

SÜRMƏ(III)SULFİDİN DARIDAĞ SÜRMƏ PARILTISINDAN SÜBLİMƏ METODU İLƏ ALINMASI PROSESİNİN TƏDQIQI

A.M.Qarayev, G.F.Rəhimli, B.Z. Rzayev

AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutu

Sürmə(III)sulfidin Darıdağ sürmə parıltısından alınmasının süblimə prosesinin şəraiti tədqiq edilmişdir. Filiz nümunəsi makrokomponentlərə görə kimyəvi analiz və alınan məhsul spektral analiz edilmişdir. Sürmə parıltısından sürmə(III)sulfidin sübliməsinin optimal şəraiti—temperatur 600°C , vakuum $4 \cdot 10^{-2}$ mm c.süt., 2 q nümunə üçün 10 dəqiqə vaxt müəyyən olunmuşdur. Həmin şəraitdə alınmış sürmə(III)sulfidin təmizliyi 99,90% olub sənayenin MSTŞ 996—41-ə görə buraxdığı iki növ Sb_2S_3 -dən tərkib göstəricilərinə görə üstündür.

Sürmə(III)sulfiddə xüsusi fotoelektrik xassəsinin olması ilə bağlı o son illər daha böyük əhəmiyyət kəsb etməyə başlamışdır. Spektrin görünən sahəsində fotokeçiricilik kəmiyyətinin böyüklüyü sürmə(III)sulfidi daha maraqlı edir. Eyni zamanda Sb_2S_3 -də fotoelektrik və optik xassələr vardır. Ona görə də sürmə(III)sulfiddən televizor istehsalında istifadə olunur. Sürmə(III)sulfidin xüsusi növləri pirotexnikada, saxsı qablar və kibrit istehsalında, baytarlıqda istifadə edilir.

Qeyd olunanları nəzərə alan tədqiqatçılar sürmə(III)sulfidin müxtəlif materiallardan istifadə edərək alınması üçün metodlar işləyib hazırlamışlar.

Müəlliflər [1] sürmə(III)sulfid almaq üçün sürmə(III)xlorid məhluluna xlorid turşusu mühitində kristallik natrium sulfidlə təsir edilməsi üsulunu təklif etmişlər. İşdə istifadə olunan sürmə(III)xlorid isə metal sürməni xlor qazı ilə xlorlaşdırmaqla alınmış və qarışıqlardan təmizlənmişdir.

Közərtmə zamanı alınan sürmə tullantılarından distillə yolu ilə sürmə(III)sulfidin

alınma şəraiti tədqiq edilmişdir [2]. İşdə qovulma məhsulu 13%-li xlorid turşusu ilə işlənmişdir. Bu zaman temperatur $95\text{--}100^{\circ}\text{C}$, mayenin bərkə nisbəti 5:1, xlorid turşusunun miqdarı nəzəri hesablanmış miqdardan 4 dəfə artıq götürülmüşdür. Məhlula keçən sürmə natrium sulfidlə çökdürülmüş, alınan sərbəst kükürdü həll etmək üçün sürmə(III)sulfid natrium sulfidlə qaynadılmış və həmin məhlulla da yuyulmuşdur.

İşdə [3] ərinmiş sürmədən kükürd qazı buraxmaqla sürmə(III)sulfidin alınması metodikasını təklif edilir. Kükürd buxarı verilib qurtarıqdan sonra ərinti 0,3—1 saat qarışdırılır. Kükürd stexiometrik miqdarın 103—115%-i qədər sərf olunur.

Göstərilən və verilməyən çoxsaylı ədəbiyyat materialının araşdırılması göstərmişdir ki, Sb_2S_3 -ün birbaşa filizdən alınması üsulu işlənməmişdir. Ona görə də sürmə(III)sulfidin geniş praktiki tətbiqi və ucuz xammal bazasının olmasını nəzərə alaraq onun Darıdağ (Naxçıvan Muxtar Respublikası) sürmə parıltısı mineralından alınması üçün metod işləmək qərarə alınmışdır.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Təcrübələri aparmaq üçün Darıdağ sürmə filizindən nümunələr gətirib əsas komponentlərə görə analiz edildi. Əvvəl sürmənin miqdarı təyin edildi. Bunun üçün 1,2465 nümunə 10%-li natrium sulfid məhlulunda qızdırma şəraitində həll edildi. $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = 2\text{Na}_3\text{SbS}_3$. Məhlul həllolmayan hissədən ayrıldı və süzüntüdə sürmə bromometrik və çəki—sulfid metodları ilə təyin

edildi [4,s.33]. Hesablamalar göstərdi ki, filizdə 64.85% Sb_2S_3 vardır.

Yuxarıdakı metodlarla paralel olaraq Sb_2S_3 -ün miqdarı 700°C temperaturda 2 mm c. süt. vakuumda süblimə etməklə də təyin edildi. Bu zaman sürmə(III)sulfidin miqdarı artıq olub 86.50%-ə çatır. Göründüyü kimi, təyinat metodlarının nəticələri nəinki bir-birinin üzərinə düşür, hətta böyük fərq alınır. Əlbəttə, bu fərqi seçilmiş metodların verə

biləcəyi səhflə əlaqələndirmək olmaz. Ona görə sürmənin filizdə təyini üçün üçüncü metod [5, s. 25] seçildi. Nəticəsi vakuumba süblimədən alınan rəqəmə (86,20%) uyğun gəldi.

Aparılan üç metodla alınan nəticələri müqayisə etdikdə, belə qənaətə gəlmək olar: sürmə filizdə iki – sulfid və oksid formalarında. Ona görə də filizi natrium sulfid

məhlulu ilə işlədikdə sürmənin sulfid forması həll olaraq məhlula keçir, oksid forması isə həll olmayaraq qalır. Əgər çıxardığımız nəticə düzdürsə, bəs onda nə üçün süblimə zamanı sürmə(III)sulfidin miqdarı çox alınır. Bu suala cavab vermək üçün filizi təşkil edən əsas komponentlər kimyəvi və bütün komponentlər spektral analiz edilmişdir(cədvəl 1,2).

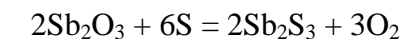
Cədvəl 1. Sürmə filizinin kimyəvi analizi

Nümunə,q	Tərkibində komponentlər,%										Cəmi,%
	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ O ₃	S	R ₂ O ₃	SiO ₂	Ca	Mg	Na+K	nəmlik.	həll olm. komp.	
2.3450	64.90	21.60	7.08	1.68	1.51	0.68	0.40	0.52	0.71	1.02	100.10

Cədvəl 2.Sürmə filizinin spektral analizi

Be	Te	Tl	Sb	Mn	Au	Pb	Mg	Si	W	Cr	Fe	Sn	İn
yox	yox	yox	>1.0	0.001	yox	0.008	0.35	>1%	yox	yox	0.3	yox	yox
Ni	Bi	Al	Cu	Ti	Y	Mo	V	Şr	La	Ba	Ca		
0.05	yox	0.5	0.02	0.02	yox	0.002	yox	0.02	yox	0.05	0.6		

1-ci cədvəldəki rəqəmlərdən görünür ki, filizin tərkibində 7.08% sərbəst kükürd vardır. Belə güman etmək olar ki, sürmə(III)sulfidin sübliməsi prosesi ilə eyni zamanda başqa proses, sürmə(III)oksidin aşağıdakı tənlik üzrə sulfidləşməsi də baş verir.



1 və 2-ci cədvəllərdən eyni zamanda

görünür ki, filizin tərkibində süblimə edə bilən iki komponent Sb₂S₃ və S vardır. Qalan komponentlər isə praktiki olaraq süblimə etmir.

Sb₂S₃-ün sübliməsinin optimal şəraitini müəyyən etmək üçün, temperaturun sabit vakuumba (2 mm c. süt.) Sb₂S₃-ün süblimə tamlığında təsiri öyrənilmişdir. Nəticələr cədvəl 3-də verilir.

Cədvəl 3. Sürmə(III)sulfidin süblimə dərəcəsinə temperaturun təsiri

Filiz nümunəsi, q	Təc.apar. vaxtı, dəq	Temperatur, °C	Süblimə dərəcəsi,%
2.2140	30	300	-
—	—	400	-
—	—	500	-
—	—	600	99.75
—	—	700	99.82

Təcrübələrin nəticələrindən görünür ki, 2 mm c.süt. vakuumda 600 °C-ə qədər temperaturda sürmə(III)sulfid süblimə etmir. 700°C temperaturdakı nəticələr isə 600°C-dəkindən fərqlənir. Ona görə də 600°C

temperatur filizdən Sb_2S_3 -ün sübliməsi üçün optimal ola bilər.

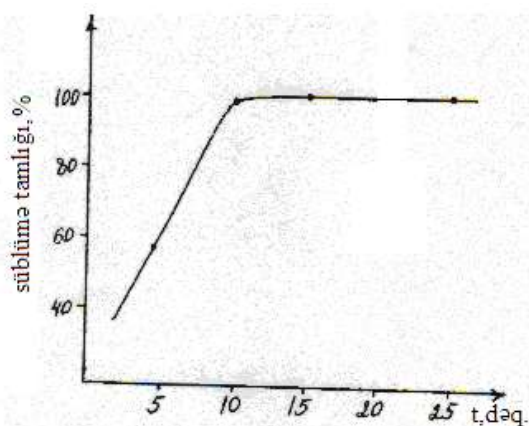
Eyni zamanda müxtəlif temperaturda nisbətən dərin vakuumda ($4 \cdot 10^{-2}$ mm c.süt.) da təcrübələr aparılmışdır. Vaxt bütün təcrübələrdə 30 dəqiqə olmuşdur (cədvəl 4).

Cədvəl 4. Temperaturun sürmə(III)sulfidin sübliməsinə təsiri

Nümunə, q	Temperatur, °C	Sb_2S_3 -ün süblimə dərəcəsi, %
3.5340	400	–
–	500	20.24
–	600	99.80
–	700	99.90

Cədvəldəki rəqəmlərdən görünür ki, $4 \cdot 10^{-2}$ mm c. süt. vakuumda Sb_2S_3 -ün sübliməsi 500°C-dən başlayır. Lakin həmin temperaturda sürmə(III)sulfidin cəmi 20%-i süblimə edir ki, bu da praktiki əhəmiyyət kəsb etmir. Sonrakı seriyə təcrübələr sürmə(III)sulfidin süblimə dərəcəsinin vaxtdan

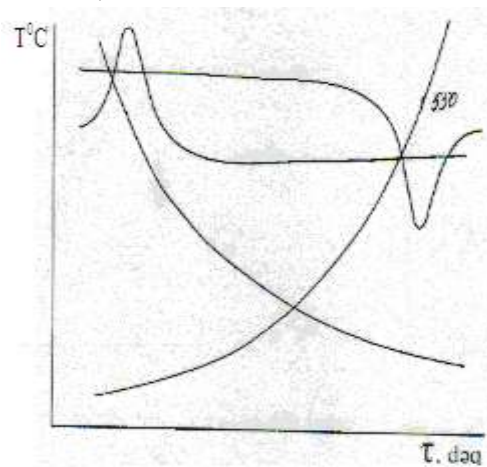
asılılığını müəyyən etmək üçün aparılmışdır. Vakuum yenə də $4 \cdot 10^{-2}$ mm c.süt. temperatur isə 600°C sabit saxlanılmışdır. 4 q filiz nümunəsi kvarts qayıqçıqda reaktora və o da peçə yerləşdirilir (peç temperaturu aldıqdan sonra). Nəticələr şəkil 1-də verilir



Şəkil 1. Təcrübələrin aparılma müddətinin Sb_2S_3 -ün süblimə tamlığına təsiri

1-ci şəkildəki əyridən göründüyü kimi, sürmə(III)sulfidin tam sübliməsi 10 dəqiqəyə başa çatır.

Süblimə üsulu ilə alınmış(III)sulfidin termoqramı çıxarılmışdır (şək.2).



Şəkil 2. Sb_2S_3 -ün termoqramı

Şəkildən göründüyü kimi Sb_2S_3 -ün ərimə temperaturu 550°C olmuşdur. Bu da sürmə duzlarının hidrogen sulfidlə qarşılıqlı təsirdən alınmış Sb_2S_3 -ün ərimə temperaturuna uyğun gəlir.

Birbaşa sürmə parıltısından alınmış sürmə(III)sulfiddə mikroqarışıqların miqdarını təyin etmək üçün Sb_2S_3 nümunəsi spektral analiz edilmişdir (cədvəl 5.).

Cədvəl 5. Sb₂S₃-ün spektral analizi

Be	Te	Tl	Sb	Mn	Se	Pb	Mg	Si	W	Cr	Fe	Sn	İn	Ni
-	-	-	>1.0	0.001	-	0.0001	0.002	0.0002	-	-	0.0003	-	-	-
Bi	Al	Ti	Mo	V	Cu	Ag	Co	Zr	Sr	La	Ce	Ba	Ca	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Darıdağ sürmə filizindən alınmış 996-41-ə görə 2 növ sürmə(III)sulfid buraxılır sürmə(III)sulfid sənayedə kükürlə sürmənin - STS 1 və STS 2. Müqayisə cədvəl 6-da əridilməsindən istehsal olunan sürmə(III) verilir. sulfidlə müqayisə edilmişdir. Sənayedə MSTŞ

Cədvəl 6. Filizdən alınmış Sb₂S₃-ün STS 1 və STS 2 ilə müqayisəsi

Təyin olunan komponentlər	STS 1	STS 2	Filizdən alınmış Sb ₂ S ₃
Sürmə	69–73	69–73	71.62
Ümumi kükürd	25–28.3	25–28.3	28.1
Sərbəst kükürd artıq olmamalıdır	0.07	0.1	0.01
Arsen(III)sulfid, artıq olmamalıdır	0.2	1.0	izləri
Nəmlilik	0.2	normallaşdırılmır	yoxdur
Çar arağında həll olmayan maddələr, artıq olmamalıdır	0,3	0,3	yoxdur

Müqayisə aydın göstərir ki, filizdən göstəricilərə görə sənayenin buraxdığı STS 1 süblimə üsulu ilə alınmış Sb₂S₃ bütün və STS 2 növlü məhsullardan üstündür.

ƏDƏBİYYAT

1. Винаров И.В., Фрайман И.Б. О получении реактивно-чистых препаратов трихлористой, трехсернистой и пятиокиси сурьмы. Уч. Зап. Центр НИИ оловян. пром-ти 1964. №1.С. 48–58.
2. Бургенов Е.С., Ионова Л.Ф. Исследование процесса получения Sb₂S₃ из сурьмяных возгонов. В сб. Химия и хим. техн., вып. 2. Алма-ата. 1971. С. 119–122.
3. Авт. свидет. СССР №882934
4. Аналитическая химия элементов. Сурьма. М.: Наука. т.1. 1978. 250 с. (4,с.33)
5. Сурьма. / Под ред. Мельникова С.М. М.: Металлургия. 1977. 536 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА СУРЬМЫ(III) МЕТОДОМ ВОЗГОНКИ

А.М.Караев, Г.Ф.Рагимли, Б.З.Рзаев

Разработан метод получения сульфида сурьмы(III) из Дарыдагского сурьмяного блеска методом возгонки. Проба руды и полученный возгон были анализированы химическим и

спектральным методами. В результате исследований установлены оптимальные условия получения Sb_2S_3 из сурьмяного блеска: температура $600^{\circ}C$, давление $4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Для получения 4 г пробы необходимо 10 минут. В этих условиях чистота полученного Sb_2S_3 составляет 99.90%. А это по основным показателям превосходит выпускаемый в промышленности Sb_2S_3 по МСТШ 996–41.

**RESEARCH INTO OBTAINING OF ANTIMONY (III) SULPHIDE BY MEANS OF
SUBLIMATION METHOD**

A.M.Garayev, G.F.Rahimli, B.Z.Rzayev

The method of obtaining by the sublimation method of antimony (III) sulphide from the Darydag antimonite glance has been developed. The ore sample and obtained sublimate analyzed by chemical and spectral methods. As a result of researches, optimum conditions of obtaining of Sb_2S_3 from antimonite glance determined: temperature of $600^{\circ}C$, vacuum of $4 \cdot 10^{-2}$ mm of mercury column. For obtaining of 4 g of sample 10 minutes are required. Under these conditions the purity of obtained Sb_2S_3 is 99.90 %. It excels by basic indices the samples of Sb_2S_3 produced in industry on the MSTSH 996-41.