

**Ысманов Э.М., Абдалиев У.К., Ташполотов Ы.**

**СУРЬМАНЫ РАФИНАЦИЯЛОО**

**Ысманов Э.М., Абдалиев У.К., Ташполотов Ы.**

**РАФИНИРОВАНИЕ СУРЬМЫ**

**E.M. Ysmanov, U.K. Abdaliev, Y. Tashpolotov**

**REFINING OF ANTIMONY**

УДК: 669.002.68+016.628.4

*Макалада сурьманы оттук рафинациялоо усулу, шихтаны эритүү, сурьманы күкүрт жана мышьяктан рафинациялоо каралды. Кадамжай сурьма комбинатынын өндүрүштүк чыгындыларына электролиз усулу, андан кийин металл сурьмасын рафинациялоо колдонулуп жыйынтыгында катоддук металлдан таза металлдык сурьма алынды. Штейнден алынган 20г катоддук металлдан оттук рафинациялоодон 19г таза металл сурьмасы алынды жана 1г сурьманын кычкыл абалындагы учуучу заттары, ошондой эле оор бирикмелердин чөкмөлөрү алынары аныкталды.*

**Негизги сөздөр:** рафинациялоо, шлак, штейн, жегич, катод, тазалоо, аралашма, айдоо.

*В статье рассмотрены методы огневого рафинирования сурьмы, плавление шихты, рафинирование сурьмы от серы и мышьяка. В результате получен катодный металл сурьмы из промышленных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината с использованием метода электролиза с дальнейшим рафинированием металлической сурьмы. Установлено что, из 20 г катодного металла полученного из штейна, в процессе огневого рафинирования получено 19 г металлической сурьмы и 1 г вещества улетучивается в виде летучих возгонов окислов, а также осаждаются прочие тяжелые соединения.*

**Ключевые слова:** рафинирование, шлак, штейн, каустик, катод, очистка, смесь, возгонка.

*The article discusses methods of fire refining, of antimony, antimony-refining from sulfur and arsenic. As a result cathode metal antimony is obtained from industrial waste of Kadamjay group of antimony using electrolysis method, on further refinement of the metal antimony. It is established that, from 20 g of cathodic metal which is obtained from Stein, fire refining process received 19 g metallic antimony and 1 g of the substance disappears as volatile oxides, as well as other heavy compounds fall out.*

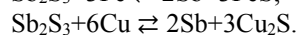
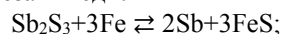
**Key words:** refining, slag, matte, caustic, cathode, clearing, mixture, sublimation.

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

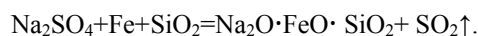
Для удаления железа и частично меди используется большое средство этих металлов к сере, чем к сурьме, и нерастворимости их сернистых соединений в металлической сурьме.

При добавлении к расплавленной сурьме серы,

антимониум крудума ( $Sb_2S_3$ ) или сульфидного сурьмяного концентрата железа и медь реагирует с серой или сульфидом сурьмы с образованием сернистого железа и меди:

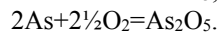
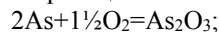


Образовавшиеся сульфиды всплывают на поверхность расплавленного металла, откуда их удаляют. Для лучшего отделения сернистого железа от сурьмы, а также для ошлакования пустой породы, содержащейся в добавляемом сурьмяном концентрате, в процесс вводят сульфат натрия, который, расплавляясь, реагирует с железом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

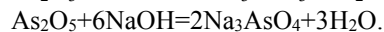
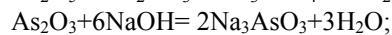
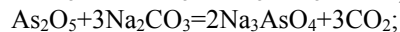
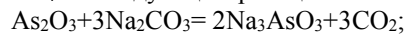


Кроме этого, сульфат натрия позволяет вести более глубокую очистку сурьмы от железа; так, трехсернистой сурьмой удается удалить железо до 0,04-0,05%, сульфатом натрия до 0,005%.

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



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



Арсенит и арсенат натрия образуют с окислами сурьмы шлак.

Образование арсената натрия происходит до определенного предела насыщения им рафинировочного шлака, после чего удаление мышьяка и сурьмы прекращается. Этот предел зависит от концентрации мышьяка в рафинируемой сурьме, а также от состава шлака и температуры процесса. Поэтому мышьяка,

как и железо, уделяют не за один, а за несколько приемов. После каждого приема из печи удаляют мышьяковистый шлак и вводят свежий флюс. Процесс ведут при 800-850<sup>0</sup>С.

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

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

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

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

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

Возможно удаление железа вместе с мышьяком при обработке расплава катодной сурьмы в окислительной атмосфере только каустиком, однако расход его в этом случае очень высок – не менее 60 кг на 1 т катодного металла. Более рационально предварительное удаление основной части железа реагентами смесями, включающими сульфат натрия (например, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=1:2). Этот процесс проводится при 900-1000<sup>0</sup>С в атмосфере близкой к нейтральной.

Рафинирование катодной сурьмы от мышьяка осуществляется примерно по такой же методике, как и рафинирование черновой сурьмы плавильных печей, описанное выше. При этом каустик используется либо в чистом виде, либо в смеси с кальцинированной содой (например, в соотношении 1:3). Если на предыдущей стадии рафинирования железо было удалено недостаточно полно, в состав реагентной смеси при доводках металла вводят также сульфат натрия (например, NaOH:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:3:3) [3].

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

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

Шихту плавят при ярком слабо окислительном

пламени и максимальной температуре факеля. Расплавление шихты как самая продолжительная операция определяют размер потерь сурьмы с газами и результаты по очистке металла от примесей.

Более быстрое расплавление шихты происходит, когда ее загружают в печь, разогретую до 1200<sup>0</sup>-1300<sup>0</sup>. При менее высокой температуре расплав в печи не «кипит», а примеси удаляются медленно. При чрезмерно высокой температуре, которая обычно, сопровождается окислительной атмосферой в печи, повышается угар сурьмы и содержание сурьмы в рафинировочном шлаке. Для нормального процесса температура в печи должна быть в пределах 1000-1100<sup>0</sup>.

Процесс удаления железа состоит из повторяющихся операций.

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

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

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

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

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

Наиболее эффективно мышьяк окисляется продуваемым через расплавленный металл воздухом. При удалении мышьяка в печи поддерживается окислительная атмосфера и температура расплава 800-850<sup>0</sup>. Это обеспечивает лучшее окисление мышьяка кислородом и меньшую растворимость окислов мышьяка в металле.

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

Рафинирование сурьмы от натрия можно осуществить двумя способами. Первый состоит в окислении натрия кислородом воздуха и ошлаковании

оксида натрия при 800-850<sup>0</sup> двуокисью кремния.

По второму способу, расплав в печи охлаждают до застывания шлака, находящегося на поверхности сурьмы, после чего застывший шлак тщательно снимают с расплавленного металла. Открытую поверхность металла покрывают тонким слоем соды, и металл выдерживают в печи 15-20 мин. при 900-950<sup>0</sup>. В этот период происходит усиленное испарение, окисление и улетучивание натрия.

После рафинирования сурьму отливают в слитки установленного веса и формы. По действующему стандарту поверхность слитков сурьмы высших марок должно быть звездчатой без видимых включений и потемнений слитки сурьмы низших марок не должны иметь, на поверхности посторонних включений размером более 5 мм.

Перед розливом изложницы тщательно очищают, и под шлак смазывают внутри смесью графитового порошка с соляровым маслом. При розливе металла не под шлак сурьмы в печи или ковше тщательно очищают от шлака, температура металла должна быть в пределах 720-750<sup>0</sup>.

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

Примерный состав катодной сурьмы, направляемой на рафинирование приведены в таблице 1 [3].

Таблица 1

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

Факторами же оказывающими положительное влияние на результат рафинирования, являются возгонка окислов или сульфидов элементов примесей (например, SO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) и образование ими прочных комплексных соединений с компонентами рафинировочного шлака (например, окси и тиосолей натрия, силикатов тяжелых металлов и др.).

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

Нами были сделана чашкообразная плавильная

печь с φ - 5 см, глубиной 6 см с 15<sup>0</sup> уклоном из огнеупорного шамотного кирпича. Туда вводили 2-3 % сульфата натрия и 4-6 % кальцинированной соды от веса шихты. Шихты плавил при ярком слабоокислительном пламени и максимальной температуре факела. Для нормального процесса температура в печи должна быть в пределах 1000-1100<sup>0</sup>. Для плавления шихты использовали газосварочный аппарат, т.е. автоген.

Из сурьмяных отходов в процессе электролиза [4] и после рафинирования содержания металлической сурьмы, были получены следующие результаты (таблица 2).

Таблица 2

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

### Выводы:

– Получен катодный металл сурьмы из промышленных отходов Кадамжайского сурьмяного комбината по методам электролиза с дальнейшим рафинированием металлической сурьмы;

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

– Установлено что, из 5 г катодного металла полученного из шлака после рафинирования получено 4,8 г металлической сурьмы, а 0,2 г улетучиваю-

тся в виде летучих возгонов окислов, а также осаждаются прочие тяжелые соединения.

### Литература:

1. Шиянов А.Г. Производства сурьмы [Текст] / А.Г. Шиянов. - М, 1960. - 177 с.
2. Купряков, Ю.П. Производство тяжелых цветных металлов из лома и отходов [Текст] / Ю.П. Купряков. - Харьков: Основа, 1992. – 399с.
3. Мельников С.М. Сурьма [Текст] / С.М. Мельников. – М.: Металлургия, 1977. – 534 с.
4. Ысманов Э.М. Получение металлической сурьмы из промышленного отхода Кадамжайского сурьмяного комбината с помощью электролиза [Текст] / Э.М. Ысманов У.К. Абдалиев // – НОТ: Сборник научных трудов, Ош, 2016. (в печати).

Рецензент: д.т.н. Арзиев Ж.