

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ОШСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Межведомственный диссертационный совет Д.02.12.004

**На правах рукописи**  
УДК 546:669.04:66.75'778(043.3)

**УКЕЛЕЕВА АСТРА ЗАРЫЛБЕКОВНА**

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ И МЫШЬЯКА ИЗ  
СУРЬМУСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИХ  
РАЗДЕЛЕНИЕМ**

02.00.01 – «Неорганическая химия»

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Бишкек – 2012**

Работа выполнена в лаборатории химии и технологии сурьмы и редких металлов Института химии и химической технологии Национальной Академии наук Кыргызской Республики

**Научный руководитель:** член-корреспондент НАН КР,  
доктор химических наук,  
профессор **Усубакунов М. У.**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук,  
профессор **Алтыбаева Д.Т.;**

кандидат химических наук,  
профессор **Молдобаев С.М.**

**Ведущая организация:** Кафедра «Химия и химическая технология»,  
Институт горного дела и горных технологий  
им. академика У. Асаналиева, КГТУ им. И. Раззакова

Защита состоится «28 июня» 2012 года в 10.30 часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.12.004 при Институте химии и химической технологии Национальной Академии наук Кыргызской Республики (соучредители: Ошский государственный университет и Ошский технологический университет Министерства образования и науки Кыргызской Республики ) по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке Национальной Академии наук Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 265- а.

Автореферат разослан « 25 » мая 2012 г.

Ученый секретарь межведомственного  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

Ахматова Ж.Т.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Область применения мышьяка и его соединений достаточно обширная, он применяется в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Металлический мышьяк используется для изготовления сплавов с различными цветными металлами. В связи с бурным развитием полупроводниковой промышленности потребности в металлическом мышьяке высокой степени чистоты постепенно растут.

Несмотря на обширную область применения мышьяка и его соединений, он в то же время является одним из вредных и трудно отделяемых элементов от некоторых цветных металлов. Это связано с тем, что ряд свойств цветных металлов и мышьяка близки. К таким цветным металлам относится сурьма. Известно, что соединения мышьяка входят в состав сурьмусодержащих руд (М.У. Усубакунов, О. Сатыбалдиев, 2004.).

Основная масса мышьяка и его соединения входят в состав полиметаллических руд. Чаще всего мышьяк в природе встречается в виде сульфидов, арсенидов, сульфосолей, реже в виде оксидов и в самородном состоянии, но всегда в сочетании с другими элементами. Поэтому извлечение мышьяка является одной из труднейших задач (А.А. Немодруг, 1976).

Кадамджайский сурьмяный комбинат был единственным в Советском Союзе, выпускающим все марки металлической сурьмы, начиная от низшей до особо чистой, а также различные технически важные соединения – оксиды, сульфиды и др. Он полностью удовлетворял внутренние потребности различных областей народного хозяйства СССР. Однако из-за распада СССР поставки сырья прекратились. В связи с резким сокращением поступления высококачественного сырья в настоящее время он испытывает определенные трудности.

На комбинате в отвалах скопилось большое количество отходов сурьмяного производства. Мышьяк, поступавший вместе с сырьем, количественно оставался на территории комбината. Под атмосферным воздействием мышьяк и его соединения легко мигрируют в почву, воду реки Шахимардан, нанося вред экологии региона.

На Кадамджайском сурьмяном комбинате в отходах содержится по предварительным подсчетам около 9 тонн мышьяка, 28 тонн сурьмы и 25 тонн серы. Поэтому вопрос количественного разделения мышьяка и сурьмы с последующим выделением чистого оксида мышьяка является существенным как для улучшения экологии территории комбината, так и для получения необходимых соединений мышьяка. В то же время на территории республики имеются законсервированные некондиционные сурьмяные руды. Поэтому разработка технологии извлечения мышьяка и сурьмы из полиметаллических

некондиционных руд, вторичного сырья, отходов производства, с последующим их разделением актуальна и привносит особый интерес этой работе.

**Связь темы диссертации с планами, научными программами, основными научно-исследовательскими работами.** Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики по теме: «Разработка технологии переработки металлических руд, минерального сырья. Получение новых неорганических материалов», раздел – «Разработка физико-химических основ по комплексному извлечению цветных металлов из руд месторождений Савоярды, Ничке-Суу и синтез новых солей сурьмяной кислоты» (№ государственной регистрации 0001645, 2001-2005 гг.); по теме: «Разработка технологических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья Кыргызской Республики с целью создания новых материалов и защиты окружающей среды», раздел - «Разработка способов получения чистых оксидов сурьмы и мышьяка из местных некондиционных сульфидно-окисленных мышьяковисто-сурьмяных руд и отходов сурьмяного производства» (№ государственной регистрации 0003939, 2006-2010гг.); по теме «Создание новых материалов путем разработки инновационных технологий комплексной переработки минерального и органического сырья Кыргызской Республики», раздел – «Переработка природного минерального техногенного сырья Кыргызстана с целью создания новых материалов и защиты окружающей среды» (№ государственной регистрации 0006132, 2011-2015гг.).

**Цель работы:** Разработка способа извлечения соединений сурьмы и мышьяка из сурьмосодержащих руд, отходов с последующим их разделением.

**Задачи исследования:**

- Изучение полноты извлечения сурьмы и мышьяка из отходов производства с использованием в качестве окислителей пероксида водорода и определение формы нахождения сурьмы и мышьяка в отходах производства;
- Количественная возгонка оксида мышьяка из смеси, содержащей оксиды и сульфиды мышьяка и сурьмы;
- Подбор реагентов для улавливания и разделения хлоридных возгонов;
- Исследование хлорируемости оксидов и сульфидов мышьяка (III) с использованием в качестве хлорирующего реагента смеси паров четыреххлористого углерода и воздуха;

- Выявление механизма хлорирования смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха и разработка технологической схемы по хлорированию руды месторождения Ничке-Суу.

**Научная новизна.** Впервые разработана методика отделения мышьяка от сурьмы и других металлов. Проведены количественная возгонка оксида мышьяка из смеси, содержащей оксид сурьмы, и разделение сульфидов мышьяка и сурьмы. Установлен механизм хлорирования оксидов и сульфидов мышьяка (III) смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха, что позволило разработать технологию по извлечению и разделению соединений сурьмы и мышьяка для переработки сурьмосодержащих материалов.

**Практическая значимость полученных результатов.** На основании проведенных исследований разработаны две новые принципиальные технологические схемы по переработке местных руд месторождения Ничке-Суу. Результаты экспериментальных исследований легли в основу разработанной технологии по извлечению сурьмы и мышьяка из полиметаллических руд.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- Разработка оптимальных условий процесса выделения оксида мышьяка из отходов сурьяного производства сурьяного комбината;
- Механизм хлорирования сурьмосодержащего природного и техногенного сырья с использованием паров четыреххлористого углерода и воздуха;
- Разработка технологии по извлечению сурьмы и мышьяка из отходов производства с последующим выделением мышьяка в виде неядовитой формы.

**Личный вклад соискателя.** Автором работы поставлены и решены теоретические и практические задачи в области получения чистого оксида мышьяка (III) из сурьмосодержащего сырья и комплексного извлечения его из руды месторождения Ничке-Суу. Анализ литературных данных и интерпретация результатов проведены соискателем лично.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты исследования докладывались на: Международной конференции, посвященной 70-летию академика У.А. Асанова (г. Бишкек, 2004 г.), конкурсе молодых ученых ИХ и ХТ НАН КР, посвященном Дню химика (г. Бишкек 2009 г.), совместном заседании лаборатории неорганической химии, лаборатории сурьмы и редких металлов, Малом Ученом совете ИХ и ХТ НАН КР (г. Бишкек, 2011 г.), расширенном заседании кафедры химии Кыргызского Национального Аграрного университета им. К.И. Скрябина (г. Бишкек, 2011г.).

**Опубликованность результатов.** По теме диссертации опубликовано 8 научных статей. Получен патент Кыргызской Республики.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, материалов и методов исследования, результатов

исследований и их обсуждения, практических рекомендаций, выводов, списка литературы. Работа изложена на 95 страницах компьютерного текста, содержит 20 таблиц, 10 рисунков, библиография представлена 95 источниками литературы.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во введении обоснована актуальность и важность проводимых исследований, изложены цель и задачи, научная новизна работы, практическая значимость полученных результатов.

**Глава I** содержит обзор литературы, в котором рассмотрены области применения мышьяка и его соединений, вопросы отделения мышьяка от сурьмы и других металлов. Приведены сведения по переработке сурьмяных руд с применением дистилляционного обжига, установок кипящего слоя, вращающихся трубчатых печей, хлорной технологии и др. [ Я.И.Иващенко, Л.И.Кутанова, 1968.], которые достаточно хорошо известны в сурьмяном производстве. Однако, несмотря на обилие современных методов, вопрос переработки некондиционных руд остается нерешенным.

### **Глава II. Экспериментальная часть.**

#### **Материалы и методы исследования полученных продуктов**

К числу одних из методов исследования отходов сурьмяных производств относится метод окисления, благодаря которому стало возможным получение оксида мышьяка в чистом виде и отделение его от сопутствующих примесных металлов.

На территории Кадамджайского сурьмяного комбината находятся большие запасы отходов, которые содержат сурьму, мышьяк и благородные металлы. Эти отходы под воздействием атмосферы легко разрушаются и могут превращаться в растворимые соли сурьмы, мышьяка и сернокислые соли.

При правильном использовании они могли бы стать дополнительным источником сырья по производству сурьмы. Кроме того, при полном извлечении мышьяка и других вредных веществ значительно улучшится экология территории комбината.

Кроме того, имеется еще вторичное сырье комбината, которое называется сурьмяной пылью. Это вторичное сырье комбината образуется при переработке сурьмяного концентрата, обычно используется пирометаллургический способ. В этих условиях основная часть сурьмы восстанавливается с образованием черновой сурьмы. Поскольку в составе концентрата содержится мышьяк, то он тоже восстанавливается и попадает в черновую сурьму.

В этих условиях часть сурьмы и мышьяка окисляется с образованием летучих оксидов, которые называются сурьмяной пылью. Сурьмяная пыль

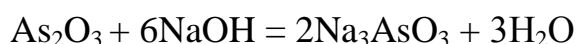
представляет собой тонкодисперсный порошок, состоящий в основном из оксидов сурьмы. Содержание сурьмы в сурьмяной пыли составляет 74,6 %, а мышьяка – от 3 до 7,5% . Поэтому извлечение мышьяка из сурьмяной пыли и использование его в виде оксида мышьяка имеет большое практическое значение. Сущность первого способа заключается в следующем: сурьмяную пыль, содержащую оксид мышьяка, обрабатывают разбавленным раствором едкого натра в присутствии окислителя. В качестве окислителя был использован пероксид водорода. Поэтому при окислении оксид мышьяка (III) должен образовывать более растворимую форму. При окислении оксида мышьяка (III) в щелочном растворе происходит образование натриевой соли мышьяковой кислоты.

### **Извлечение мышьяка из сурьмяной пыли с помощью едкого натра в присутствии пероксида водорода**

Среди многочисленных окислителей, широко применяемых в различных областях, самым лучшим оказался пероксид водорода. Поэтому целесообразно было кратко ознакомиться с областью применения пероксида водорода [ М.Е. Позин, 1951]. Соединения сурьмы и мышьяка отделяются в щелочном растворе в присутствии сильного окислителя, такого как пероксид водорода. Применение пероксида водорода в щелочном растворе позволяет завершить процесс разделения сурьмы и мышьяка. На этой основе предложен способ очистки сурьмяной пыли от мышьяка.

В начале для извлечения мышьяка из сурьмяной пыли необходимо было установить оптимальные условия, при которых мышьяк и сурьма полностью окисляются с образованием более растворимого соединения мышьяка и менее растворимого соединения сурьмы. Используя эти различия, можно было бы отделить эти элементы один от другого.

С этой целью было проведено изучение влияния времени, температуры и количества введенного в раствор пероксида водорода на степень окисления продуктов. Проведенные исследования показали, что для полного окисления мышьяка при избытке пероксида водорода достаточно 125 минут. Однако, наряду с мышьяком также окисляется и сурьма. Определение количества пероксида водорода, необходимого для окисления мышьяка и сурьмы, проводилось в щелочном растворе, где, по-видимому, в начале происходит взаимодействие оксида мышьяка с раствором едкого натра:



Для определения оптимальной температуры, при которой происходит наиболее полное окисление мышьяка, при одном и том же исходном количестве мышьяка и пероксида водорода, процесс вели при изменении температуры от 35 до 120 °С. Результаты опытов приведены на рис.1.

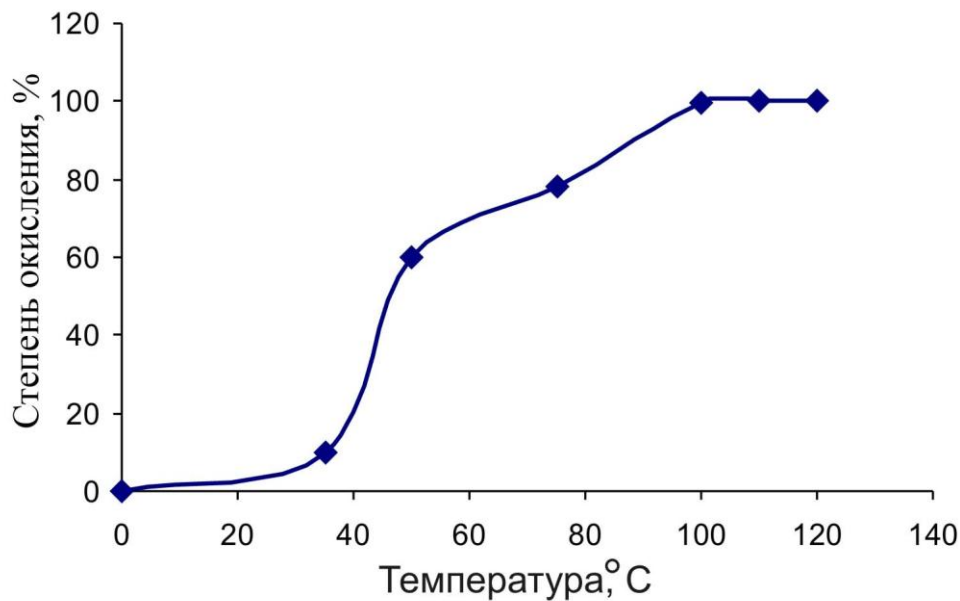
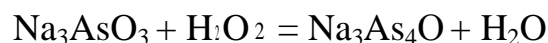
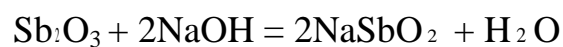


Рис.1. Зависимость степени окисления мышьяка пероксидом водорода от температуры.

Таким образом установлено, что полное окисление взятого количества мышьяка происходит при 100°C в течение 125 минут. Дальнейшее увеличение температуры не оказывает существенного влияния на полноту окисления. Образовавшееся соединение мышьяка будет далее окисляться пероксидом водорода:



Аналогичный процесс происходит и с оксидом сурьмы с образованием соответствующих солей.



В результате сурьма образует нерастворимую однозамещенную натриевую соль сурьмяной кислоты и полностью остается в осадке. В то же время мышьяк окисляется пероксидом водорода и переходит количественно в раствор в виде растворимой соли мышьяковой кислоты. Таким образом, можно количественно разделить мышьяк и сурьму.

#### **Метод извлечения мышьяка**

В данной главе рассматривается вопрос отделения мышьяка от сурьмы и других металлов.



Количественное выделение оксида мышьяка путем возгонки из смеси, содержащей оксид сурьмы, и разделение сульфидов мышьяка и сурьмы, проводилось, принимая во внимание тот факт, что оксид мышьяка улетучивается при сравнительно низкой температуре по сравнению с оксидом сурьмы. Поэтому поиск путей извлечения мышьяка из вторичного сырья, а также из отходов производства является актуальной задачей. С этой целью нами проводились исследования по возгонке оксида мышьяка из сурьму - содержащего сырья на примере искусственно составленной смеси, состоящей из оксидов сурьмы (Ш) и мышьяка (Ш). Выяснение влияния температуры на полноту возгонки мышьяка изучалось с использованием трубчатой печи и кварцевой трубки. Колебание температуры опыта составило от 0,5 до 1 °С. Было взято 20 г оксида сурьмы (Ш) и к нему добавлено 4 г оксида мышьяка (Ш), смесь хорошо перемешивалась до однородной массы. После этого раствор упаривался досуха на водяной бане при постоянном перемешивании. Из этой смеси содержание сурьмы (Ш) и мышьяка (Ш) определялось известными аналитическими методами. Сурьму определяли перманганатометрическим методом, а мышьяк - гипофосфитным. Возгонку оксида мышьяка вели в течение 2 часов. Влияние температуры на полноту возгонки мышьяка из смеси оксидов представлено на рис 2, В остатке определяли содержание мышьяка.

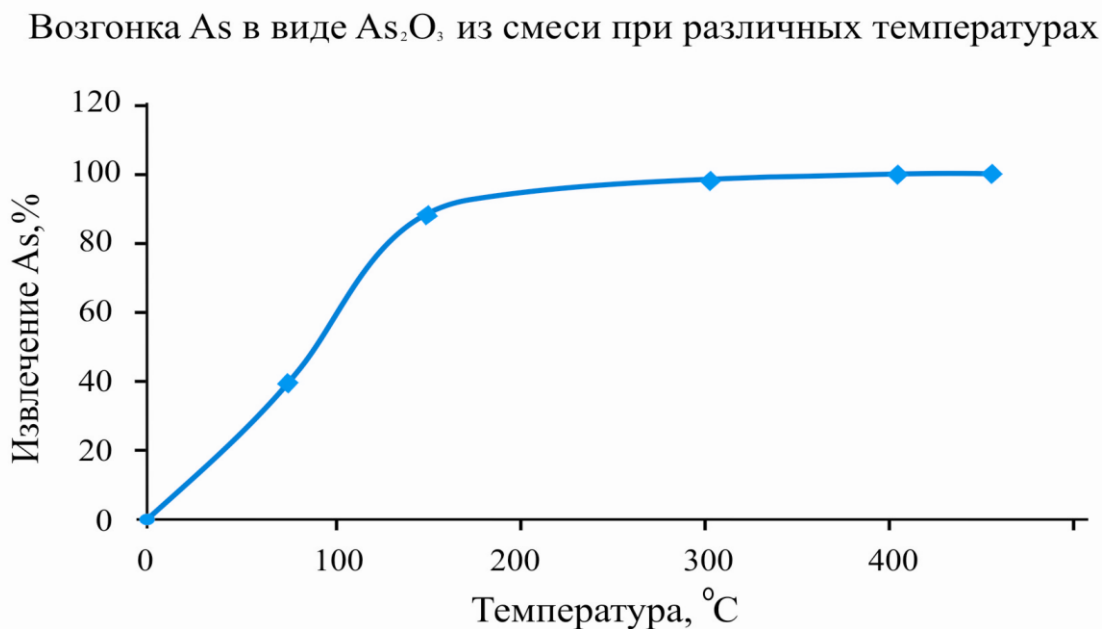


Рис.2. Зависимость возгонки мышьяка в виде летучих оксидов от температуры.

Осуществление возгонки оксида мышьяка позволило отделить оксид мышьяка из смеси, содержащей одновременно оксид сурьмы и оксид мышьяка, и по зависимости извлечения мышьяка от температуры определить

оптимальную температуру. Ввиду того, что оксид мышьяка (III) легче возгоняется, чем оксид сурьмы, эти различия были положены в основу переработки отходов сурьмяного комбината.

Также проверена возможность отделения мышьяка в виде летучих оксидов (III) из смеси, содержащей сульфиды сурьмы  $Sb_2S_3$  и мышьяка  $As_2S_3$ . Смесь сульфидов сурьмы и мышьяка готовили следующим образом. Взятое количество оксида сурьмы (III) и мышьяка (III) растворяли в соляной кислоте, а затем при различной концентрации кислоты к раствору добавляли сульфид натрия  $Na_2S$ . При этом выпадали сульфиды сурьмы и мышьяка, которые хорошо перемешивали, отфильтровывали и промывали водой до нейтральной реакции.

Количество сурьмы и мышьяка в осадке и фильтрате определяли известными аналитическими методами [ Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов, 1974]. Наличие сурьмы и мышьяка в фильтрате не отмечено. Полученную смесь высушивали до постоянного веса, а затем производили возгонку оксида мышьяка при различных температурах.

Результаты возгонки оксида мышьяка из смеси сульфидов приведены табл.1.

Таблица 1- Влияние температуры на полноту возгонки мышьяка из смеси сульфидов.

Таблица 1.

№№ пп	Температура, °С	Время возгонки, час	Извлечение мышьяка из смеси, %
1	100	2	0,00
2	200	2	0,00
3	300	2	97,0
4	400	2	98,90

Установлено, что при нагревании смеси сульфидов сурьмы и мышьяка при 100°С в течение 2 часов никакого изменения окраски не наблюдалось. При нагревании до 200°С происходило потемнение окраски. По-видимому, происходил переход из аморфной формы сульфидов в кристаллическую, однако изменения содержания мышьяка не происходило. Следовательно, возгонка мышьяка не происходит.

При нагревании до 300°C, а особенно до 350 и 400°C, происходит окисление серы и мышьяк возгоняется. Максимальное извлечение мышьяка при 400°C достигает 97,0 - 98,9 %. Можно предположить, что для полного извлечения мышьяка из смеси сульфидов сурьмы и мышьяка, по – видимому, нужно увеличить время возгонки.

Таким образом, предложен метод разделения сурьмы и мышьяка с последующим получением чистого оксида мышьяка. Технологическая схема переработки смеси, содержащей оксиды мышьяка и сурьмы представлена на рис.4.

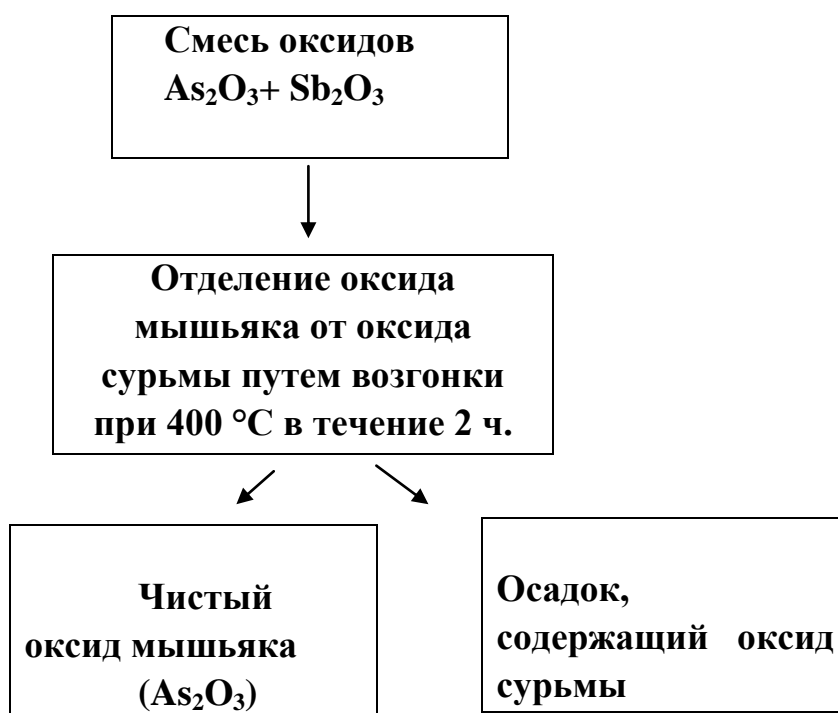


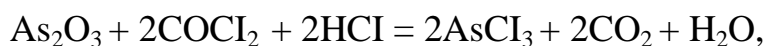
Рис.4. Технологическая схема переработки смеси, содержащей оксиды мышьяка и сурьмы.

### **Исследование метода хлорирования соединений мышьяка (III) смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха**

В этой главе приведены результаты хлорной технологии в промышленном производстве редких, рассеянных и тугоплавких металлов, применение в качестве хлорирующих реагентов хлора, хлористого водорода, смеси четыреххлористого углерода и воздуха, а так же краткий обзор физико-химических свойств данных реагентов.

Хлорирование соединений мышьяка (III) в оксидной и сульфидной формах в зависимости от температуры и времени проводилось с применением в качестве хлорирующего реагента смеси паров четыреххлористого углерода и воздуха. Хлорирующую смесь получали продуванием атмосферного воздуха (без предварительной сушки) через четыреххлористый углерод при комнатной

температуре с помощью компрессора АЭН-2. Процесс хлорирования соединений мышьяка смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха проходит в две стадии. Вначале летит мышьяк, а четыреххлористый углерод гидролизуется водой, содержащейся в атмосферном воздухе, с образованием фосгена и хлористого водорода, которые являются превосходными хлорирующими реагентами. Затем образовавшиеся фосген и хлористый водород взаимодействуют с оксидами мышьяка, согласно реакции

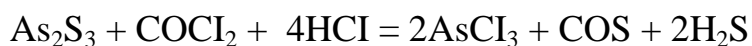


в результате чего образуются летучие хлориды мышьяка. В результате хлорирования образуются устойчивые соединения: диоксид углерода и вода, а атомы мышьяка одновременно взаимодействуют с активным хлором, образуя летучие хлориды. Процесс хлорирования, протекающий при низкой температуре, в литературе называют двойным обменом. Поэтому хлорирование соединений мышьяка смесью фосгена и хлористого водорода можно отнести к реакции двойного обмена хлор – кислород. Причина двойного обмена, по-видимому, связана с близким сродством электронов кислорода к оксиду углерода и водороду, а электронов хлора к мышьяку. В результате образуются летучие продукты, которые удаляются из реакционной зоны, что создает благоприятные условия для завершения процесса хлорирования соединений мышьяка.

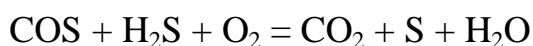
Хлорирование сульфидов мышьяка продуктами гидролиза четыреххлористого углерода идет по реакции



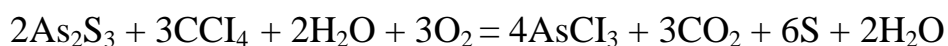
Можно предположить, что помимо основных хлоридов мышьяка (III) образуются также промежуточные продукты:



Серооксид углерода и сероводород, в свою очередь, окисляются кислородом



с выделением диоксида углерода, воды и элементарной серы. Наличие элементарной серы в продуктах хлорирования доказано экспериментальным путем – определением ее в уловителе. Суммарный процесс образования летучих хлоридов при хлорировании сульфидов мышьяка (III) смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха можно представить следующей реакцией:



Таким образом, нами изучены и определены оптимальные условия, при которых мышьяк (III) как в оксидной, так и в сульфидной формах количественно хлорируется и возгоняется в виде летучих хлоридов. Найдено, что хлорирование оксидов и сульфидов мышьяка начинается при 200°C. Хлорирование оксида мышьяка (III) в зависимости от температуры на показано рис.2.4.

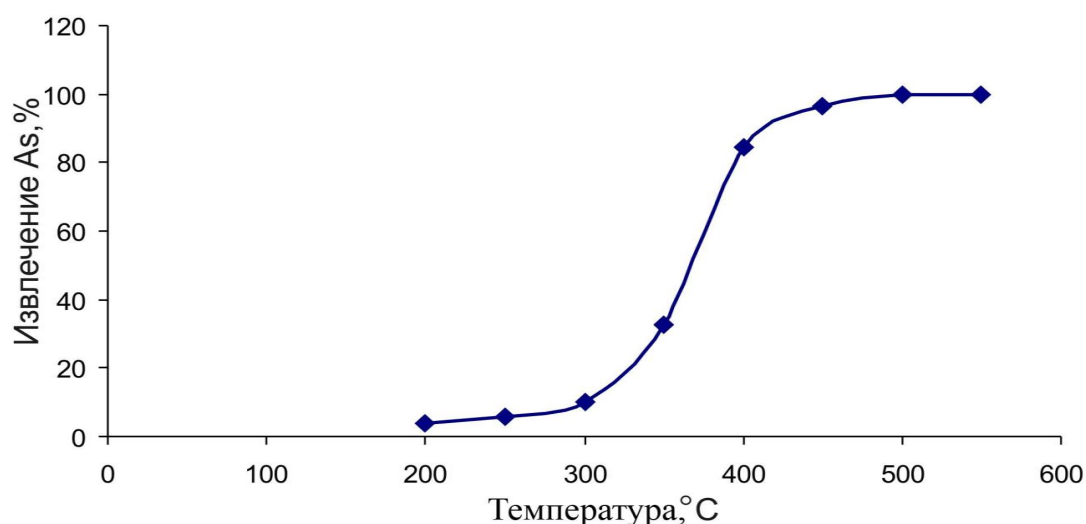


Рис.5. Хлорирование оксида мышьяка (III) в зависимости от температуры.

Контроль за хлорируемостью соединений мышьяка по истечении времени осуществляли путем определения содержания мышьяка в возгоне и в остатке. С повышением температуры хлорируемость соединений мышьяка резко увеличивается и почти полностью заканчивается при 500 °C. Полнота извлечения мышьяка составляет 99 %. При указанной температуре за 30 минут извлечение оксидов мышьяка достигает 90 %, а сульфидов мышьяка (III) - 80 %, соответственно. Дальнейшее увеличение времени хлорирования до 60 минут приводит к тому, что все соединения мышьяка хлорируются почти полностью.

Изучение кинетики взаимодействия оксидов, сульфидов мышьяка (III) парами четыреххлористого углерода показало, что для определения порядка реакции необходимо использовать метод изолирования Оствальда. На основании величин констант скоростей реакции, полученных при двух температурах, была вычислена эффективная энергия активации для оксида мышьяка (III), равная  $E=6,04$  кДж/моль, а для сульфида мышьяка (III)  $E=4,18$  кДж/моль.

## Краткая характеристика руд месторождения Ничке-Суу и способы его переработки

В данной главе приведены результаты, полученные при исследовании руды месторождения Ничке-Суу, способов ее переработки с применением в качестве хлорирующего реагента четыреххлористого углерода. В процессе хлорирования руды месторождения Ничке-Суу для облегчения доступа хлорирующего реагента во все слои образца измельченную руду смешивали с каолином, используемым в качестве связующего вещества. Содержание связующего вещества составляло 10 % по отношению к навеске хлорируемого материала. Смесь хорошо перемешивали, добавляли в нее воду до тестообразного состояния, затем продавливали через сито для получения гранул. Гранулы сушили при 100 °С и загружали в реакционную трубку, обогреваемую трубчатой электропечью. Затем через эту трубку пропускали хлорирующую газовую смесь, которую получали продуванием воздуха через четыреххлористый углерод. Результаты опытов приведены в табл.2.

Таблица 2 - Хлорирование руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха в зависимости от температуры.

Тем- пера- тура, °С	Вес,г		Содержание As, %		Содержание Sb, %	
	Исходный материал	Остаток после хлорирования	Остаток после хлорирова- ния	Возгон	Остаток после хлорирова ния	Возгон
100	22,15	22,04	97,3	Следы	97,3	Следы
150	22,07	22,25	84,2	15,8	84,2	15,8
200	22,21	21,20	69,6	30,4	69,6	30,4
250	22,10	21,08	14,5	85,5	14,5	85,5
300	22,03	20,95	не обн	99,7	не обн	99,5
350	22,05	20,82	не обн	99,8	не обн	99,6

Летучие хлориды металлов улавливались разбавленными растворами соляной и азотной кислот, дистиллированной водой, растворами гидроксида натрия и сернистого натрия. Однако образовавшиеся хлориды примесных металлов в процессе хлорирования могут вести себя по-разному. Хлориды большинства металлов могут количественно оставаться в остатке, поскольку температура возгонки хлоридов примесных металлов сравнительно выше температуры возгонки хлоридов сурьмы и мышьяка. Хлориды этих металлов достаточно хорошо растворимы в воде и при необходимости их можно извлечь путем выщелачивания.

В уловитель наливали 250 – 300 мл одного из указанных поглотителей и затем подвергали хлорированию гранулированную руду по вышеописанной методике, рН раствора – поглотителя измеряли до и после хлорирования. По истечении времени хлорирования содержимое уловителя отфильтровывали от образовавшегося осадка. Затем фильтрат и осадок анализировали на содержание мышьяка. Степень отделения сурьмы от мышьяка оценивали по их содержанию в возгоне и в остатке после хлорирования. Опыты проводили при температуре от 100 до 350 °С, при постоянной продолжительности процесса, равной 2 часам. Из полученных данных следует, что полное извлечение мышьяка при хлорировании смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха наблюдается при температуре 350 °С. Наличие мышьяка и сурьма в остатке после хлорирования не обнаружено. Несмотря на это, в возгоне хлорирования при температуре 350 °С найдено 99,8 % мышьяка и сурьма 99,6%.

Нами были также проведены работы по изучению влияния навески хлорируемого материала на извлечение мышьяка из руды месторождения Ничке-Суу в зависимости от навески хлорируемого материала. Во всех опытах шихту подготавливали с таким расчетом, чтобы количество связующего вещества составляло 10 % по отношению к навеске хлорируемого материала. Количество четыреххлористого углерода колебалось в пределах от 1,2603 до 1,2667 г. Результаты опытов приведены в табл.3.

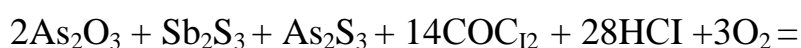
Таблица 3 - Хлорирование руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха в зависимости от навески.

Температура, °С	Время, мин	Вес, г		Извлечение, %	
		исходный материал (навеска)	остаток после хлорирования	мышьяк	сурьма
250	50	22,01	20,34	99,5	99,5
-«-	-«-	32,45	30,45	99,3	99,3

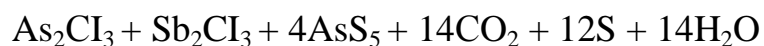
Проведено исследование степени извлечения соединений мышьяка от навески хлорируемого материала (табл.3.). Полученные данные свидетельствуют о том, что увеличение навески хлорируемого материала в 2 раза не влияет на извлечение мышьяка. Дальнейшее увеличение навески руды до 50 г ведет к снижению извлечения металлов. Вероятно количество подаваемого хлорирующего реагента недостаточно для проведения полного хлорирования металлов, содержащихся в данной навеске. При сопоставлении опытных данных хлорирования чистых соединений мышьяка, сурьмы и образцов руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха установлено, что за одинаковый период времени (50 минут) полное извлечение мышьяка из чистых образцов наблюдается при 500 °С, а из руды месторождения Ничке-Суу при 350 °С, т.е. скорость хлорирования руды месторождения Ничке-Суу выше скорости хлорирования чистых соединений мышьяка и сурьмы. Это обстоятельство можно объяснить тем, что хлорирование чистых соединений мышьяка, сурьмы и руды месторождения Ничке-Суу проводили в разных условиях.

### **Исследование извлечения и разделения мышьяка и сурьмы из руд месторождения Ничке-Суу**

Руда месторождения Ничке-Суу содержит в своем составе 55,75 % сурьмы, 0,21 % мышьяка, 110 г/т золота, 27 г/т серебра. Для хлорирования руды месторождения Ничке-Суу использовали смесь паров четыреххлористого углерода и воздуха. Хлорированию подвергали гранулированный сурьмяный концентрат. Размер гранул колебался от 1 до 3 мм. Высушенные при 105 °С гранулы загружали в реакционную трубку. Хлорирование руды месторождения Ничке-Суу проводили на предварительно програнулированной пробе, что способствовало увеличению ее реакционной поверхности. Затем пробу загружали не в лодочку, а непосредственно в реакционную трубку. Это позволило увеличить площадь реакционной поверхности и избежать пространственного ограничения стенками лодочки движения газообразных продуктов реакции, а значит уменьшить их тормозящее действие на скорость проникновения в образцы хлорируемого материала. Не исключено и наличие в составе руды месторождения Ничке-Суу химически активных веществ, способствующих ускорению процесса хлорирования. Таким образом, установлено, что при хлорировании руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха извлечение сурьмы и мышьяка не зависит от формы их нахождения в исходной руде. Образовавшиеся хлорирующие реагенты взаимодействуют с соединениями мышьяка и сурьмы ( $As_2O_3$ ,  $As_2S_3$ ,  $Sb_2O_3$  и др.), входящими в состав руды. Взаимодействие различных форм соединений мышьяка и сурьмы с хлорирующими реагентами можно описать следующей реакцией:







Летучие хлориды металлов улавливали разбавленным раствором соляной кислоты или дистиллированной водой.

Содержание сурьмы и мышьяка в возгоне и остатке после хлорирования определяли перманганатометрическим и гипофосфитным методами. Хлорирование проводили в интервале температуры 100-500°C. Продолжительность хлорирования оставалась постоянной и составляла 2 часа. Процесс хлорирования проходит в две стадии, а именно, вначале четыреххлористый углерод гидролизует, а затем образовавшиеся фосген и хлористый водород одновременно взаимодействуют с соединениями элементов, присутствующих в руде этого месторождения. (табл.4.).

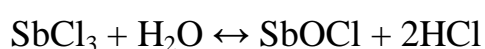
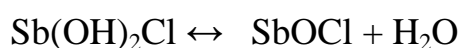
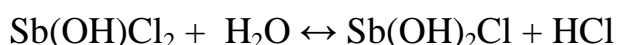
Таблица 4 - Улавливание и разделение сурьмы (III) и мышьяка (III) из возгона

Уловитель концентрация	Содержание As, %		Содержание Sb, %		рН	
Дистиллированная вода	99,7	0,2	0,2-0,3	99,8	6	2
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> тиосульфат натрия в щелочном растворе	99,7	0,2	0,2-0,3	99,8	6	2
0,2%	79,8	18,1	79,3	20,1	11,2	0,19
0,3%	55,6	42,4	79,9	27,8	11,2	0,2
Na <sub>2</sub> S						
0,2%	27,2	72,8	26,3	72,5	10,5	9,5
0,3%	99,7	не обн	55,4	42,5	11,5	10,5
HNO <sub>3</sub>						
15%	99,7	не обн	95,5	5,2	0,8	0,8
10%	99,7	не обн	92,8	6,0	0,3	0,3
HCl			77,8	20,7		
10%	99,7	осадка нет	96,7	осадка нет		

Таким образом, при хлорировании соединений мышьяка и сурьмы образуются летучие хлориды, которые улавливаются различными поглотителями. В случае использования в качестве поглотителя водного раствора едкого натра происходит частичное разделение металлов. При концентрации едкого натра 0,2 – 0,3 % мышьяк полностью остается в растворе в виде растворимого арсената натра, сурьма частично осаждается в виде антимонита натра. Извлечение сурьмы и мышьяка при 250°C в виде хлоридов составляет 99,3 %. При хлорирования руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха при температуре 250 °С образуется возгон, состоящий в основном из хлоридов мышьяка (III) и частично из хлоридов примесных металлов.

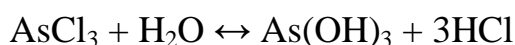
Для улавливания возгона с последующим разделением элементов нами были использованы различные поглотители – дистиллированная вода, сернистый натрий в щелочном растворе, растворы едкого натра, соляной и азотной кислот

Хлорирование сурьмы (III), протекает поэтапно:



Помимо SbOCl могут образовываться и другие оксихлориды сурьмы. Количество хлора в составе оксихлорида прежде всего зависит от кислоты и воды в уловителе.

При улавливании хлорида мышьяка (III), полученного при гидрохлорировании сульфида мышьяка (III), водой и особенно раствором соляной кислоты (1:1), всегда образуется аморфный осадок. При исследовании состава продуктов гидролиза, полученных при улавливании хлоридного возгона водой, установлено, что высушенный продукт содержит сурьму, 4,15 % хлора и незначительное количество железа. Наличие мышьяка в продуктах гидролиза проверено гипофосфитным методом. Наличие мышьяка в продуктах гидролиза можно объяснить тем, что хотя хлорид мышьяка достаточно хорошо растворим в воде (растворимость хлорида мышьяка в 100 г воды составляет 112 г) при разбавлении раствора хлорид мышьяка частично гидролизует по реакции:



Эта реакция обратима. При добавлении к раствору соляной кислоты равновесие смещается влево. Поэтому для полного разделения мышьяка смесь продуктов гидролиза нагревали до кипения. При этом происходило постепенное старение осадков – продуктов гидролиза сурьмы.

В результате этого уменьшалась их сорбционная способность. При этом происходило полное разделение соединений сурьмы и мышьяка.

Наличие сурьмы в растворе после гидролиза, прежде всего, зависит от концентрации соляной кислоты, которая образуется в результате гидролиза оксидов сурьмы (III). Концентрация соляной кислоты в растворе очень мала, поэтому сурьма полностью гидролизуеться и переходит в осадок.

Хлорирование сурьмы и мышьяка из руд месторождения Ничке-Суу начинается при 100 °С. Температура полного извлечения сурьмы и мышьяка в виде летучих хлоридов составляет 300 °С и 250 °С, соответственно. Результаты, полученные при изучении хлорирования руды месторождения Ничке-Суу в зависимости от продолжительности, позволяют считать, что для извлечения сурьмы и мышьяка достаточно 3 и 1,5 часа, соответственно (рис.6.).

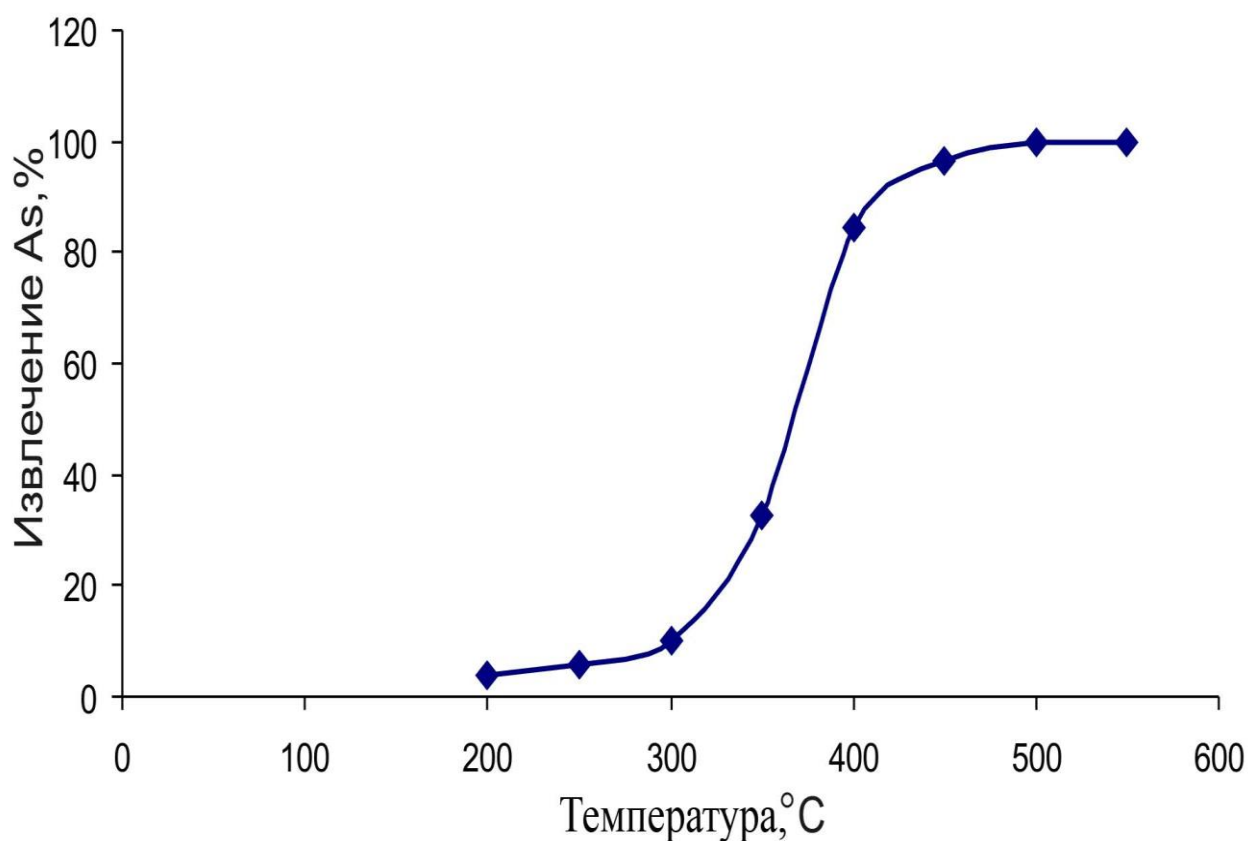


Рис.6. Зависимость выхода сульфида мышьяка от температуры хлорирования.

Таким образом, оптимальной температурой извлечения сурьмы и мышьяка из некондиционной руды месторождения Ничке-Суу можно считать 250 °С. Также была изучена зависимость разделения мышьяка и сурьмы из некондиционных руд месторождения Ничке-Суу в зависимости от времени при постоянной температуре 250 °С. Метод хлорирования руды был таким, как описано выше. Результаты опытов приведены в табл.5.

Таблица 5 - Хлорирование руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха в зависимости от времени.

Время, мин	Вес, г		Содержание As %	
	Исходный материал	Остаток после хлорирования	Остаток после хлорирования	Возгон
30	20,05	18,87	8,5	91,5
60	20,01	19,50	Не обн	99,5
90	20,45	19,70	Не обн	99,4
120	20,06	18,85	Не обн	99,6

Как видно, хлорирование сурьмы и мышьяка, начинается при температуре 100 °С. Максимум извлечения сурьмы и мышьяка в виде хлоридов составляет 99,7 и 99,8 %, соответственно, и наблюдается при температуре 300-500°С.

Продолжительность хлорирования руд месторождения Ничке-Суу составляет от 25 до 120 минут.

Разницу в температуре, продолжительности хлорирования сурьмы и мышьяка можно объяснить существенным различием в содержании этих элементов в исходной руде. Содержание мышьяка в руде месторождения Ничке-Суу значительно ниже содержания сурьмы. Поэтому на хлорирование мышьяка потребовалось меньше времени, чем на хлорирование сурьмы. При хлорировании руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха установлено, что характер хлоридвозгонки в интервале температур 100-500 °С идентичен характеру хлоридвозгонки сурьмы и мышьяка.

Одной из основных причин снижения извлечения соединений сурьмы, мышьяка из руды месторождения Ничке-Суу с повышением температуры является тот факт, что при выгрузке из реакционной трубки прохлорированного материала наблюдалось разрушение гранул в процессе хлорирования, тем самым создавая препятствие для десорбции летучих хлоридов металлов, осложняя и диффузию реагента вглубь хлорируемого материала. Установлено, что хлоридовозгонка сурьмы и мышьяка в данном случае протекает полностью. Таким образом, на основании проведенных исследований разработана технологическая схема, позволяющая перерабатывать руду месторождения Ничке-Суу (рис.7.).



Рис.7. Принципиальная технологическая схема переработки руд месторождения Ничке-Суу.

### ВЫВОДЫ

1. Проведенными исследованиями по извлечению сурьмы и мышьяка из отходов производства на основе имеющейся схемы установлены оптимальные условия разделения сурьмы и мышьяка в виде сульфидов.
2. Впервые разработан способ получения чистого оксида мышьяка, что позволит получить оксид мышьяка с чистотой 99,99 %. Изучена возгонка оксида мышьяка из искусственной смеси в зависимости от температуры.
3. Изучены условия полного извлечения сурьмы и мышьяка из руд месторождения Ничке-Суу путем хлорирования смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха. Установлены оптимальные условия, при которых сурьма и мышьяк полностью извлекаются в виде летучих хлоридов независимо от формы их нахождения в исходном сырье.
4. На основании проведенных исследований подобраны реагенты для количественного улавливания хлоридов сурьмы и мышьяка с одновременным их разделением. Таким реагентом является 0,2- 0,3 %-ный раствор сернистого натрия.

5. Определена полнота гидролиза четыреххлористого углерода при хлорировании соединений мышьяка. Установлено, что выше 98 % взятого количества четыреххлористого углерода гидролизуется с образованием фосгена и хлористого водорода, которые являются превосходными хлорирующими реагентами.

6. Проведены лабораторные испытания разработанной технологической схемы по хлорированию руды месторождения Ничке-Суу смесью паров четыреххлористого углерода и воздуха. Полученные результаты полностью подтвердили данные лабораторных исследований.

### **СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**

1. Извлечение и утилизация мышьяка [Текст] / А.З. Укелеева, М.У. Усубакунов, О.С. Сатыбалдиев, Р. Базакеев, С.А. Мамытова, А. Айткеева // Известия ВУЗов. – 2004. - № 8. - С. 7 - 10.

2. Проблема утилизации мышьяка [Текст] / М.У. Усубакунов, А.З. Укелеева, О. Сатыбалдиев, С.А. Мамытова, Р. Базакеев // Вестник КГНУ, Серия 3. – 2004. - №1. - С. 92 - 97.

3. Методы извлечения мышьяка из различных сурьмосодержащих материалов [Текст] / М.У. Усубакунов, А.З. Укелеева, О.С. Сатыбалдиев, С.А. Мамытова, Г.К. Шарипова // Известия НАН КР. – 2008. - № 2 - С. 38 - 40.

4. О некоторых сходствах свойств сурьмы и мышьяка, методы их извлечения и разделения [Текст] / М.У. Усубакунов, А.З. Укелеева, О.С. Сатыбалдиев, С.А. Мамытова, Э.М. Молдобаев // Известия ВУЗов НАН КР. – 2008. - № 1 - С. 99 - 101.

5. Хлоридный способ извлечения и разделения полиметаллических руд Ничке-Суу [Текст] / А.З. Укелеева // Изденис. Поиск, Алматы. – 2010. - № 4/4. - С. 26 - 29.

6. Методы отделения мышьяка от соединений сурьмы [Текст] / М.У. Усубакунов, О.С. Сатыбалдиев, С.А. Мамытова, Р. Базакеев, А.З. Укелеева // Наука и новые технологии. – 2009.- № 4. - С. 100 - 102.

7. Окисление мышьяка и сурьмы озоном [Текст] / А.З. Укелеева // Наука и новые технологии. – 2010. - № 3. - С. 144.

8. Отделение окиси мышьяка от окиси сурьмы [Текст] / А.З. Укелеева // Известия ВУЗов. – 2010. - № 3 - С. 81.

9. Способ получения чистого оксида мышьяка (Ш) [Текст] // Патент КР, № 1239 от 26 февраля 2010 г.

**Укелеева Астра Зарылбековнанын «Сурьма кошулмасы бар материалдардан сурьма жана мышьяктын бирикмелерин бөлүп чыгаруу, андан ары аларды ажыратуу» деген темадагы 02.00.01 – органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясына берилген**

## **РЕЗЮМЕСИ**

**Негизги сөздөр:** сурьманын оксиди, мышьяктын оксиди, туз кислотасы, күкүрт кислотасы, натрий тиосульфаты, натрий гидроксиди, бөлүү, хлордоо, төрт хлордуу көмүртек, сурьма кендери.

**Изилдөөнүн объектиси:** Ничке-Суу кени, сурьма жана мышьяктын оксиддери, алардын аралашмалары.

**Иштин максаты:** Сурьма кошулмасы бар материалдардан сурьма жана мышьяктын бирикмелерин бөлүп алып, андан ары аларды ажыратуу. Мышьяк менен сурьманы хлордоонун температурадан жана убакыттан көз карандылыгын пайдаланып, сурьманын сульфиди жок таза мышьяктын сульфидин алуу.

**Изилдөө ыкмалары:** химиялык анализ, физика-химиялык анализ.

**Аппараттар:** рН-метр, АЭН-2 компрессор, электромеш түтүгү, термопара, Тищенконон айнекчеси.

Диссертацияда сунуш кылынган ыкмалардын негизинде төрт хлордуу көмүртектин жана абанын аралашмасынын бууларын колдонуу менен кондициясыз жергиликтүү Ничке-Суу кенинен комплекстүү иштетүүнүн 2 жаны принципиалдуу технологиялык схемалары иштелип чыкты. Сурьма жана мышьякты кургак айдоонун негизинде сурьмасы жок таза мышьякты алуу, сурьма сульфидин жана мышьяктын сульфидин Ничке-Суу кендеринен бөлүп алуу.

Диссертациянын автору тарабынан Кыргыз Республикасынын патенти алынды: «Таза мышьяктын (III) оксидин алуу ыкмасы» № 1239.

**Колдонулуу облусу:** Металлургия.

## РЕЗЮМЕ

**диссертации Укелеевой Астры Зарылбековны на тему: «Извлечение соединений сурьмы и мышьяка из сурьмосодержащих материалов с последующим их разделением», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия**

**Ключевые слова:** оксид сурьмы, оксид мышьяка, соляная кислота, серная кислота, тиосульфат натрия, гидроксид натрия, разделение, хлорирование, четыреххлористый углерод, сурьмяные руды.

**Объект исследования:** руда месторождения Ничке-Суу, оксиды сурьмы и мышьяка и их смеси.

**Цель работы:** извлечение соединений сурьмы и мышьяка из сурьмосодержащих материалов с последующим их разделением. Получение чистого сульфида мышьяка, не содержащего сульфид сурьмы, на основе зависимости хлорирования мышьяка и сурьмы от температуры и времени.

**Методы исследования:** химический анализ, физико-химический анализ.

**Аппаратура:** рН-метр, компрессор АЭН-2, Фотоколориметр-2, трубчатая электропечь, термопара, склянки Тищенко.

В диссертации на основе предлагаемого способа с применением смеси паров четыреххлористого углерода и воздуха разработаны две принципиально новые технологические схемы комплексной переработки некондиционных сурьмяных руд месторождения Ничке-Суу. Возгонка мышьяка и сурьмы дает возможность получения чистого оксида мышьяка, не содержащего сурьму, извлечения и разделения мышьяка и сурьмы из руды Ничке-Суу.

**Автором диссертации получен патент Кыргызской Республики:** «Способ получения чистого оксида мышьяка (III)» № 1239.

**Область применения:** Metallургия.



## RESUME

**of the dissertation of Ukeleeva Astra Zarilbekovna on the theme « Extraction of antimony and arsenicum sulphides from polymetallic ores with further separation», submitted for scientific degree of candidate of chemical sciences on specialty 02.00.01- inorganic chemistry**

**Key words:** antimony oxide, arsenicum oxide, hydrochloric acid, sulphuric acid, sodium hydroxide, separation, chlorination, carbon tetrachloride, antimonite ores.

**Object of research:** Nichke-Suu deposit ore, antimony and arsenicum oxides, their mixtures.

**The work purpose:** antimony and arsenicum sulphides extraction from polymetallic ores with further separation. The producing of pure arsenicum sulphide, which doesn't contain antimony sulphide on the base of antimony and arsenicum chlorination dependence on temperature and time.

**Methods of research:** chemical analysis, physical - chemical analysis.

**The research equipment:** of pH sphere, AEN-2 compressor, KFK-2 photocolourimeter, pipe electric oven, thermonuclear, Tishenko flasks.

In the dissertation on the base of offered method with use of mixture of carbon tetrachloride and air vapours two in principle new technological schemes of complex reworking of unconditional antimonite ores of Nichke-Suu deposit were developed.

The dry distillation of antimony and arsenicum gives possibility for producing of pure, arsenicum oxide not containing antimony, for extraction and separation of arsenicum and antimony from Nichke-Suu ore.

The author had received Kyrgyz Republic patent "The method of producing of pure arsenicum (III) oxide" №1239.