷи пайвастагиҳои сурма ба таркиби шихта ҳангоми хлоркунонии консентрати сурма оварда шудааст.

Ҷадвали 2. – Вобастагии дараҷаи истихроҷи хлориди сурма (α, %) аз ҳарорат бо таркиби шихтаи доимӣ ($m_1=m_2=4/1$) ва вақти доимӣ (t =120 мин.)

№	X,^{0}C	α, %	№	X,^{0}C	α, %	№	X,^{0}C	α, %	№	X,^{0}C	α, %
1	100	14,9	4	250	29,4	7	400	44,9	7	550	50,9
2	150	20,1	5	300	33,7	8	**450**	**49,5**	8	600	51,0
3	200	25,4	6	350	35,1	9	500	50,0	9	650	52,1

Вобастагии ҳосилнокии хлориди сурма (α, %) аз таркиби шихта (а), ҳарорат (б) ва вақти сӯзиш (в) дар расми 5 нишон дода шудааст.



Расми 5. – Графики вобастагии ҳосилнокии SbCl3 аз таркиби шихта (а), ҳарорат (б) ва вақти сӯзиш (в)

Вобастагии ҳосилшавии хлориди сурма (α, %) дар вақти сӯзишӣ консентрат (расми 5) нишон медиҳад, ки таркиби оптималии шихта таносуби m_1/m_2= ¼ (расми 5 (а)); вобастагӣ аз ҳарорати раванд нишон медиҳад, ки то ҳарорати 450°С ҳосилшавии хлориди сурма (α = 49%) тез мешавад ва дар ҳарорати баландтар суст мешавад (расми 5(б)). Мумкин аст, ки дар 450°С раванди сӯзонидани консентрат ва оксидшавии пайвастагиҳои сулфур оғоз гардад; вобаста ба вақти сӯзиши шихта (расми 5 (в)) дида мешавад, ки вобастагӣ аз се давра – ибтидоӣ, асосӣ ва ниҳоӣ иборат аст. Давраи аввал (то 90 дақиқаи вақти нигоҳ доштан ҳангоми сӯзиши шихта) бо андаке зиёд шудани истихроҷи хлориди сурма дар ҳудуди Δα= 10% мушоҳида мешавад. Давраи асосӣ бо ҳосили назарраси маҳсулот (Δα = 30%) дар давоми 90-120 дақиқа ба даст оварда мешавад. Қайд кардан мумкин аст, ки дар баробари баланд шудани ҳарорати сӯзиш давраи ибтидоии раванд васеъ шуда, давраи асосӣ хеле зиёд мешавад, инчунин афзоиши ҳосилнокии маҳсулоти асосӣ - хлориди сурма меафзояд.

Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки шартҳои оптималии раванди сӯзиши консентратӣ ба таври механикӣ фаъолшудаи сулфиди сурма бо хлориди натрий, ки барои ба даст овардани дараҷаи максималии истихрочи сурма имконият медиҳанд инҳо мебошанд: таркиби омехта ($m_{консентрат}/m_{NaCl}$=4/1), ҳарорати максималӣ 450 ° С ва дар муддати 120 дақиқа.

Таҳлили ренгенофазавии маҳсулоти сӯхташуда - сӯхта (маҳсулоти сахт) ва конденсат, таҳлили химиявии моддаҳои газие, ки дар шароити оптималӣ ба даст оварда шудаанд, имкон дод, ки баланси моддии раванди сӯзонидани консентрат тартиб дода шавад. Натиҷаи

таҷрибаҳо оид ба муайян кардани таркиби сурма ва сулфур дар маҳсулоти сӯхташуда дар ҷадвали 3 оварда шудаанд. Барои ҳисоб кардани баланси моддӣ намунаи беҳтарини ҳамаи намунаҳои омӯхташуда гирифта шудааст.

Ҷадвали 3. – Миқдори сурма аз рӯи пайвастагиҳо (ваз. %) дар сӯхта (маҳсулоти сахт) (а) ва фазаи газ (б)

Sb_2O_4	$SbCl_3$	$Sb_4O_5Cl_2$	$Na_2Sb_4O_7$	Миқдори умумии сурма		Баъд аз сӯзиш
20,54(а)	26,31(а)	4,0(а)	8,3(а)	59,16 (а)	40,85 (б)	100
Миқдори пайвастагии сурма (в) ва сулфур (г) дар маҳсулоти сӯзиши оксидгардонӣ-хлоронӣ						
Дар сӯхта(маҳсулоти сахт) (в)				Дар конденсат(в)		сулфур дар сӯхта (маҳсулоти сахт),% аз асл
20,54	26,31	4,0	8,3	40,25		0,6

Раванди хлорронии сӯзонидани ба таври механикӣ фаъолгардонидашудаи консентрати сулфидии сурма бо хлориди калсий

Тадқиқотҳои сершумор нишон доданд, ки раванди коркарди минерал ва маъданҳо инчунин ҳосил кардани як қатор металлҳо - сурма, молибден, мис ва никелро бо усули хлоронӣ бо хлориди натрий ва калий гузарондан мумкин аст. Нишон дода шудааст, ки раванди хлорронӣ дар ҳарорати нисбатан пасти T=450-500^{0}C бо гузаштани пайвастагиҳои сулфур ба шаклҳои оксид ва хлорид ба амал меояд.

Мо барои дарёфти шароитҳои оптималии коркарди консентратҳои сулфиди сурма дар конҳои Ҷиҷикрут-и ҶДММ ТА «КМ «Анзоб» бо усули сӯзонидани хлоронӣ бо хлориди калсий (дараҷаи кимиёвии ГОСТ 4234-77) як қатор тадқиқотҳо анҷом додем.

Таҳқиқот бо аналогия бо хлориди натрий гузаронида шуд. Массаи умумии шихта 6г бо роҳи омехта кардани микдори муайяни консентрат ва хлориди калсий дар таносуби додашуда ҳосил мешавад. Таъсири се омили асосӣ: ҳарорат, вақт ва таркиби шихта (таносуби массаи консентрат ва реагент) чунин омӯхта шуд:

а) - дар ҳарорати гуногуни сӯзонидани намуна дар ҳудуди T=250÷600^{o}C (бо афзоишӣ ΔT=50^{o}C). Таносуби массаи консентрат (m_1, г) ба массаи хлориди калсий ($м_2$, г), баробар ба m_1/m_2= 4/2 ва вақти нигоҳдории шихта, баробар ба τ=120 дақиқа.) бетағйир мемонад;

б) - бо тағйир додани мӯҳлати нигоҳдории сӯзиши намуна (аз 30 то 240 дақиқа, бо афзоиши Δτ=30 дақиқа) ва ҳарорати доимӣ (T=450°C) ва таносуби доимии таркиби шихта (m_1/m_2=4/2);

в) - дар таносуби гуногуни таркиби шихта (m_1/m_2) ва ҳарорати доимӣ (T=450°C) ва вақти нигоҳдорӣ (τ=120 дақ.).

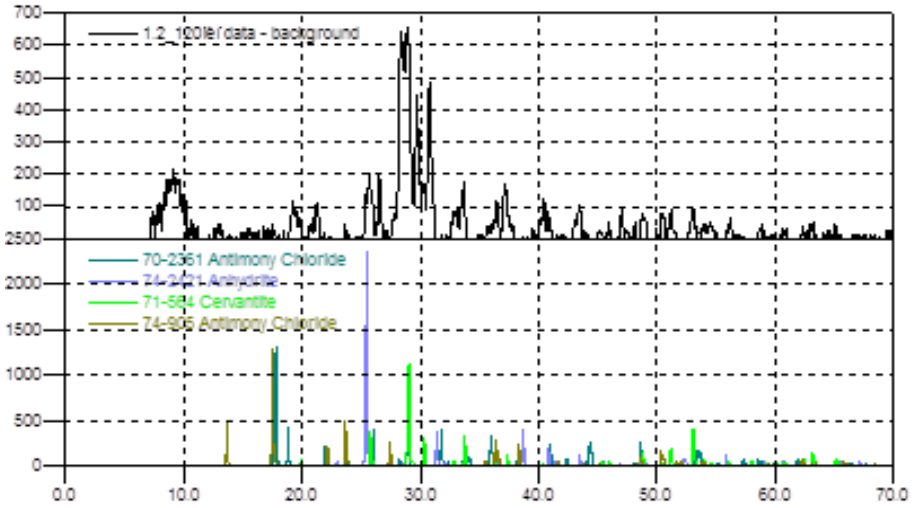
Шароити раванди хлоронии консентрати сулфидии сурмаи қаблан фаъолгардонии механикӣ бо хлориди калсий дар ҷадвали 4 оварда шудааст.

Ҷадвали 4. – Шароитҳо барои сӯзонидани хлоридии консентрати сулфидии: m_1-массаи консентрат, m_2-массаи хлориди калсий (вазнаш бо грамм)

(а)	(б)	(в)

№	m_1+m_2	t,мин	T,^{0}C	№	m_1+m_2	t,мин	T,^{0}C	№	m_1+m_2	t, мин	T,^{0}C
1.1	4 +2	120	200	2.1	4 +2	30	450	3.1	4+0,25	120	450
1.2	4 +2	120	250	2.2	4 +2	60	450	3.2	4 +0,5	120	450
1.3	4 +2	120	300	2.3	4 +2	90	450	3.3	4 + 1	120	450
1.4	4 +2	120	350	**2.4**	**4 +2**	**120**	**450**	3.4	4 +1,5	120	450
1.5	4 +2	120	400	2.5	4 +2	150	450	**3.5**	**4 +2**	**120**	**450**
1.6	**4 +2**	**120**	**450**	2.6	4 +2	180	450	3.6	4 +4	120	450
1.7	4 +2	120	500	2.7	4 +2	210	450	3.7	4 + 6	120	450
1.8	4 +2	120	550	2.8	4 +2	240	450	3.8	4 +8	120	450
1.9	4 +2	120	600								
1.10	4 +2	120	650								

Таркиби маҳсулоти сӯзонидани хлоридии консентрати сулфиди сурма бо хлориди калсий баъди ҳар як силсилаи таҷрибаҳо ба воситаи ТРФ муайян карда шуд. Натиҷаҳои таҳлил нишон дод, ки маҳсулоти асосии сӯзонидани хлорронӣ бо хлориди калсий ин хлоридҳо дар шакли $SbCl_3$, $SbCl_5$, оксиди сурма Sb_2O_4 ва $CaSO_4$ мебошанд. Хлориди сурма $SbCl_5$ аз рӯи муодилаҳои (3.9) - (3.12) ташкил карда мешавад (Ҷадвали 1).

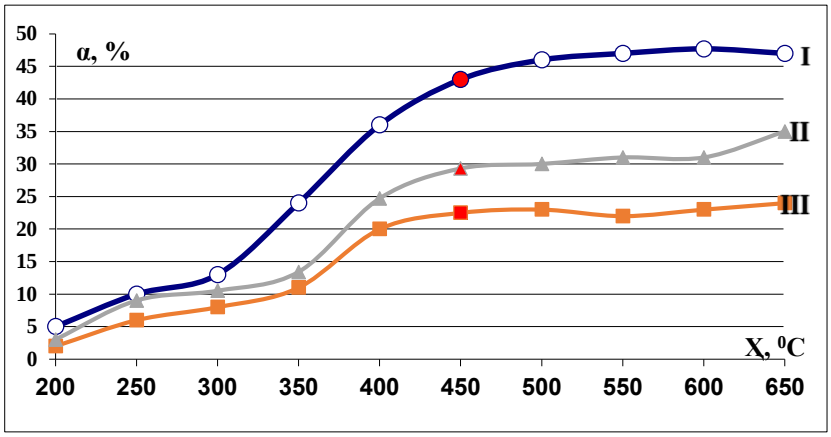


Расми 6. - Пиктограмма пас аз сӯзонидани хлорронии консентрат бо хлориди калсий

Натиҷаи тадқиқотҳои раванд вобаста ба ҳарорат (ҷадвали 5) имкон дод, ки графики тағйироти дараҷаи истихроҷи хлоридҳои $SbCl_3$, $SbCl_5$ ва оксиди сурма (Sb_2O_4) муқаррар карда шавад (Расми 7). Вақте ки ҳарорат аз 200 то 300^{0}C баланд мешавад, равандҳои ҳосилшавӣ ва андаке ҷудо шудани пайвастагиҳои сурма оғоз меёбанд. Дар ҳарорати 300-450^{0}C якбора зиёд шудани ҳосилшавии пайвастагиҳои сурма мушоҳида мешавад, ки он дар ҳарорати баландтар суст мешавад.

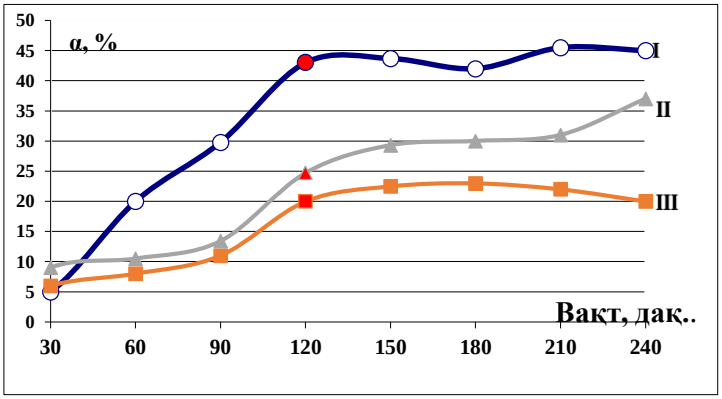
Ҷадвали 5. – Вобастагии дараҷаи (α, %) ҳосилшавии $SbCl_3$, $SbCl_5$ ва Sb_2O_4 аз ҳарорат бо таркиби доимии шихта ва вақт

№.	**T,^{0}C**	α, $SbCl_3$	α, Sb_2O_4	α, $SbCl_5$	№.	**T,^{0}C**	α, $SbCl_3$	α, Sb_2O_4	α, $SbCl_5$
1	200	5,2	3,0	2,1	6	**450**	**43,2**	**28,3**	**22,5**
2	250	10,1	8,9	6,0	7	500	45,9	30,1	23,1
3	300	13,0	10,5	8,1	8	550	46,8	31,1	22,0
4.	350	24,2	13,4	11,0	9	600	47,7	31,0	23,0
5	400	37,9	24,7	20,1	10	650	47,0	34,9	23,9



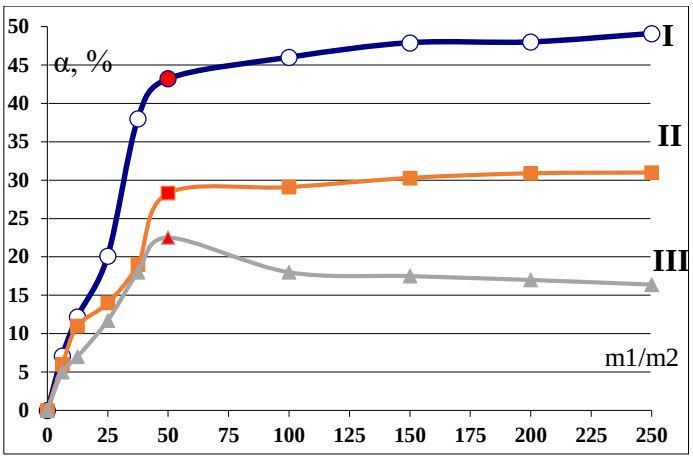
Расми 7. – Графики вобастагии ҳосилшавии I-SbCl3; II- Sb2O4; III-SbCl5 аз ҳарорат бо таркиби доимии шихта ва вақт

Графики вобастагии ҳосилшавии пайвастагиҳои сурма α (%) нисбат ба вақти сӯхтани шихта (расми 8) нишон медиҳад, ки раванди аз консентрати фаъолгардида истихроҷ кардани сурма ба намуди $SbCl_5$ ва Sb_2O_4 аз се давра – ибтидоӣ, асосӣ ва ниҳоӣ иборат аст. Давраи аввала, ки 90 дақиқаи вақти нигоҳ доштан ва сӯзишӣ шихтаро дар бар мегирад, дар доираи α = (10-12)% каме зиёд шудани истихроҷи пайвастагиҳои сурма ҳамроҳ мешавад. Давраи асосӣ бо ҳосили назарраси маҳсулот ҳамроҳ карда мешавад α = (20-25)% дар давоми 90-120 дақиқа ба даст оварда мешавад. Раванди истихроҷи сурма дар шакли $SbCl_3$ аз ду давра - асосӣ ва ниҳоӣ иборат аст. Давраи ибтидоӣ метавонад дар давоми 30 дақиқаи аввал сурат гирад. Баробари зиёд шудани муҳлати нигоҳ доштани сӯзиши раванд ҳосил кардани пайвастагиҳои сурма суст мешавад.



Расми 8. - Графики ҳосилшавии пайвастагиҳо: I- SbCl3; II- Sb2O4; III- SbCl5 аз вақти сӯзонидани консентрат дар як ҳарорати нигоҳдорӣ ва таркиби доимии шихта

Графики вобастагии ҳосилшавии пайвастагиҳои сурма (α, %) аз таркиби шихта дар шароити ҳарорати доимӣ (T=450°C) ва мӯҳлати нигоҳдории шихта (t=120 дақиқа) (расми - 9).) нишон медиҳад, ки оптималтарин таркиби шихта m_1/m_2=2/1 аст, ки дар он m_1- массаи консентрат, m_2- массаи хлориди калсий мебошад.



Расми 9. - Графики ҳосилшавии пайвастагиьои: I- SbCl3; II- Sb2O4; III- SbCl5; оид ба таркиби шихта (m1/m2) дар ҳарорати доимӣ ва вақти доимии нигоҳдорӣ барои сӯзониданӣ консентрат

Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки шароити оптималии сӯзонидани консентрати сулфидии сурмаи қаблан механикӣ фаъолкардашуда бо хлориди калсий, ки барои ба даст овардани дараҷаи максималии истихроҷи сурма имкон медиҳад, ин: таркиби шихта (m_1/m_2=2/1, дар ин ҷо m_1-массаи консентрата, m_2-массаи хлориди калсия аст) бояд то 450°C дар давоми 120 дақиқа нигоҳ дошта шавад.

Ҳангоми коркарди гидрометаллургии маҳсулоти сӯзонидани хлоридии консентрати сулфидии сурма пайвастагиҳои хлориди сурма, ки қисми асосии маҳсулотро ташкил медиҳанд, дар об хеле хуб ҳал мешаванд. Пайвастҳои оксиди сурма, ки камтар аз 30% -ро ташкил медиҳанд дар маҳлулҳои кислотаи сулфат ба осонӣ ҳал мешаванд.

Дар **боби чорум** натиҷаҳои ҳалкунии маҳсулоти баъди раванди сӯзиш ҳосилшуда бо кислотаи сулфат ва раванди электролизӣ маҳлули сулфати сурма (III) оварда шудааст.

Усули гидрометаллургии бозкоркарди сӯхтаи сурма барои ҳал кардани сурма ва ба маҳлул гузаштани пайвастагиҳои он қабул карда мешавад. Бо ин максад маҳсулоти сахти баъди раванди сӯзиши хлорронӣ ҳосилшударо дар ҳалкунандаҳои гуногун чудогона дар кислотаҳо то охир ҳосилкунии оксидшавии пайвастагии сурма ҳал карда мешавад.

Солҳои охир дар Ҷумҳурии мардумии Чин ва Федератсияи Россия оид ба ҳалнамоии сулфидҳои сурма бо маҳлули хлориди оҳан (III) тадқиқоти гуногун гузаронда шудааст. Исбот шудааст, ки ҳангоми хлоронӣ кардани маъданҳои сурмадор оксохлоридҳои сурма ба вуҷуд меоянд, ки дар оби хунук ҳал намешаванд ва ҳангоми ҳалнамоӣ дар кек боқӣ мемонанд, вале ҳангоми бо як ҳарорати муайян гарм кардан ба маҳлул дохил мешаванд. Муқаррар карда шудааст, ки хлориди сурма (III) дар маҳлулхои кислотаҳои сулфат ва хлорид нағз ҳал мешавад.

Усули гидрометаллургии коркарди маҳсулоти сӯхташудаи сурмадор

Барои муайян кардани шароити оптималии усули гидрометаллургии коркарди маҳсулоти сӯхташудаи сурмадор як катор таҷрибаҳо қаблан гузаронда шуданд. Таҷрибаҳои пешакӣ дар ҳарорати гуногун дар давоми 120 дақиқа гузаронда шуданд. Ба сифати ҳалкунанда маҳлулҳои кислотаи сулфати H_2SO_4 (ГОСТ 2184-2013) ва кислотаи хлорид (ГОСТ 2184-2013) истифода шуданд. Миқдори кислотаҳо (H_2SO_4 ва HCl) дар маҳлулҳо мувофиқи маълумоти адабиёт интихоб шуда, 180 г/л-ро ташкил дод.

Ҳангоми омехта кардани маҳсулоти сӯхташуда бо кислота оксиди сурма ва қисман оксидҳои дигар металлҳо пурра ҳал мешаванд ба ионҳо тақсим мешаванд ва ба маҳлул дохил мешаванд. Силитсий, ки дар таркиби пайвастагӣ мавҷуд аст, пурра дар кек боқӣ мемонад.

Бо миқдори зиёди маҳлули кислота ва омехта намудани маҳсулоти сӯхташуда бо маҳлул, реаксияи зуд бо ҳалшавии фраксияҳои майда ба амал меояд. Ҳалшавии фраксияҳои калон ҳангоми гарм кардани маҳлул ба амал меояд. Безараргардонии маҳлули кислота аз сабаби зиёд будани сӯхташудаи хлориди сурма ба амал меояд. Вақте ки консентрати сӯхташуда бо хлориди натрий гудохта мешавад, лойобаи кислотаи дорои фазаи сахт ба вуҷуд меояд. Барои тоза кардани маҳлул лойоба ба фазаҳои моеъ ва сахт ҷудо карда мешавад. Ҷудокунии лойоба бо ду усул сурат мегирад: ғафскунӣ ва филтратсия

Вақте ки лойоба ғафс мешавад, равандҳои мураккаби физикӣ ва химиявӣ ба амал меоянд, аз берун онҳо дар таҳшиншавии заррачаҳои сахт дар муҳити моеъ зоҳир мешаванд. Ба суръати раванди ғафсшавӣ ва таҳшиншавӣ омилҳои зиёд таъсир мерасонанд, ки муҳимтарини онҳо pH, миқдори гидроксидҳои металлҳои вазнин ва силитсий дар маҳлул, вазни хоси маҳлул ва ҳарорат мебошанд.

Раванди ҳалкунии маҳсулоти сӯхташуда дар реакторе, ки дар термостати ултратермостати UTU2/82 гудохта шудааст, гузаронида шуд. Омехта бо истифода аз миксери болоии диски Экрос ПЭ8100 гузаронида шуд.

Миксер бо блоки идоракунӣ бо тахометри рақамӣ муҷаҳҳаз аст, ки суръати гардиши додашударо ҳангоми тағйирёбии часпакии муҳити омехта таъмин менамояд. Пас аз расидан ба ҳарорати 80 °С, маҳсулоти сӯхташудаи майдашуда ба реактори пур аз ҳалкунанда рехта мешавад. Аз ҳамин лаҳза вақти ҳалшавӣ ба ҳисоб гирифта шуд. Суръати гардиши миксер муътадил нигоҳ дошта шуда, 400—450 чархзаниро ташкил дод. Баъди ба охир расидани ҳалкунии маҳсулоти сӯхташуда дар давоми 120 дақиқа таҳлили химиявӣ ва ТРФ нишон дод, ки ҳамагӣ 25 фоизи сурма дар шакли оксидҳо, боқимондааш пурра дар маҳлул дар шакли хлоридҳо мебошад. Кеки ҳосилшуда дар маҳлули обии кислотаи хлорид (ГОСТ 3118-77, дараҷаи химиявӣ) ва дар оби софшуда бо омехтаи доимӣ бо омехтакунакӣ магнитӣ ва гармкунӣ гудохта шуд.

Аз маълумотҳои таҷрибавии пешниҳодшуда (чадвали 6) чунин бармеояд, ки қариб ҳамаи сурмаро бо роҳи ҳалкунӣ бо кислотаҳо гирифтан мумкин аст. Аз нуқтаи назари амалӣ (бо мақсади сарфа намудани реактивҳои химиявӣ) ҷолиби диққат аст, ки зиёда аз 65 фоизи сурма бо об ҳал мегардад.

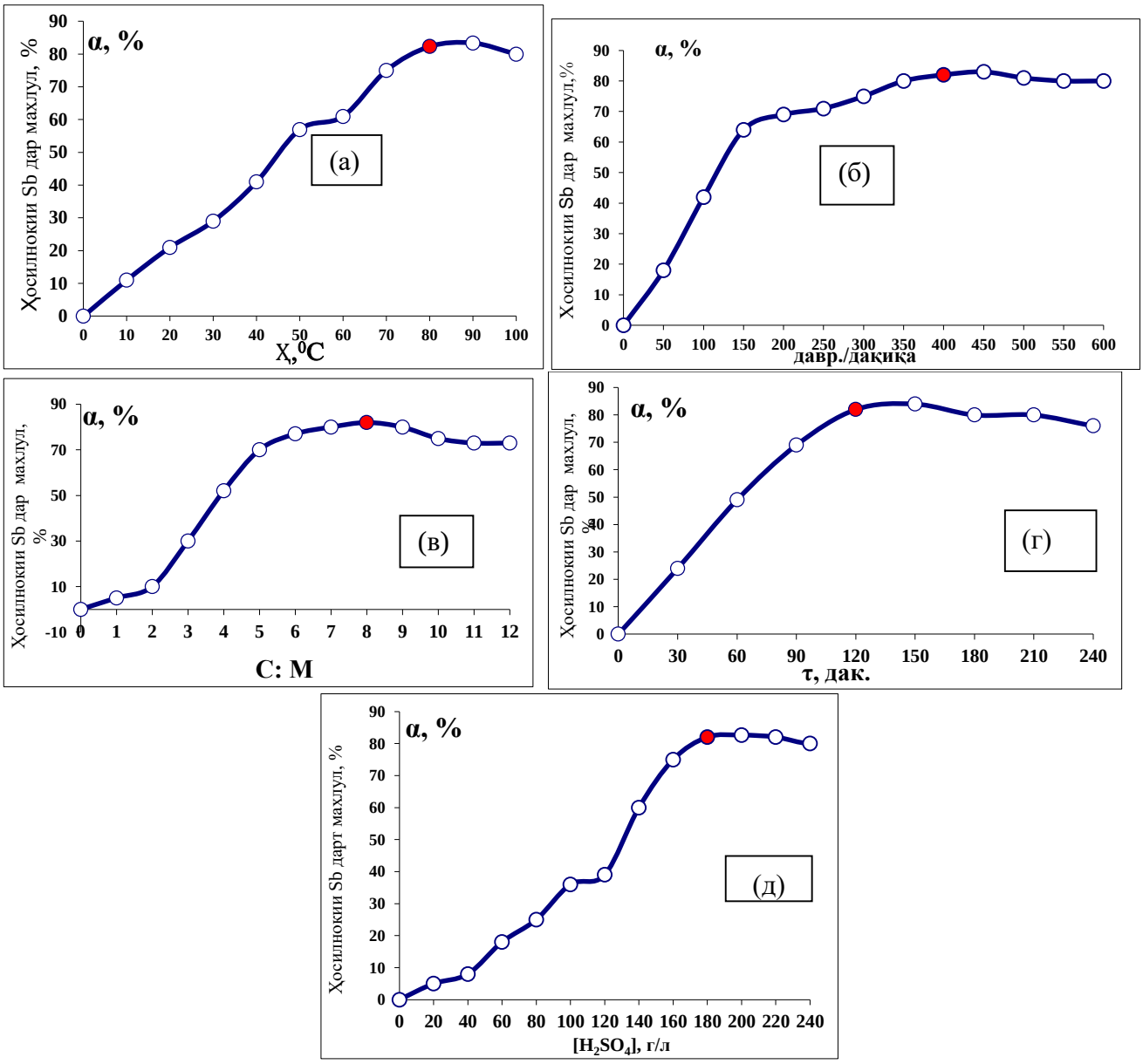
Ҷадвали 6. – Натиҷаҳои раванди ҳалкунӣ бо реактивҳои гуногун (вақт - 2 соат, ҳарорат – 80^0С, С: М = 1:8, таркиби электролит 180 г кислота дар 1 литр электролит

Ҳалнамой	Ҳосилшавии Sb аз маҳсулоти сӯхташуда, %	Баромади кек, %	Миқдори Sb дар кек, %	Ҳосилшавии Sb, %
Об	59,1%	5,1	51	69
HCl	59,1%	4,7	12,5	75

H_2SO_4	59,1%	2,4	2,1	85

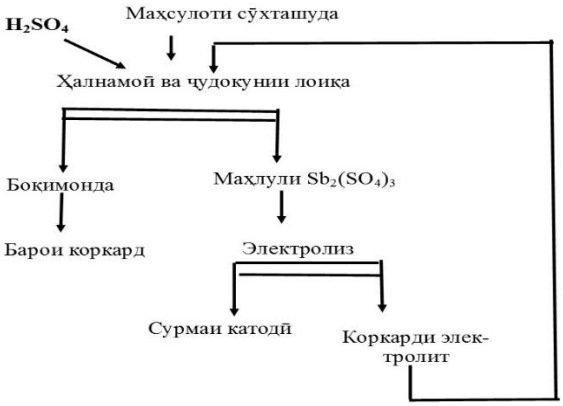
Дар таҳқиқоти минбаъда маҳлули обии кислотаи сулфат ҳамчун ҳалкунанда истифода шудааст. Ҳангоми татбиқи раванд панҷ омили асосӣ ба назар гирифта шуданд: ҳарорат (^{0}C), суръати гардиши омехтакунак (V, гардиш/дақиқа), таносуби массаи сахт ва моеъ (С: М), вақт (дақиқа) ва таркиби электролит. Дар расми 10 (а, б, в, г, д) графикҳои вобастагии дараҷаи истихроҷ ва ба маҳлул гузаштани сурма аз омили алоҳида (бо дигарҳо бетағйир мемонанд) оварда шудаанд.

Натиҷаҳои бадастомадаро ҷамъбаст намуда, метавон гуфт, ки шартҳои оптималии истихроҷ ва ба маҳлул гузаштани сурма (α= 82%) инҳоянд: ҳарорати гармкунии маҳлул 80^{0}C, суръати гардиши омехтакунак 400 чархзанӣ, таносуби сахт ба моеъ 1:8, вакт τ= 120 дақиқа, кислота 180 г/л.



Расми 10. - Графикҳои дараҷаи истихроҷи сурма (α) аз маҳсулоти сӯхташуда аз рӯи ҳарорат (а), суръати гардиши омехтакунак (б) ва таносуби реагенти сахт ба моеъ (С: М) (с), вақти омехтакунӣ (г) ва консентратсияи кислота (г))

Дар таҷрибаҳои гузарондашуда нақшаи асосии технологии усули гидрометаллургии коркарди концентрати сӯхташудаи сурмаро тартиб додем, ки он дар расми 11 нишон дода шудааст.

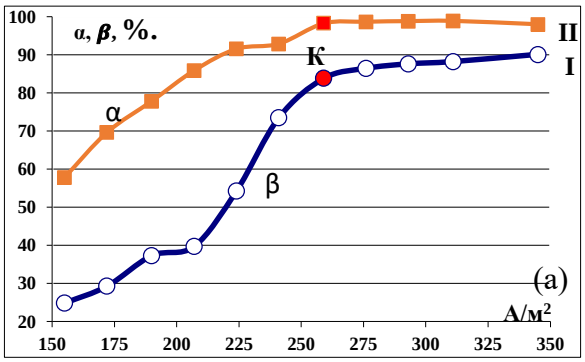


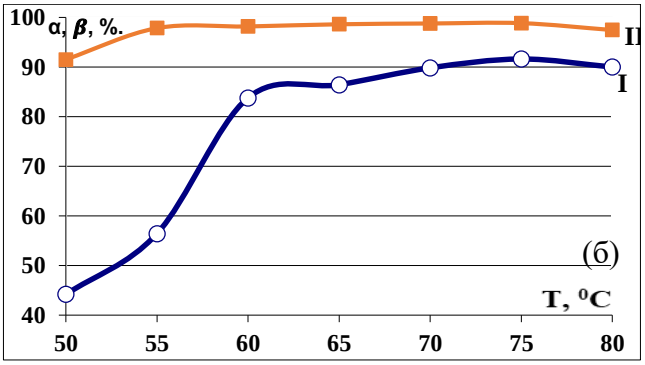
Расми 11. – Нақшаи технологии усули гидрометаллургии коркарди маҳсулоти сӯхташудаи сурмадор

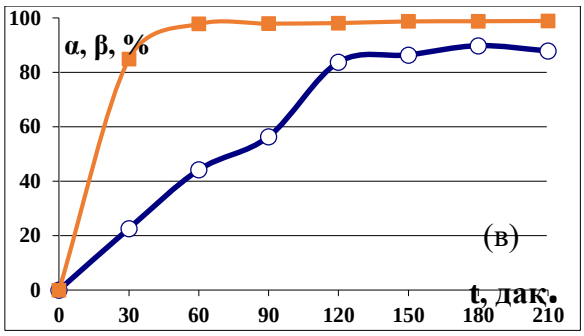
Хусусиятҳои технологияи электролизи сурма аз сулфати сурма

Дар ин зерфасл натиҷахои тадқиқоти раванд аз маҳлули сулфати сурма ба даст овардани сурма ҳангоми электролиз оварда шудаанд, ки дар он консентратсияи ибтидоии сурма дар маҳлул 83,2 фоизро ташкил дод. Таҷҳизоти лабораторияи электролизӣ EZ-10 (6/600), ки дар он таҳқиқоти таҷрибавӣ гузаронида шуданд. Параметрҳои оптималии электрикӣ, вақт ва ҳарорати электролиз муайян карда шуданд, ки ба режими самарабахши ҳосил кардани сурма чӣ аз рӯи параметрҳои ҷараён ва чӣ аз ҷиҳати дигар параметрҳо мувофиқанд. Баҳодиҳии самараи иқтисодӣ дар асоси истеъмоли нерӯи барқ дода мешавад.

Консентратсияи ибтидоии электролитҳо ҳангоми электролиз доимӣ нигоҳ дошта мешуд - ρ = 180 г/л, дар ҳоле ки ҳарорат аз 55 то 75 ^{0}C буд. Графикҳои вобастагии ҳосили истихроҷи сурма аз рӯи масса (α) ва тозагии металл (β) ба зичии ҷараёни катод (а), ҳарорат (б), вақти электролиз (в) дар (расми 12 (а), (б), (в)) нишон дода шудаанд.



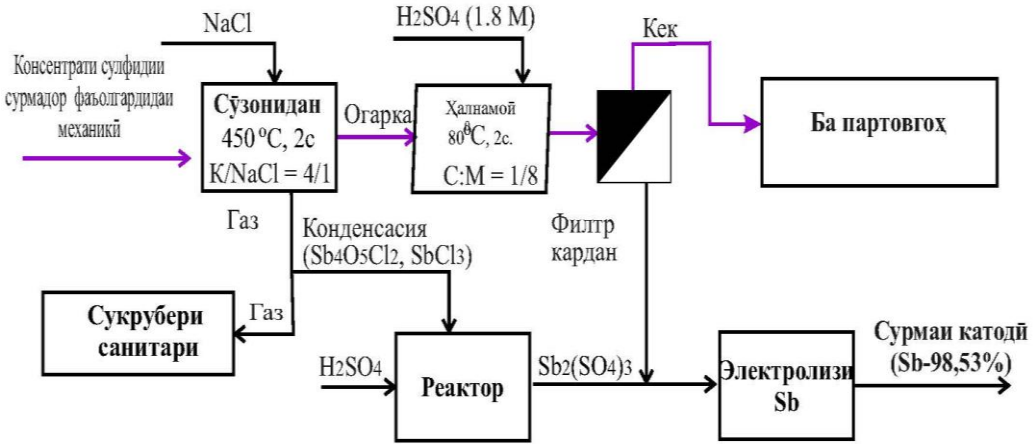


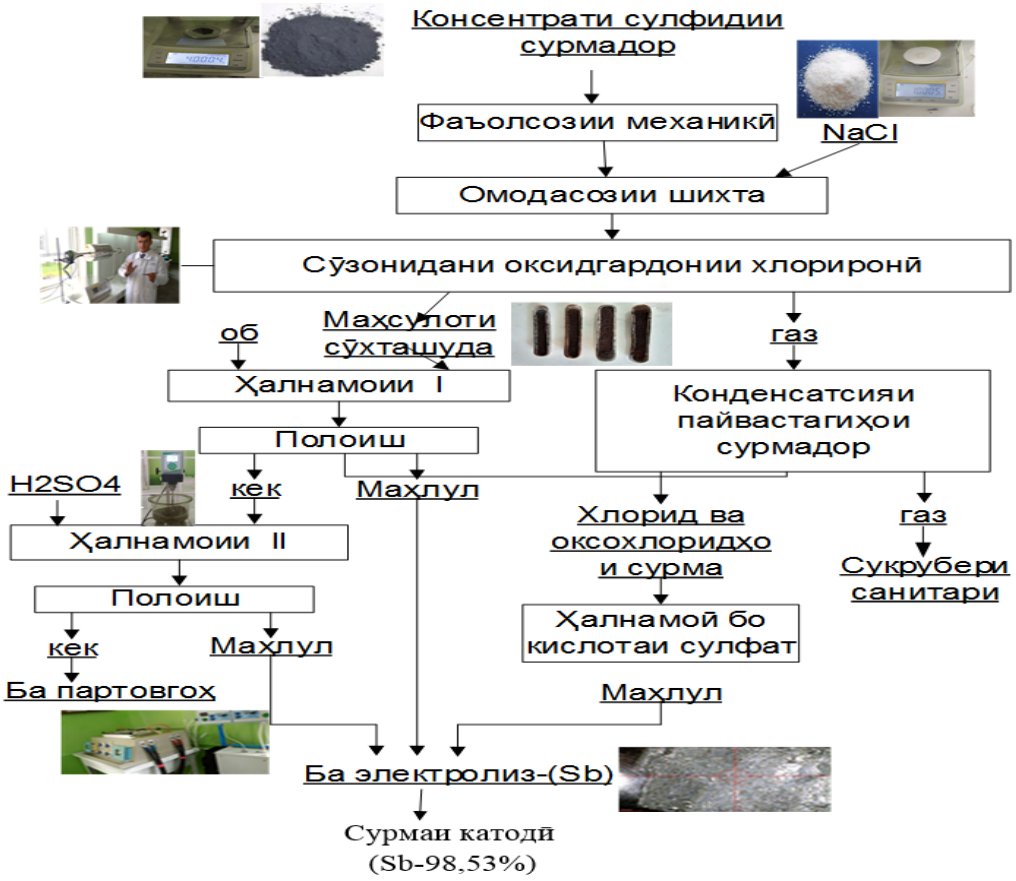


Расми 12. - Таъсири зичии ҷараёни катод (а), ҳарорат (б) ва вақти электролиз (в) ба хосилнокии сурма: аз рӯи масса — «α» ва аз рӯи тозагии «β»

Вобастагии ҳосили сурма аз зичии ҷараёни катодӣ дар минтақае, ки зичии ҷараёнаш аз 224 то 259 А/м^2 мебошад хеле қавӣ аст, ки ин ба афзоиши ҳосилнокӣ аз 54,3% то 83,79% рост меояд. Нуқтаи (К) муҳим буда, режими оптималии электролизро бо параметрҳои мувофиқи оптималии баромад аз рӯи масса - α_o = 83,79% ва аз ҷиҳати тозагӣ - β = 98,2% муайян мекунад, ки ба зичии ҷорӣ $J_к$ = 259 А/м^2 мувофиқ аст ва тозагии нишондиҳанда амалан бетағйир боқӣ мемонад. Ҳарорати электролит ба ҳосили маҳсулоти катодӣ, аз ҷумла ба ҳосили сурма, агар электролиз дар зичии оптималии ҷараёни катод гузаронида шавад, таъсири махсус намерасонад. Таъсири он ба тозагии ҳосили сурма дар ҳарорати аз 60^{0}С боло низ чандон назаррас нест. Ҳосилнокии оптималии сурма 83,70% дар давоми t=120 дақиқа ба даст меояд.

Дар асоси тадқиқотҳои ба даст овардашуда нақшаи асосии технологии коркарди консентрати сулфидии сурма тартиб дода шудааст, ки он дар расми 13 оварда шудааст.





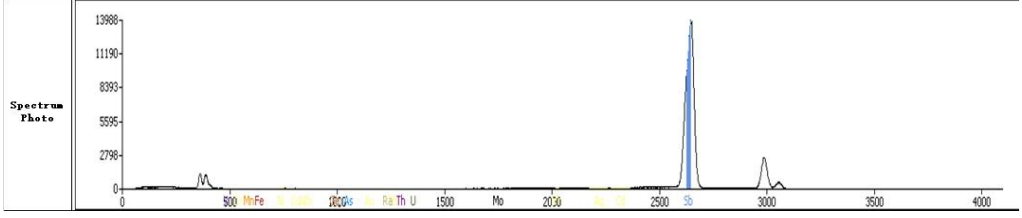
Расми 13. – Нақшаи технологӣ

Натиҷаҳои таҳлили спектралии сурма, ки дар параметрҳои оптималии электролиз ба даст омад, дар ҷадвали 7 оварда шудаанд. Аз ҷадвали 7 маълум мешавад, ки таркиби қабати катодӣ 98,53% сурма дорад, ки ба тамғаи Су2 (98,8%) мувофиқи ГОСТ 1089 - 73 наздик аст, боқимонда аз ғашҳо иборат аст: ванадий (0,81%), манганин (0,29 %) ва дигар ҷузъҳои консентратсияи камтар аз 0,1%.

Ҷадвали 7. – Натиҷаҳои таҳлили спектралии сурмаи ба даст овардашуда

Test Report

SampleName	Анализ катодной сурьмы, полученной в результате процесса электролиза												
TestTime(s)	50(s)												
TestDate	1/20/2023 11:24:00 AM						Karat:		0.0				
Element	Antimony	Vandium	Manganese	Silver	Molybdenum	Uranium	Gold	Mercury	Thorium	Rhodium	Radium	Lead	Nickel
Content	98.53(%)	0.81(%)	0.29(%)	0.10(%)	0.10(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.03(%)	0.02(%)	0.02(%)	0.01(%)	0.00(%)
	Copper	Zinc	Cadmium	Chromium	Tungsten	Iron	Germanium	Arsenic					
	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)	0.00(%)					



Хулосаҳо

1. Муқаррар карда шудааст, ки ҳангоми қаблан фаъолсозии механикӣ қобилияти кушодашавии консентратҳои сулфидии сурма беҳтар мегардад ва дар шароити муайяни

оптималӣ нисбат ба консентрати коркарднашуда дараҷаи истихроҷи сурма ду баробар зиёд мешавад.

2. Шароитҳои оптималии сӯзонидани оксидгардонии хлориронии консентрати ба таври механикӣ фаъолшудаи сулфиди сурма бо хлоридҳои натрий ва калсий муайян карда шудаанд, ки дар муқоиса бо усули анъанавӣ ба дараҷаи баланди коркарди ашёи хом дар ҳарорати пасти сӯзонидан (Т=450°С) ва усули анъанавии оксидшавии консентратҳо (Т=1100-1200°С) имкон медиҳанд Натиҷаҳои ба ҳам мувофиқ омадани таҷрибаҳо ва ҳисобҳои термодинамикӣ нишон медиҳанд, ки самараи бештари раванди хлориронии консентрат бо хлориди калсий нисбат ба хлориди натрий зиёдтар мебошад.
3. Шароити оптималии раванди ҳалнамоии маҳсулоти сӯхташудаи консентрати сулфидии сурма бо кислотаи сулфат муайян карда шудаанд. Шароити муфидтарини истихроҷ ва ба маҳлул интиқол додани сурма (α = 82%) дар шароити зерин ба даст оварда мешавад: ҳарорати гармкунии маҳлул 80^0С, суръати гардиши омехтакунак 400 чархзанӣ. /дақ, таносуби сахт ба моеъ 1:8, вақт τ=120 дақиқа, кислота 180 г/л.
4. Нақшаи технологии раванди фаъолсозии механикӣ, хлорронии консентрати сулфидии сурмадори қаблан фаъолгардида бо хлориди натрий ва калсий, раванди ҳалнамоии маҳсулоти сӯхташуда бо кислотаи сулфат ва раванди электролизи сурма аз маҳлули сулфати сурма пешниҳод карда шудаанд.
5. Муайян карда шуд, ки шароити оптималии раванди электролиз аз маҳлули сулфати сурма ($Sb_2(SO_4)_3$) ки 83,2 фоиз сурма дорад инҳо мебошанд: зичии ҷараёни катод - $J_{ко}$ = 259 А/м^2; ҳосили сурма аз рӯи вазн - α= 83,7%; ҳосили сурма аз рӯи дараҷаи тозагӣ - β= 98,2%; ҳарорати маҳлул аз 50 то 75°С давомнокии раванд (t=120 дақ)

Пас аз коркарди мо тозагии сурма 98,53 фоизро ташкил медиҳад. Ин аз рӯи ГОСТ 1089-73 ба тамғаи Су2 наздик аст (Sb-98,8%).

Тавсияҳо барои истифодаи амалии натиҷаҳо

Усулҳои коркарди фаъолсозии механикӣ, сӯзонидани хлориронии консентрати пешакӣ фаъолгардида, ҳалнамоии маҳсулоти сӯхташуда бо кислотаи сулфат ва электролизӣ онҳо барои коркарди комплексии дигар маъданҳои бисёркомпоненти Тоҷикистон истифода бурда мешаванд.

Натиҷаҳои диссертатсия дар ҶДММ «ТА» «КМ Анзоб», корхонаи воҳиди давлатии «Фулузоти нодири Тоҷикистон» (дорои санади татбиқ) мавриди истифода қарор гирифта, барои Вазорати саноат ва технологияҳои нави Ҷумҳурии Тоҷикистон бахшҳои он, муассисаҳои лоиҳакашӣ ва муассисаҳои илмии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон муфид мебошад.

Натиҷаҳои ба даст овардашударо дар донишгоҳҳои техникӣ ва факултетҳои технологи ҳангоми тайёр кардани мутахассисон оид ба профилҳои металлургӣ, химия, химияю технологӣ ва энергетикц истифода бурдан мумкин аст.

Се нахустпатент доир ба ихтирооти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудаст.

РӮЙХАТИ НАШРҲО ДАР МАВЗУИ ДИССЕРТАТСИЯ

Мақолаҳо, ки дар маҷаллаҳои илмии тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашршуда:

[1-М] Кадиров, А.А. Особенности способов получения сурьмы. / А.А. Кодиров, **Х.Ш. Рахимов**, Ш.И. Мирзоев, Б.Бадалов // Теоретический и научно – практический журнал «Кишоварз» (Земледелец) Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур. 2020. №3 (88). – С. 167-172.

[2-М] Кадиров, А.А. Механическая активация сульфидно-сурьмяных концентратов. / А.А. Кодиров, **Х.Ш. Рахимов**, А.Б.Бадалов // Докл. НАНТ. 2021. №7-8.- С. 460-465.

[3-М] **Рахимов, Х.Ш.** Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидных концентратов сурьмы хлоридом натрия. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кодиров, А.Б. Бадалов // Докл. НАНТ. 2021. №9-10. - С. 583-587.

[4-М] **Рахимов, Х.Ш.** Оптимальные условия процесса хлорирующего обжига механоактивированных сульфидносурьмяных концентратов хлоридом натрия. / Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2022. 1(57). – С.49-55.

[5-М] **Рахимов, Х.Ш.** Термодинамические характеристики процесса обжига механоактивированного сульфидно-сурьмяного концентрата с хлоридом натрия. / Х.Ш.Рахимов, С.Б.Мирзажанова, Б.А. Бадалов // Композиционные материалы Научно-технический и производственный журнал. 2023. № 1. - С 61-65.

[6-М] **Рахимов, Х.Ш.** Эффективная технология переработки сульфидно-сурьмяного концентрата хлорирующим обжигом. / Х.Ш. Рахимов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов, З.А. Разыков // Горный вестник Узбекистана. 2023. № 1. -С.49-51.

[7-М] **Рахимов, Х.Ш.** Переработка золотосодержащего сурьмяно-сульфидного механоактивированного концентрата. / Х.Ш. Рахимов, Б.Б. Эшов, А.А. Кадиров А.Б. Бадалов. // Известия высших учебных заведений. Горный журнал- г. Екатеринбург. 2023. № 2. -С.43-51.

[8-М] **Рахимов, Х.Ш.** Перспективы производства сурьмы из Таджикистана. / Х.Ш. Рахимов, Бахтиёр М.Н, А.А. Кадиров А.Б. Бадалов. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление -г. Москва. 2023. № 3. -С.77-80.

[9-М] **Рахимов, Х.Ш.** Обоснованность эффективности гидрометаллургической переработки сурьма содержащих огарков. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, З.А. Разыков // Горный вестник Узбекистана. 2023. № 2. -С.55-57.

[10-М] **Рахимов, Х.Ш.** Разработка технологических процессов производства металлической сурьмы из сульфидного сурьмянного концентрата. / Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2023. 2(62). – С.72-80.

[11-М] **Rakhimov, Kh.Sh.** Mechanical Activation of Antimony Sulfide Concentrates Combined with Pyrometallurgical Chlorination. / Rakhimov H. Sh, Anderson C.G*, Badalov A.B, Eshov B.B and Kadirov A.A (2023) J Miner Sci Materials 4: 107135.

Мақолаҳое, ки дар конфронсҳоиилмии ҷумҳуриявӣ ва байналмиллалӣ нашр гардидаанд:

[12-М] Кадиров, А.А. Моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем лантаниды - сурьма. / А.А. Кадиров, **Х.Ш. Рахимов**, А.Б. Бадалов, Тсюан Тсзингжи // ГНУ «Центр исследований инновационных технологий» при НАНТ-Душанбе. 2020. - С.50

[13-М] **Рахимов, Х.Ш.** Анализ стратегических программ и перспектив производства сурьмы в Республике Таджикистан. /Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // Сб. матер. Промышленный форум «Устойчивые шаги для промышленного развития». - Бустон. 2021.- С. 63-65

[14-М] **Рахимов, Х.Ш.** Особенности процесса хлорирования механо-активированных сульфидно-сурьмяных концентратов. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан. -Душанбе. 2021.- С.35-39

[15-М] **Рахимов, Х.Ш.** Хлорирующий обжиг механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // «Современные проблемы металлургической промышленности», посвященной провозглашению четвертой общенациональной цели - индустриализации страны и 25-летию кафедры «Металлургия». -Душанбе. 2021.- С.122-126

[16-М] **Рахимов, Х.Ш.** Дистилляционный обжиг сурьмяного рудного сырья и промпродукто. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // «Состояние и перспективы развития горно-металлургической промышленности Таджикистана». - Бустон. 2022.- С. 66-69

[17-М] **Рахимов, Х.Ш.** Традиционные технологические схемы переработки сурьмяного рудного сырья Джикрутского месторождения. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов //. Там же, - С. 69-72

[18-М] **Рахимов, Х.Ш.** Способ переработки сульфидно-сурьмяных концентратов методом механической активации. Оптимальные режимы механоактивации сульфидно-сурьмяных концентратов, обеспечивающие оптимальное вскрытие концентрата. / Х.Ш. Рахимов // «V Международное книжное издание Лучший молодой учёный-2022". -Астана. 2022.- С. 12-17

[19-М] **Рахимов, Х.Ш.** Кинетика процесса окислительно-хлорирующего обжига механоактивированных сульфидно-сурьмяных концентратов хлоридом натрия. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов // «Использование природных ресурсов, экология и устойчивое развитие» в рамках Международного десятилетия действий "Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы". -Бустон. 2022.- С. 125-128

[20-М] **Рахимов, Х.Ш.** Рациональный метод переработки сульфидно-сурьмяных концентратов. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // «Инновационное развитие науки», НАНТ, Центр иннов. технологий. -Душанбе. 2022.- С. 46-49

[21-М] Рахимзода, К.Б. Эффективная технология переработки сульфидных золотосодержащих сурьмяных концентратов ОАО "ТАЛКО_ГОЛД" (Таджикистан), с использованием отечественной импортозамещающей технологии. / К.Б. Рахимзода, **Х.Ш. Рахимов**, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов // "Перспективные научные исследования и их роль в построении инновационной модели", Международный институт перспективных исследований им. М.В. Ломоносова. - Омск. 2023.- С. 12-18

[22-М] **Рахимов, Х.Ш.** Разработка гидрометаллургического способа переработки сурьмяных огарков. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, Разыков З.А. // «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых». - Бустон. 2023.- С. 38-40

[23-М] **Рахимов, Х.Ш.** Стратегия сурьмы и ее использование в современной технологии. / Х.Ш. Рахимов // «Инновационные технологии добычи и переработки полезных ископаемых». - Бустон. 2023.- С. 48-50

[24-М] **Рахимов, Х.Ш.** Технологические тенденции, новые приложения и металлургические стратегии извлечения сурьмы из антимонита. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // " Новые достижения в области естественных наук и информа» Российско-Таджикского (Славянского) университета. - Душанбе. 2023.- С. 143-146

[25-М] **Рахимов, Х.Ш.** Прогноз развития рынки сурьмы Таджикистана до 2025г. / Х.Ш. Рахимов, Бахтиёр М.Н., А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов. // " Электрические сети: Надежность, Безепастность, Энергосбережание и Экономические аспекты» в КГЭУ - Казань. 2023.- С. 207-212

[26-М] **Рахимов, Х.Ш.** Рациональный метод переработки сульфидно-сурьмяных концентратов. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // " Новые достижения в области естественных наук и информатики» Российско-Таджикского (Славянского) университета. - Душанбе. 2023.- С. 115-117

[27-М] **Рахимов, Х.Ш.** Термодинамическое обоснование процесса обжига сульфидно-сурьмяного концентрата хлоридами натрия и кальция. / Х.Ш. Рахимов, С.Б. Мирзажанова, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // XVIII Нумановские чт. - 23“Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты”. - Душанбе. 2023.- С. 68-72

[28-М] **Рахимов, Х.Ш.** Электрохимический способ получения сурьмы из сульфата сурьмы. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // «Развитие новых направлений в химии и химической технологии”, посвящ. академику Х. Сафиеву, ТНУ. - Душанбе. 2023.- С. 163-165

[29-М] **Рахимов, Х.Ш.** Термодинамический анализ процесса хлорирующего обжига сурьмяного концентрата хлоридом кальция. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов. // «Развитие новых направлений в химии и химической технологии”, посвящ. академику Х. Сафиеву, ТНУ. - Душанбе. 2023.- С. 105-108.

[30-М] **Rakhimov, Kh.Sh.** Development of technological processes for the production of metal antimony from antimony sulphide concentrate. / Kh.Sh Rakhimov, A.A. Kadirov, A.B. Badalov, Z.A Razykov // "Research and application of low-carbon metallurgy and the search for new production methods using green energy.- Central South University, Changsha, China. 2023.- pp. 176-181

[31-М] **Rakhimov, Kh.Sh.** Thermodynamic characteristics of the ricing process of mechanoactivated antimony sulphide concentrate with sodium chloride/ Kh.Sh Rakhimov, S.B. Mirzazhanova, A.A. Kadirov, B.B. Eshov, A.B. Badalov // The Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering» - Uzbekistan Japan Innovation Centerof Youth, Tashkent. 2023.- pp. 47-48.

Материалы республиканской научно-практической конференции

[32-М] **Рахимов, Х.Ш.** Флотационное обогащение сурьмяно-ртутных сульфидных руд Анзобской фабрики. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, // “Интеграция геометро - графических, точных и технических дисциплин в процессе подготовки инженеров”, посвященной 30 – летию государственной независимости Республики Таджикистан. - Бустон. 2023.- С. 152-155

[33-М] **Рахимов, Х.Ш.** Изучение кинетики процесса. Графико-эпмерическое выявление оптимальных режимов и условия процесса хлорирующего обжига сульфида сурьмы. / Х.Ш. Рахимов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, // «Организация технологических перевозок грузов в открытых горных месторождениях Республики Таджикистан»,

посвящённой объявлению 2022-2026 годов “Годами развития промышленности”. - Бустон. 2022.- С. 59-63

[34-М] Кадиров А.К., Установка режима процесса электролиза сурьмы из сульфата сурьмы / А.К. Кадиров, А.А. Кадиров, **Х.Ш. Рахимов**, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов, // «Эффективная металлургическая переработка, экология и устойчивое развитие» Посвящённые объявлению 2022-2026 годов “Годами развития промышленности”. - Бустон. 2023.- С. 3-5.

Ихтироот оид ба мавзуи диссертатсии

[35-М] Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1109. Способ переработки сульфидных концентратов. / **Х.Ш. Рахимов**, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов. // Опубл. 19.05.2021 г.- 6 с.

[36-М] Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1206. Способ переработки механо-активированных сульфидных сурьмянных концентратов хлорирующим обжигом. / **Х.Ш. Рахимов**, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов. // Опубл. 12.09.2021 г.- 8 с.

[37-М] Малый патент Республики Таджикистан №TJ 1423. Способ переработки сульфидных золотосодержащих сурьмянных концентратов. / **Х.Ш. Рахимов**, Б.Б. Эшов, А.А. Кадиров, А.Б. Бадалов, К.Б. Рахимзода. // Опубл. 15.09.2023 г.- 8 с.

АННОТАТСИЯ

ба рисолаи Раҳимов Ҳаётқул Шифоқулович « Коркарди технологияи самараноки истеҳсоли сурма аз консентратҳои сулфидии сурмадор", барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техникӣ аз рӯйи ихтисоси 05.17.00 – Технологияи химиявӣ (05.17.01- Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ)

Калимаҳои калидӣ: консентрати сулфидии сурмадор, фаъолгардонии механикӣ, сӯзонидани хлоронӣ, хлориди натрий ва калсий, ҳалкунӣ бо кислотаи сулфат, электролизи маҳлули сулфати сурма, сурма.

Объекти тадқиқот: консентратҳои сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрут.

Мақсади кори диссертатсионӣ: таҳияи технологияи самараноки коркарди консентратҳои сулфидии сурмадор ва ноил шудан ба дараҷаи баланди истихроҷи сурма.

Навоварии илмии кори диссертатсионӣ иборат аст аз шартҳои оптималии усули ба таври фаъолсозии механикӣ консентрати сулфидии сурмадори кони Ҷиҷикрути ҶДММ ТА «КМ Анзоб» муайян карда шуданд, ки ба баланд шудани қобилияти реаксионии консентрат ва қариб ду баробар барои тезонидани гузариши реаксия мусоидат мекунад; раванди хлорронии консентратҳои сулфидии сурмадори механикӣ фаъолсозишуда бо хлориди натрий ва калсий кор карда баромада, ҷорӣ карда шудааст. Эҳтимолияти термодинамикӣ ва шароити оптималии гузаронидани раванд дар ҳарорати пасти 450-500°С дар муқоиса бо технологияи анъанавӣ (1100-1200°С) муайян карда шуд; параметрҳои оптималии физикию кимиёвии реаксияи ҳалкунии маҳсулоти баъд аз сӯзиши хлорирони ҳосилшудаи консентрати сурма бо кислотаи сулфат муайян карда шуданд, ки дар ин сурат ба маҳлул гузаштани миқдори зиёди сурма ба даст оварда мешавад; нақшаи асосии технологии равандҳои сӯзонидани хлоронӣ ва ҳалкунии маҳсулоти баъд аз сӯзиш ҳосилшуда бо истифода аз кислотаи сулфат тартиб дода шудаанд; режими оптималии аз маҳлули сулфати сурма (III) ба даст овардани сурмаи металӣ муайян карда шуд.

Тавсияҳо барои истифодаи амалии натиҷаҳо

Натиҷаҳои диссертатсия дар ҶДММ «ТА» «КМ Анзоб», Корхонаи воҳиди давлатии «Фулузоти нодири Тоҷикистон» (санади татбиқи амалигардонӣ) мавриди истифода қарор гирифта, барои Вазорати саноат ва технологияҳои нави Ҷумҳурии Тоҷикистон, бахшҳои он, муассисаҳои лоиҳакашӣ ва муассисаҳои илмии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон муфид мебошад.

Натиҷаҳои ба даст овардашударо дар донишгоҳҳои техникӣ ва факултетҳои технологӣ ҳангоми тайёр кардани мутахассисон оид ба профилҳои металлургӣ, химия, химияю технологӣ ва энергетикӣ истифода бурдан мумкин аст.

Се нахустпатент доир ба ихтирооти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудаст.

АННОТАЦИЯ

на автореферат диссертации Рахимова Хаеткула Шифокуловича на тему «Разработка эффективной технологии производства сурьмы из сурьмяно-сульфидных концентратов» на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.00 – Химическая технология (05.17.01 – Технология неорганических веществ)

Ключевые слова: сурьмяно-сульфидный концентрат, механическая активация, хлорирующий обжиг, хлориды натрия и кальция, сернокислотное выщелачивание, электролиз раствора сульфата сурьмы, сурьма.

Объект исследования: сульфидно - сурьмяные концентраты месторождения Джижикрут. **Цель диссертационной работы:** разработка эффективной технологии переработки сульфидно – сурьмяных концентратов и достижения высокой степени извлечения сурьмы.

Научная новизна: - определены оптимальные условия метода механической активации сульфидно-сурьмяных концентратов СП «Анзоб» Джиджикрутского месторождения, способствующие повышению вскрываемость концентратов и извлечению сурьмы почти в два раза; -разработан и осуществлён процесс хлорирующего обжига механоактивированных сульфидно – сурьмяных концентратов хлоридами натрия и кальция. Определены термодинамическая вероятность и оптимальные условия проведения процесса при пониженных температурах 450-500^{o}C по сравнению с практическим прототипом (1100-1200^{o}C); - определены оптимальные физико-химические параметры реакции сернокислотного выщелачивания продуктов хлорирующего обжига сурьмяного концентрата, при которых достигается максимальный переход сурьмы в раствор; - разработаны принципиальные технологические схемы процессов хлорирующего обжига сурьмяного концентрата и сернокислотного выщелачивания продуктов; - определён оптимальный режим получения кондиционного металла сурьмы из раствора сульфата сурьмы (III).

Основные положения, выносимые на защиту*:*

- технологические особенности процесса переработки и механической активации сульфидно - сурьмяного месторождения Джиджикруд; - результаты исследования процесса хлорирующего обжига механически активированного сульфидно - сурьмяного концентрата с использованием хлоридов натрия и кальция, улучшения вскрываемости концентрата и оптимальных условий процесса; -результаты исследования процесса сернокислотного выщелачивания продуктов обжига концентрата. Оптимальные условия проведения процесса, при которых достигается максимальное извлечение и растворение соединений сурьмы; - разработанные принципиальные технологические схемы переработки сурьмяного концентрата и кислотного выщелачивания огарка и растворение соединений сурьмы в технологическом растворе; -результаты разработки технологической схемы процесса электролиза и выявление оптимальных условий протекания процесса.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты диссертации применены в ТА ООО СП «Анзоб», ГУП «Таджредмет» (имеются акты внедрения) и могут быть полезными Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан, его подразделениям, проектным и научным учреждениям НАН Таджикистана, и в вузах при подготовке специалистов по металлургическим, химическим, химико - технологическим и энергетическим профилям.

Получено три малых патента Республики Таджикистан.

THE SUMMARY

on the abstract of the dissertation of Rahimov Hayoqul Shifokulovich on the topic "Development of an effective technology for the production of antimony from antimony-sulfide concentrates" for the academic degree of Candidate of Technical Sciences in the specialty 05.17.00 – Chemical technology (05.17.01 – Technology of inorganic substances)

Key words: antimony sulfide concentrate, mechanical activation, chlorinating roasting, sodium and calcium chlorides, sulfuric acid leaching, electrolysis of antimony sulfate solution, antimony.

Object of study: sulfide-antimony concentrates of the Dzhizhikrud deposit. **The purpose of the dissertation work:** to develop an effective technology for processing sulfide-antimony concentrates and achieving a high degree of antimony extraction.

Scientific novelty: - the optimal conditions for the method of mechanical activation of sulfide-antimony concentrates of the Anzob joint venture of the Dzhidzhikrudskoye deposit were determined, which contribute to increasing the openability of the concentrates and the extraction of antimony by almost two times;

- a process of chlorinating roasting of mechanically activated sulfide-antimony concentrates with sodium and calcium chlorides has been developed and implemented. The thermodynamic probability and optimal conditions for carrying out the process at low temperatures of 450-500°C were determined in comparison with the practical prototype (1100-1200°C);
- the optimal physicochemical parameters of the reaction of sulfuric acid leaching of the products of chlorinating roasting of antimony concentrate were determined, at which the maximum transfer of antimony into solution is achieved;
- fundamental technological schemes for the processes of chlorinating roasting of antimony concentrate and sulfuric acid leaching of products have been developed; - the optimal mode for obtaining conditioned antimony metal from a solution of antimony (III) sulfate has been determined.

Main provisions submitted for defense: - technological features of the process of processing and mechanical activation of the sulfide-antimony deposit of Dzhidzhikrud; - results of a study of the process of chlorinating roasting of mechanically activated sulfide-antimony concentrate using sodium and calcium chlorides, improving the openability of the concentrate and optimal process conditions; -results of a study of the process of sulfuric acid leaching of concentrate roasting products. Optimal process conditions under which maximum extraction and dissolution of antimony compounds is achieved; - developed basic technological schemes for processing antimony concentrate and acid leaching of cinder and dissolving antimony compounds into a technological solution; - results of developing a technological scheme for the electrolysis process and identifying optimal conditions for the process.

Recommendations for practical use of the results

The results of the dissertation were applied in TA LLC JV Anzob, State Unitary Enterprise Tajredmet (there are implementation certificates) and can be useful to the Ministry of Industry and New Technologies of the Republic of Tajikistan, its divisions, design institutions and scientific institutions of the National Academy of Sciences of Tajikistan.

Three small patents of the Republic of Tajikistan were received.