

UOT 669.15.198+669.168

ƏHMƏD QARAYEV

**DARIDAĞ SÜRMƏ FİLİZİNDƏN ALINMIŞ SÜRMƏ  
MƏHLULUNUN REDUKSİYASI**

*İşdə Darıdağ sürmə filizinin ( $Sb_2S_3$ -50%) natrium qələvisində həllolması zamanı alınan tio və oksiduzların məhlulunun alüminium metalının tullantısı (lom) ilə reduksiyasından sürmə metalının alınması şəraiti verilmişdir. Prosesin reaksiya tənzimləməsi tərtib edilmiş, sürmənin alüminiumla reduksiyası üçün götürülmüş mol nisbətləri ( $Sb:Al = 1:0,45$ ) müəyyən edilmişdir. Prosesin aparılma müddəti maddələrin miqdarından asılı olaraq bir neçə saat, temperatur 293-303 K və mühtin pH-ı 11-12 həddində seçilmişdir. Alınmış amorf sürmənin çıxımı 97,55% olmuşdur. Nümunələrin diferensial termiki analizi NETZSCH STA 449F349F3 derivatografında, rentgenfaza analizi D2 PHASER "Bruker" ( $CuK\alpha$  şüalanma  $2\theta$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , 10-70 dərəcə) toz difraktometrində aparılmışdır. Süzüntüdə (filtrat) isə natrium alüminat və natrium sulfidin məhlullarının qarışığı alınmışdır. Filtratda olan sulfid ionları hidrogen peroksid məhlulu ilə oksidləşdirilmiş və məhlul sulfat turşusu ilə neytrallaşdırılmışdır. Neytrallaşmadan sonra məhlul buxarlandırılmış, müəyyən qatılığa çatdıqdan sonra kristallaşdırılmış və nəticədə natrium alüminium zəyi alınmışdır.*

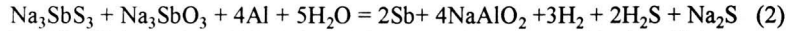
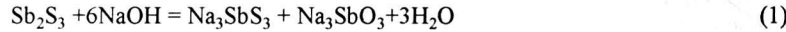
**Açar sözlər:** *Darıdağ sürmə filizi, natrium qələvisi, alüminium, reduksiya, sürmə, metal, çıxım, natrium alüminium zəyi.*

Sürmənin mineral və konsentratlarının işlənməsində pirometallurjiya metoduna nisbətən hidrometallurjiya üsulları daha çox üstünlük təşkil edir. Hazırda sürmə filizlərinin işlənməsində bir sıra hidrometallurji üsulları mövcuddur. Hidrometallurji üsulları sürmənin bir sıra birləşmələri, o cümlədən antimonit ( $Sb_2S_3$ ) və valentit ( $Sb_2O_3$ ) emal edilir. Bu birləşmələrin məhlulları keçirilməsi həm qələvi, həm də turşu həlledicilərinin iştirakı ilə mümkündür. Hazırda sürmə filizinin qələvi-sulfid məhlulları ilə işlənməsi daha çox yayılmış və geniş tətbiq tapmışdır.

İşdə [1] Darıdağ sürmə filizinin tərkibinin kimyəvi, termogravimetrik analizləri aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, nümunənin natrium hidroksidə həllolması zamanı, hissəciklərin ölçüsü 0,12-0,105 mm, filizdəki sürmə(III) sulfidin natrium hidroksidə nisbəti 1:1,4, temperatur 353-363 K, bərkim mayeyə nisbəti 1:6-8, prosesin aparılma müddəti 20-25 dəqiqə olduqda sürmə(III) sulfidin çıxımının 97,50% təşkil etdiyi verilmişdir. Sürmənin geniş yayılmış alınma üsullarından zəngin sulfid və sulfid-oksid filizlərinin reduksiya əritmə metodu və sürmənin qələvi sulfid məhlullarının elektrolizidir [2, s. 121]. Sürmə(III) sulfid [3] sürmə pentaxloridinin turşulaşdırılmış məhlulunda həll edilir və alınan sürmə(III) xlorid məhlulunun bir hissəsi sürmənin ayrılmasına yönəldilir, başqa bir hissə isə yenidən həllolmaya sərf edilir. Həll olunmayan qalıqdan kükürd çıxarılır və zənginləşdirilmiş qızıl tərkibli konsentrat alınır. İxtirada [4] sürmə xammalından sürmə(III) floridinin və onun reduksiyasından sürmə metalının alınması şəraiti verilmişdir. Bu məqsədlə alınan sürmə(III) florid ( $SbF_3$ ) məhlulunun valinlə ( $C_5H_{11}O_2N$ ) 1:(0,8-1,0) molyar nisbətində qarışıqlı təsirdən polad elektrod üzərində daxili elektroliz üsulu ilə sürmə metalı alınmışdır. İxtira [5] əlvan metalların metallurjiyasına, eyni zamanda sürmənin alınmasına aiddir. Təklif olunan üsulda, sürmə konsentratı dəmir(III) xloridin turşulaşdırılmış məhlulu ilə işlənir, kükürdü məhluldan ayırır, tərkibində nəcib metallar və sürmə olan məhlul elektroliz prosesinə yönəldilir.

Ədəbiyyat materiallarının analizindən görünür ki, sürmənin hidrometallurgiyasına aid xeyli işlər mövcuddur. Lakin tərəfimizdən təqdim olunan iş yuxarıda qeyd olunanlardan fərqli olaraq sürmənin tio və oksi duzlarının birbaşa məhlulda alüminiumla reduksiyasına həsr olunmuşdur.

**Təcrübi hissə.** İşdə Dandağ sürmə filizinin ( $Sb_2S_3$ -50%) natrium qələvisində həllolması zamanı alınan tio və oksi duzlarının məhlulundan istifadə olunmuşdur. Məhlulda sürmənin qatılığı 32,75% təşkil etmişdir. Sürmənin tio və oksi duzlarının alüminium metalının tullantısı (lom) ilə qarşılıqlı təsirdən qara rəngli amorf sürmə metalı ayrılır. Prosesin reaksiya tənliyi aşağıdakı kimi tərtib edilmişdir:



Birinci tənlik filizin natrium hidroksid məhlulunda həllolmasına, ikinci tənlik isə sürmənin tio və oksi duzlarının alüminiumla reduksiyasına aiddir.

Alınmış amorf sürmə dekantasiya yolu ilə məhluldan ayrılır, sonra qalıq filtərdən süzülür, təmiz yuyulur (pH 7) və 363-373K temperaturda qurudulur. Sürmənin alüminiumla reduksiyası üçün götürülmüş mol nisbətləri (Sb:Al = 1:0,65) müəyyən edilmişdir. Prosesin aparılma müddəti 2-5 saat, temperatur 293-303 K və mühitin pH-ı 11-12 həddində seçilmişdir. Süzüntüdə (filtrat) isə natrium alüminat və natrium sulfidin məhlullarının qarışığı alınır. Alınmış nümunələrin diferensial termiki analizi NETZSCH STA 449F349F3 (Almaniya) derivatoqrafında, rentgenfaza analizi D2 PHASER "Bruker" (CuK $\alpha$  şüalanma 2 $\theta$ , ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , 10-70 dərəcə) toz difraktometriyə aparılmışdır.

**Nəticələr və müzakirəsi.** Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, sürmənin hidrometallurji üsullarla alınması çox perspektivli olub, son dövrlər dünya praktikasında xeyli dərəcədə tətbiq edilməkdədir. Bunlardan əsasən sürmə sulfidin natrium sulfid-qələvi məhlulları ilə alınmış sürmənin həll olan duzlarından sürmə metalının elektroliz üsulu ilə alınmasıdır. Hər bir metodun müsbət və mənfi cəhətlərini nəzərə almaqla, ətraf mühiti çirkləndirməmək məqsədilə, tərəfimizdən sürmənin onun birləşmələrindən kimyəvi yolla alınması şəraiti tədqiq edilmişdir.

Təcrübələrlə sürmənin tio və oksi duzlarının alüminiumla reduksiyası şəraiti öyrənilmiş və işin gedişində hər təcrübə üçün tərkibində 3,27 q sürmə olan sürmə duzlarından ( $Na_3SbS_3 + Na_3SbO_3$ ).

İstifadə edilmişdir. Əvvəlcə sürmənin reduksiyasının alüminiumun miqdarından asılılığı aydınlaşdırılmışdır.

Cədvəldən məlum olmuşdur ki, alüminiumun miqdarı nəzəri miqdardan (1:0,45) müəyyən miqdar artıq sərf olunur. Belə ki, reduksiya prosesi zamanı alınan sürmənin kütləsi alüminiumun kütləsi ilə 0,65 qAl/1,0 q Sb nisbətindədir. Bu isə yuxarıdakı tənlikdən görüldüyü kimi reduksiyaedici olaraq ayrılan hidrogenin qaz halında olması ilə bağlıdır. Reaksiya zamanı ayrılan hidrogen qaz halında olduğundan hidrogenin hamısı nümunə ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilmir. Reduksiya prosesindən sonra sürmənin çıxımı 97,78%-ni təşkil edir.

Prosesin başlanğıcında reaksiyanın sürəti yuxarı olur. Lakin məhlulda hidroksil ionlarının qatılığı azaldıqca reduksiya prosesi zəifləyir və alınan sürmənin miqdarı da azalır. Prosesin gedişində əlverişli şərait məhlulda hidroksil ionlarının qatılığının sabit saxlanmasıdır. Temperaturun prosesin gedişinə təsiri çox azdır. Əsas mühitdə reduksiya prosesi ekzotermik olduğundan

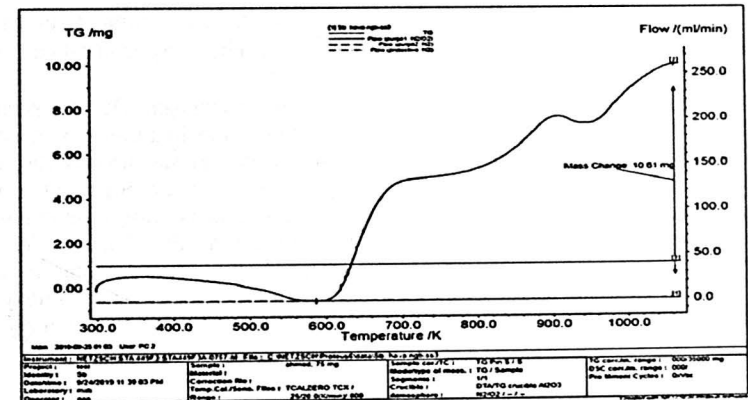
reaksiyanın gedişi zamanı məhlulun özü qızmağa başlayır və temperatur 343-353K-ə çatır. Vaxt isə götürülən maddələrin miqdarından asılı olaraq dəyişə bilər. Prosesin gedişi zamanı məhlulun qarışdırılması əsas şərtidir. Burada qarışdırma nəticəsində alüminiumun səthində olan hidrogen örtüyü asanlıqla ayrıldığından alüminium daha çox mənfi yükə malik olur. Bu da prosesin sürətini artırmış olur. Bu şəraitdə alınmış amorf sürmə nəm halda belə havada davamlıdır. Ona görə nümunənin açıq havada 373-383K temperaturda qurudulması mümkündür.

Cədvəl

**Sürmənin çıxımının alüminiumun miqdarından asılılığı**  
CSb =327q/l, T=343-353K, CNaOH=100 q/dm<sup>3</sup>, zaman 2 saat

Sb məh-un həcmi, ml	Məhlulda Sb miq-l, q	Al-un kütləsi, q	Ayrılan Sb-in kütləsi, q	Çıxım,%
10	3,27	1,45	2,85	87,15
10	3,27	1,75	3,02	92,25
10	3,27	2,05	3,19	97,55
10	3,27	2,35	3,20	97,85

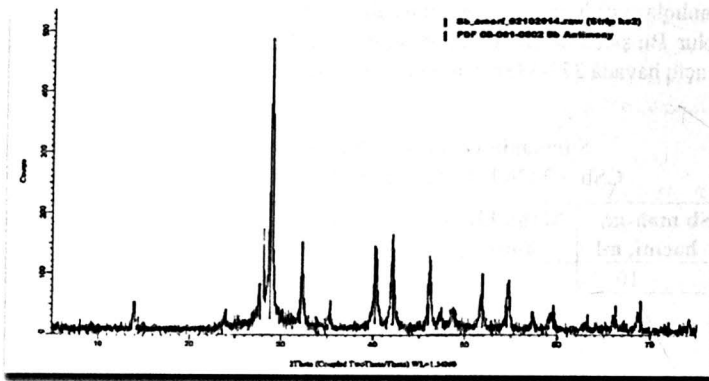
Alınmış amorf sürmə 1123-1223 K temperaturda flyus kimi götürülmüş natrium hidroksid və ya natrium tetraboratın iştirakı ilə əridilməklə təmiz sürmə metalı alınmışdır. Sürmənin ərimə temperaturu 902,8 K, sıxlığı isə 6,6832 q/sm<sup>3</sup> təşkil etmişdir. Nümunənin termoqrammetrik analizi aparılmış və nəticələr şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. Sürmənin termoqrammetrik ayrısı.

Şəkildən görüldüyü kimi analiz üçün götürülən sürmənin (75mq) 1073K temperaturda kütlə artımı 10.61mq olmuşdur. Bu sürmənin oksidləşməsi zamanı əmələ gələn sürmə III və IV oksidin hesabına baş vermişdir. Nəzəri olaraq 94,54 mq  $Sb_2O_4$  alınmalı idi. Lakin əvvəlcə əmələ gələn  $Sb_2O_3$ -ün 900K temperaturda bir hissəsi sublimasiya etməyə imkan tapmış, digər hissəsi

isə davamlı (10.61mq) sürmə(IV) oksidə çevrilmişdir. Analizin nəticələrindən nümunədə başqa qarışıqların olmadığı məlum olmuşdur. Həmçinin nümunənin rentgen faza analizi aparılmış və nəticələr şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Sürmə metalının difraktoqramı.

Nümunənin rentgen faza analizinin nəticələri (PDF 00-001-0802) onun standartın qiymətinə uyğun olduğunu göstərmişdir.

Beləliklə, Darıdağ sürmə filizindən alınmış sürmənin qələvi sulfid məhlulunun bir başa alüminiumla reduksiyasından adı şəraitdə amorf sürmə alınmışdır. Amorf sürmənin 1073-1173K temperaturda əridilməsindən təmiz metal sürmə əldə edilmişdir. Metal sürmədən bir sıra ərintilərin alınmasında, amorf sürmənin özündən isə kosmetik vasitə kimi, qaş və kirpiklərin qaraldılmasında, eyni zamanda gözlərin müalicəsində istifadə edilə bilər.

İşin davamı olaraq sürmənin süzüntüsü də (məhlul) işlənmişdir. Əvvəlcə süzüntüdə olan hidrosil ionlarının qatılığını (pH=1-2 tərtib) azaltmaq üçün məhlula müəyyən həcmdə karbon qazı verilmişdir. Sonra süzüntüdə olan sulfid ionlarını oksidləşdirmək məqsədi ilə qatı hidrogen peroksid məhlulundan istifadə edilmişdir. Oksidləşmə prosesi qurtarıqdan sonra (məhlulda S<sup>2-</sup> ionlarının olmadığı yoxlanılır) məhlul sulfat turşusu ilə turşulaşdırılır və məhlulun pH-ı 4-5 həddinə nizamlanır ki, bu zaman alüminium sulfat və natrium sulfat duzlarının qarışığı əmələ gəlir. Alınan duzlar qarışığında Al və SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionlarının nisbəti müəyyən edilmiş və natrium alüminium sulfatın tərkibinə uyğunlaşdırılmışdır. Məhlul buxarlandırılaraq, müəyyən qatılığa çatdırılmış və kristallandırılmışdır. Nəticədə ikinci məhsul olaraq natrium alüminium zəyi alınmışdır.

### ƏDƏBİYYAT

1. Qarayev Ə. Darıdağ sürmə filizindən sürmə(III) sulfidin natrium hidroksidlə məhlula keçirilməsi. AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri, 2016, № 2, s. 13-19.
2. Мельников С.М., Разловский А.А., Шуклин А.М. и др. Сурьма. М.: Металлургия, 1977, 536 с.
3. Жирков Е.П., Каздобин А.В., Башлыкова Т.В., Соложенкин П.М., Усова С.В., Иванова Н.К., Соложенкин И.П., Соложенкин О.И. Способ переработки золотосодержащего сурьмяного концентрата. RU 2254386, 2005.

4. Земнухова Л.А., Макаренко Н. В. Способ получения металлической сурьмы из сурьмяного сырья. RU 2409686, 2011.
5. Розловский А.А., Бондаренко Е.В., Дьяков В.Е., Звонков Ю.Ф. Способ получения сурьмы из концентрата. RU 2219267, 2003.

AMEA Naxçıvan Bölməsi  
E-mail: ahmedgaraev@mail.ru

Ahmad Garayev

### REDUCTION OF ANTIMONY SOLUTIONS OBTAINED FROM ANTIMONY ORE DARYDAGH

The paper explored the process of recovery, solution sulphides-alkaline antimony. The reduction process was carried out with the participation of aluminium (Al), the dependence of the mass of the reduced drive (Sb ;Al=1: 0,75) and the concentration of hydrogen ions (pH=11-12). As a result of the recovery process, the composition of the isolated amorphous antimony was subjected to chemical, differential thermal (DTA) and x-ray analysis (RFA). The output of metal was ~97,78%.

At the end of the process, amorphous antimony melts at a temperature of 1123 – 1223 K. with sodium hydroxide or sodium tetra borate and a pure metal antimony is obtained.

**Keywords:** reduction, sodium hydroxide, aluminum, reduction, antimony, metal, sodium-aluminum alum.

Ахмед Гараев

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАСТВОРА СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ДАРЫДАГСКОЙ СУРЬМЯНОЙ РУДЫ

В работе исследован процесс восстановления растворов сульфидов-щелочной сурьмы, полученных из дарыдагской сурьмяной руды. Процесс восстановления проводился с участием алюминия (Al), с зависимостью массы восстановленного реагента (Sb:Al = 1: 0,75) и концентрацией ионов водорода (pH=11-12). В результате процесса восстановления выделенная аморфная сурьма была подвергнута химическому, дифференциально-термическому (ДТА) и рентгеноструктурному анализу (РСА). Выход металла составил ~97,78%. В конце процесса аморфная сурьма плавится при температуре 1123-1223 К с флюсом гидроксидом натрия или тетра боратом натрия и получается чисто металлическая сурьма. В качестве продолжения работы был разработан фильтрат (раствор) и получены натрий-алюминиевые квасцы.

**Ключевые слова:** дарыдагская сурьмяная руда, восстановление, гидроксид натрия, алюминий, редукция, сурьма, металл, натрий-алюминиевые квасцы, выход.

(AMEA-nın müxbir üzvü Əli Nuriyev tərəfindən təqdim edilmişdir)

Daxilolma tarixi:

İlkin variant 14.10.2019

Son variant 13.12.2019