

УДК 669.054.82+622.8

Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович

доктор химических наук, профессор, академик НАН КР,
заведующий лабораторией, Институт химии и фитотехнологий НАН КР

Ибраева Жазгул Адырбековна

научный сотрудник, Институт химии и фитотехнологий НАН КР

Тунгучбекова Жылдыз Тунгучбековна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник,

Институт химии и фитотехнологий НАН КР

Ысманов Эшкозу Мойдунович

кандидат технических наук, Институт природных ресурсов ЮО НАН КР

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОГАЩЕНИЯ СУРЬМЫ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

ТЕХНОГЕНДИК КАЛДЫКТАРДАН СУРЬМАНЫ ФЛОТАЦИЯЛОО ЫКМАСЫ МЕНЕН БАЙЫТУУНУ ИЗИЛДӨӨ

STUDY OF THE ENRICHMENT OF TECHNOGENIC WASTE OF ANTIMONY WITH FLOTATION METHOD

Аннотация. В статье приведены результаты исследования обогащения сурьмы из техногенных отходов флотационным методом. Рассмотрена схема фильтрации на дисковом вакуум-фильтре. Изготовлен специальный гравитационный сепаратор высотой 12 см, диаметр 10 см. Установлено, что в процессе гравитации сурьмяные отходы классифицируются на легкие и тяжелые фракции, разделение фракций зависит от молекулярной массы веществ. Повышение извлечения окисленной сурьмы было проведено на основании подбора реагентного режима. Рентгенофлуоресцентным методом исследован химический состав техногенных отходов (кек отвалный) КСК. Для извлечения и осаждения ионов мышьяка и железа использовали 16,5% раствор магниальной смеси ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$), в избытке гидроксида аммония.

Ключевые слова: гравитация, флотация, фильтрация, кек, осаждение, ионы металлов, удаление, разделение, дробление, химические реагенты, сушка, металлическая сурьма, пенообразование, ОП10, ксантогенат, хлорид свинца, жидкое стекло, сосновое масло, перекись водорода.

Аннотация. Макалада флотациялык ыкма менен техногендик калдыктардан сурьманы байытууну изилдөөнүн жыйынтыктары келтирилген. Диск вакуум чыпкасында чыпкалоо схемасы каралды. Бийиктиги 12 см, диаметри 10 см болгон атайын гравитациялык сепаратор даярдалган. Тартылуу процессинде сурьма калдыктары жеңил жана оор фракцияларга бөлүнөөрү аныкталган, фракциялардын бөлүнүшү заттардын молекулалык салмагына жараша болот.

Кычкылданган сурьманы экстракциялоону жогорулатуу реагент режиминтандоонун негизинде жүргүзүлдү. Рентгенофлуоресценция методу менен техногендик калдыктардын химиялык курамы изилденген (төгүлмө кек) КСК. Мышьяк жана темир иондорун бөлүп алуу жана тундуруу үчүн аммоний гидроксидинин ашыкча 16,5% магнезия аралашмасынын эритмеси

($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$).

Негизги сөздөр: гравитация, флотация, фильтрация, кек, жаан-чачын, металл иондо-ру, алып салуу, бөлүү, майдалоо, химиялык реагенттер, кургатуу, металл сурьмасы, көбүк, ОП10, ксантогенат, коргошун хлориди, суу айнек, карагай майы, пероксид.

Abstract. The article presents the results of the study of enrichment of antimony from man-made wastes by flotation method. Filtration scheme on disk vacuum filter is considered. A special gravity separator was made with a height of 12 cm, a diameter of 10 cm. It was established that in the process of gravity antimony waste is classified into light and heavy fractions, the separation of fractions depends on the molecular weight of the substances. An increase in the recovery of oxidized antimony was carried out based on the selection of the reagent regime. X-ray fluorescence method investigated chemical composition of man-made wastes (dump cake) of KSK. A 16.5% solution of a magnesia mixture ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$) in excess of ammonium hydroxide was used to recover and precipitate arsenic and iron ions.

Key words: gravity, flotation, filtration, cake, precipitation, metal ions, removal, separation, crushing, chemicals, drying, metal antimony, foaming, OP10, xanthate, lead chloride, liquid glass, pine oil, hydrogen peroxide.

Введение

В настоящее время экологические проблемы, связанные с образованием, хранением, использованием и утилизацией техногенных отходов являются одной из основных проблем в природоохранной деятельности в силу своего комплексного характера. С одной стороны, эти проблемы присущи практически всем сферам деятельности человечества, а с другой, они оказывают воздействие на все сферы окружающей среды – почву, атмосферу, водные ресурсы и в целом на всю природу и жизнь общества [1].

Склад условно-отвальных кеков

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

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

Элементарный химический состав кеков: сурьма-2,5-3,0%; окись кремния-35,0-37,0%; окись кальция – 3,0-4,0%; окись натрия – 5,0-6,0%; мышьяк – 0,4%; сера общая – 16,0-17,0%.

Противоточная промывка кека

В результате сгущения пульпы в сгустителе получается верхний слив-раствор, обогащенный сурьмой, и сгущенный про-

дукт, который содержит нерастворившийся остаток твердой и жидкой фаз, так же обогащенный раствор. Отношение твердой фазы к жидкой (Т:Ж) в пульпе при выщелачивании в зависимости от содержания сурьмы в исходном сырье колеблется от 1:4 до 1:10, сгущенный продукт имеет т:ж= 1:2–1:5. Таким образом, со сгущенным продуктом удаляется до 50% обогащенного раствора и сурьмы. Поэтому непосредственная фильтрация сгущенного продукта ведет к значительным потерям сурьмы с кеком. Для снижения потерь и для извлечения сурьмы из сгущенного продукта его промывают. Чаще всего используется наиболее дешевая и простая противоточная промывка в сгустителях. Название «противоточная» она получила потому, что в ней сгущенная пульпа подается в первый промыватель, а горячая вода – в последний, в результате чего промывная вода - постепенно обогащается сурьмой и движется навстречу все более богатой сурьмой к сгущенной пульпе.

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

в последний промыватель, тем выше степень отмывки.

В промывателях-сгустителях не обеспечивается надлежащее перемешивание сгущенного продукта и промывной воды. В результате этого содержание сурьмы в жидкой фазе сгущенного продукта в каждом сгустителе-промывателе выше, чем в сливе этого же сгустителя. Более полное смешение происходит при условии, когда производительность насосов позволяет непрерывно откачивать сгущенный продукт на промывку. В этом случае в каждом промывателе встречаются струи сгущенного продукта и промывной воды, что обеспечивает лучшее их смешение.

Для более полного смешения устанавливают дополнительно баки-мешалки, в которых производится смешение сухого продукта и промывной воды, пульпа из них откачивается в промыватели.

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

Количество промывателей в одной нитке определяется расчетным путем, исходя

из заданного содержания сурьмы в отмытых кеках. Обычно в каждой нитке устанавливают 3-4 промывателя.

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

Фильтрация сгущенной пульпы.

Сгущенная пульпа после промывки содержит до 70% раствора, в котором содержатся такие компоненты, как сурьма, сернистый натрий и едкий натр. Удаление из процесса этой пульпы связано с потерями сурьмы и щелочи.

Поэтому для снижения потерь пульпу фильтруют, в результате чего содержание жидкого в кекке снижается до 40-45%. Чаще всего для фильтрации применяют барабанные или дисковые вакуум-фильтры, характеризующиеся высокой производительностью и простотой обслуживания.

Процесс фильтрации на вакуум-фильтрах осуществляется непрерывно: сначала кек набирается на фильтровальную ткань, набранный слой сушится воздухом, затем промывается водяным душем и, наконец, кек удаляется с поверхности фильтровальной ткани (отдувается воздухом и соскребается ножом). Схема фильтрации представлена на рис. 1.

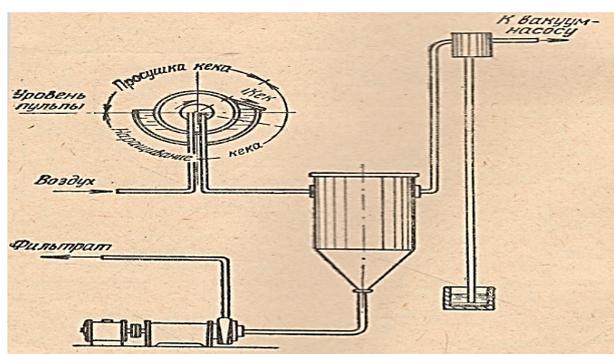


Рис. 1. Схема фильтрации на дисковом вакуум-фильтре

Чем выше вакуум, тем быстрее идет фильтрация. Обычно фильтры работают на вакууме не ниже 350-400 мм рт.ст. На производительность вакуум-фильтров, кроме вакуума, существенное влияние ока-

зывает температура пульпы, отношение Т:Ж в пульпе, направляемой на фильтрацию, и толщина наращиваемого слоя кека. С увеличением температуры пульпы скорость фильтрации возрастает; снижение

Т:Ж в пульпе ведет к уменьшению производительности вакуум-фильтра. Толщину слоя устанавливают наиболее выгодную, чтобы обеспечить максимальную производительность.

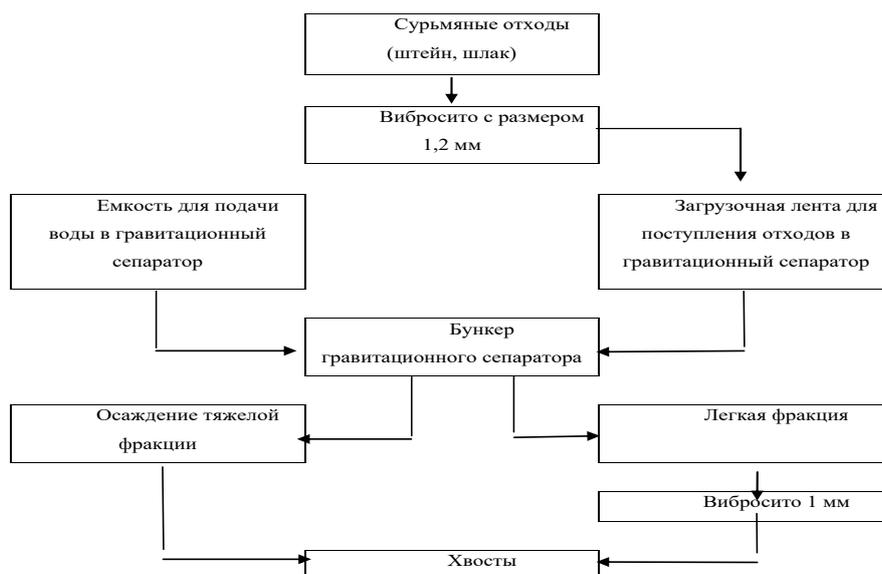
Фильтрат направляется на промывку, а отфильтрованный кек либо на переработку, либо в отвал [2, 3].

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

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

Материал загружается на вибросито с ячейками известного размера и путем встряхивания, постукивания, вибрации или другими способами разделяется на остаток и отход. Для эффективного обогащения отходов КСК составлена технологическая схема гравитационного сепаратора:

Изготовлен специальный гравитационный сепаратор высотой 12 см, диаметр 10 см для разделения «легких» и «твердых» фракций. Этот сепаратор имеет больше преимуществ, чем первый гравитационный сепаратор (рис. 2).



Эффективность этого гравитационного сепаратора зависит от многих параметров:

- оборот двигателя 1500 об./минут;
- длина мешалочной лопасти 3 см;
- уровень высоты электромешалки должен быть в середине гравитационного сепаратора;
- количество отверстий для сепараций «легких» фракций;
- уклон шнека легких фракций в 25⁰градусов;
- скорость поступления сырья в сепараторную емкость;

- скорость поступления воды в сепараторную емкость;
- молекулярный вес вещества (плотность порошкообразных материалов);
- размер сырья 1,2 мм;
- время сепарации вещества 10 мин;
- объем заполнения гравитационного сепаратора 0,700 см³;
- поступление количества воды для сепарации отходов;
- расход электроэнергии для разделения 100 г вещества, 0,25 кВт·час;
- магнитная система.

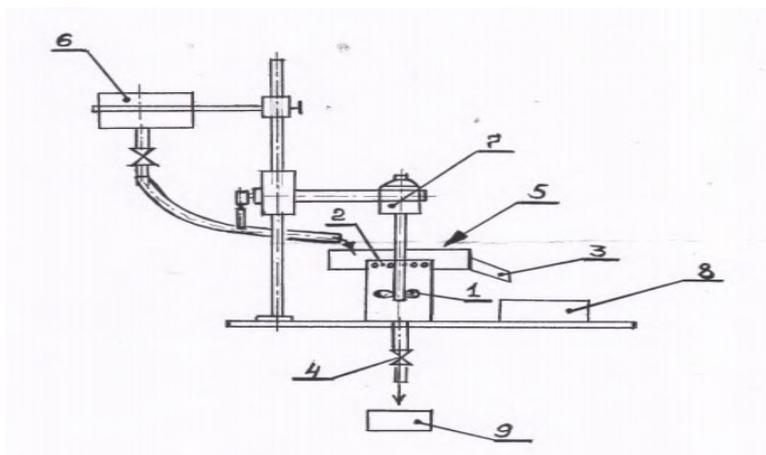


Рис. 2. Гравитационный сепаратор: 1 – электромеханическая мешалка, 2 – отверстия для «легкой» фракции, 3 – сливной шнек для «легкой» фракции с уклоном 25° градусов, 4 – сливной кран для «тяжелой» фракции и магнитная система, 5 – загрузка отходов, 6 – емкость для подачи воды, 7 – электродвигатель, 8-9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

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

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

Таблица 1. – Классификация сурьмяных отходов на легкие и тяжелые фракции.

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

Таблица 2. – Разделение фракции по процентам.

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

В гравитационном сепараторе (рис. 2) в самой нижней части нами была закреплена магнитная система, которая собирала металлургическое железо. Гравиметрическим методом исследован 1 кг сурьмяного отхода, при этом было получено 0,07-0,08 кг металлического железа и кроме этого в нижней части аппарата была собрана тяжелая порошкообразная масса железа (Таблица 2).

Из гравитационных методов при обогащении сурьмяных отходов применяются осадка и концентрация на столах. Возможно также применение обогащения в тяжелых средах, при котором разделение шлама и штейна по весу производится в среде, имеющей удельный вес выше удельного веса веществ, но ниже удельного веса полезного вещества. В качестве тяжелой среды была использована смесь порошка ферросилиция с водой [4,5] Кадамжайском

обогащительном фабрике для обогащения 1 т минеральной руды (антимонит) применяли флотационный метод для этого использовали следующие реагенты 0,5 кг ксантогенат, 0,2 кг азотнокислого свинца, 0,2 кг жидкого стекла, 0,8 кг ОП-10 (пенообразователь), 0,2 кг сосновое масло [2,3]. Для доизвлечения окисленных форм сурьмы может быть рекомендован комплексный реагент собиратель КР-1. В настоящее время продолжают поисковые работы по повышению извлечения окисленной сурьмы на основании подбора реагентного режима [6].

Химический состав техногенных отходов (кек отвальный) КСК исследован рентгенофлуоресцентным методом [8]. Рентгенофлуоресцентное исследование проведено на XRF-, scientific на измерительный аппарат XL3T-960 (США) Данные анализа приведены в таблице 3, 4.

Таблица 3. – Химический состав техногенных отходов (кек отвальный)

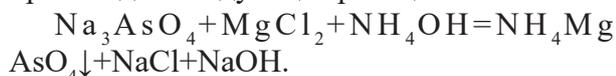
№ п/п	Химические элементы	Кек отвальный, мг/кг (ppm)	±2 б	Замечание
1	As	190	± 9	
2	Pb	60	± 7	
3	Sb	5067	± 32	
4	K	622	± 205	
5	Hg	14	± 7	
6	Fe	125	± 8	
7	Ca	303,2К	± 0,9К	
8	Sc	1273	± 154	
9	Au	5	± 1,2	
10	S	11,,4К	± 0,8К	
11	Cd	12	± 7	
12	Cr	52	±13	

Таблица 4. – Содержание веществ в кеке отвальном

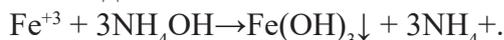
№ п/п	Наименование исследуемых веществ	Массовая доля, в %
1	Сурьма	2,5-3,0
2	Окись кремния	35,0-37,0
3	Окись кальция	3,0-4,0
4	Окис натрия	5,0-6,0
5	Мышьяк	0,4
6	Сера общая	16,0-17,0

Экспериментальная часть

Для обогащения сурьмы из техногенных отходов (кек отвальный) очень сильно мешают ионы Fe^{+2} , Fe^{+3} , As^{+3} . 1. Для извлечения и осаждения ионов мышьяка и железа использовали 16,5% раствор магнезиальной смеси ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$), в избытке гидроксида аммония и при этом происходит следующая реакция:



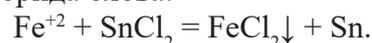
Магнезиальная смесь дает с арсенат-ионами AsO_4^{3-} – белый кристаллический осадок ортоарсенат аммония-магния. А также в процессе реакции гидроксид аммоний осаждают катионы железа Fe^{+3} :



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

1. Для осаждения двух валентных

ионов железа Fe^{+2} применяли 10% раствор хлорида олова:



10% раствор хлорид олова осаждают Fe^{+2} железа коричневым осадком хлорида железа (II) [7].

2. После очистки мышьяка и железа, проводили обогащения сурьмы из техногенных отходов (кек отвальный) в технических весах взвесили 100кг исследуемой пробы, загрузили в электрическую мешалку в течении 5 минут к исследуемой пробы добавляли 15% раствор перекиси водорода происходит пенообразование, для фильтрации их пропускают через хлопчатое полотно. Для определения массовой доли сурьмы пробы сушили 1 час при температуре 110°C в сушильных шкафах до постоянного веса. Результаты определения массовой доли сурьмы пробы приведены в таблице 5.

Таблица 5. – Массовая доля сурьмы в пробе кека отвального

Наименование исследуемой пробы	Масса отвального кека до флотации		Масса отвального кека после флотации	
	кг	%	кг	%
Кек отвальный	100	100	2,54	2,54

Выводы:

1. Для получения сурьмы из отвального кека сильно мешают ионы железа и мышьяка, поэтому предварительно удаляли их методом осаждения с применением специфически реагентов (магнезиальная смесь, аммиачная вода, и хлорид олова).

2. Для извлечения сурьмы из техногенных отходов применяли флотационный метод, для флотации использовали 15 % раствор перекиси водорода, т.к. раствор перекиси водорода обладает очень хорошими пенообразовательными свойствами.

В статье приведены результаты исследования обогащения сурьмы из техногенных отходов флотационным методом.

Рассмотрена схема фильтрации на дисковом вакуум-филтре. Изготовлен специальный гравитационный сепаратор высотой 12 см, диаметр 10 см. Установлено, что в процессе гравитации сурьмяные отходы классифицируются на легкие и тяжелые фракции, разделение фракций зависит от молекулярной массы веществ. Повышение извлечения окисленной сурьмы было проведено на основании подбора реагентного режима. рентгенофлуоресцентным методом исследован химический состав техногенных отходов (кек отвальный) КСК. Для извлечения и осаждения ионов мышьяка и железа использовали 16,5% раствор магнезиальной смеси ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_4OH$), в избытке гидроксида аммония.

Литература

1. Мониторинг, прогноз и подготовка к реагированию на возможную активизацию опасных процессов и явлений на территории Кыргызской Республики и приграничных районов с государствами Центральной Азии. – Бишкек, 2006. – с. 536.
2. Мельников, С.М. Сурьма / С.М. Мельников // М.: Металлургия, 1977 – 536 с.
3. Шиянов, Л. Г. Произв. сурьмы / Л.Г. Шиянов // М: Наука, 1961– С. 13-14.
4. Ысманов, Э.М. Обогащение сурьмяных отходов на основе гравитационного метода / Э.М. Ысманов, У.К. Абдалиев, Ы. Ташполотов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – №7 (часть 5). – 2016. – С.779-782.
5. Ысманов, Э.М. Получение ферросилиция из сурьмяных отходов Кадамджайского сурьмяного комбината электродуговым способом / Э.М. Ысманов // Вестник ОшГУ – 2016, № – С.
6. Родин, О.И. Изыскание эффективных реагентов собирателей для флотационного обогащения окисленной сурьмяной руды. / Родин О.И., Михеев Г.В., Богидаев С.А. // Вестник ИрГТУ №5 (64) 2012, с.140-143.
7. Цитович, И.К. Аналитическая химия – М.: Высшая школа, 1985. – 367 с.
8. Ибраимова, Ж.А. Исследование химического состава техногенных отходов (кека) Кадамджайского сурьмяного комбината / Тунгучбекова Ж.Т, Мурзубраимов Б.М., Ысманов Э.М. // Научный сборник «Наука и инноваций – современные концепции» международный научный форум 10 августа 2023 год.