

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЫ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЫШЬЯКА ИЗ АНТИМОНАТНОГО КОНЦЕНТРАТА

© 2018 г. А.Ж. Терликбаева, А.О. Сыдыков, Ф.А. Бердикулова, Е.А. Мазулевский

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»  
(РГП «НЦ КПМС РК»), г. Алматы, Казахстан

*Статья поступила в редакцию 01.06.17 г., доработана 03.11.17 г., подписана в печать 13.11.17 г.*

Представлен разработанный авторами способ получения черновой сурьмы с низким содержанием мышьяка из антимонатного концентрата, содержащего 47,77 % Sb и 0,17 % As. Основу концентрата составляет гексагидроксоантимонат натрия, или минерал мопунгит. При восстановлении концентрата коксом по традиционной технологии получена черновая сурьма с повышенным содержанием мышьяка — 0,34 %. Для его снижения в черновом металле до 0,1 % и исключения отдельной стадии рафинирования сурьмы от мышьяка предложена восстановительная плавка в присутствии плюмбита натрия или оксида свинца, в результате которой получена черновая сурьма с содержанием мышьяка 0,07–0,1 %. Процесс восстановительной плавки антимонатного концентрата на черновую сурьму проводился в печи с силитовыми нагревателями в алундовых тиглях с навесками шихты 100–150 г. Содержание основного металла и примесей в черновой сурьме определялось химическим и атомно-абсорбционным способами. Форма нахождения мышьяка в концентрате оценивалась рентгенофазовым анализом с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\beta$ -фильтр). Показано концентрирование мышьяка в шлаковой фазе в виде диарсената свинца  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ . Проведены термогравиметрические исследования процесса восстановительной плавки шихты, состоящей из антимонатного концентрата, оксида свинца и кокса, в результате которых установлено, что процесс образования металлической сурьмы протекает в интервале температур 445–950 °C.

**Ключевые слова:** антимонатный концентрат, восстановительная плавка, оксид свинца, плюмбит натрия, черновой металл, шлак, содержание мышьяка.

**Терликбаева А.Ж.** — докт. техн. наук, 1-й зам. генерального директора РГП «НЦ КПМС РК» (050036, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Жандосова, 67). E-mail: alma\_terlikbaeva@mail.ru.

**Сыдыков А.О.** — докт. техн. наук, директор департамента научных исследований РГП «НЦ КПМС РК». E-mail: depart-science@mail.ru.

**Бердикулова Ф.А.** — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник отдела НИОКР РГП «НЦ КПМС РК». E-mail: pheruza\_b@mail.ru.

**Мазулевский Е.А.** — канд. хим. наук, зав. лабораторией чистых химических веществ РГП «НЦ КПМС РК». E-mail: depart-science@mail.ru.

**Для цитирования:** Терликбаева А.Ж., Сыдыков А.О., Бердикулова Ф.А., Мазулевский Е.А. Получение металлической сурьмы с низким содержанием мышьяка из антимонатного концентрата // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 2. С. 28–33. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-28-33.

*Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Berdikulova F.A., Mazulevsky E.A.*

### **Producing metallic antimony with the low arsenic content from antimony concentrate**

The paper provides the method developed by the authors to produce low-arsenic crude antimony from the antimony concentrate containing 47,77 of Sb and 0,17 % of As. The basis of the concentrate is sodium hexahydroxoantimonate or mopungite mineral. Concentrate reduction with coke according to the traditional technology produced crude antimony with a high arsenic content — 0,34 %. To reduce arsenic content in crude metal to 0,1 % and eliminate a separate stage of antimony refining from arsenic, reduction melting is proposed in the presence of sodium plumbite or lead oxide. This allows obtaining crude antimony with an arsenic content of 0,07–0,1 %. The process of antimony concentrate reduction melting on crude antimony was carried out in an oven with silicon carbide heaters in alundum crucibles with charge batches 100–150 g each. The content of base metal and impurities in crude antimony was determined by chemical and atomic absorption methods. The form of arsenic in the concentrate was determined by X-ray phase analysis using the DRON-3 automated diffractometer ( $\text{CuK}_\alpha$  radiation,  $\beta$  filter). Arsenic concentration in the slag phase in the form of  $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$  lead diarsenate is shown. Thermal gravimetric analysis was performed for reduction melting of charge consisting of antimony concentrate, lead oxide and coke and it was found that metal antimony formation occurs in a temperatures range of 445–950 °C.

**Keywords:** antimony concentrate, reduction melting, lead oxide, sodium plumbite, crude metal, slag, arsenic content.

**Terlikbayeva A.Zh.** — Dr. Sci. (Tech.), First deputy of general director, National Center for Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan (NC CPMRM RK) (050036, Republic of Kazakhstan, Almaty, Zhandosov str., 67).  
E-mail: alma\_terlikbaeva@mail.ru.

**Sydykov A.O.** — Dr. Sci. (Tech.), Director of Department of scientific research, NC CPMRM RK.  
E-mail: depart-science@mail.ru.

**Berdikulova F.A.** — Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, NC CPMRM RK. E-mail: pheruza\_b@mail.ru.

**Mazulevsky E.A.** — Cand. Sci. (Chem.), Head of Laboratory of pure chemicals, NC CPMRM RK.  
E-mail: depart-science@mail.ru.

**Citation:** Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Berdikulova F.A., Mazulevsky E.A. Poluchenie metallicheskoj sur'my s nizkim soderzhanijem mysh'yaka iz antimonatnogo kontsentrata. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 2. P. 28–33.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-2-28-33.

## Введение

Исходным сырьем в производстве сурьмы являются сурьмяные концентраты, полученные из сульфидных или смешанных сурьмяных руд. Процесс получения металлической сурьмы предусматривает восстановительную или реакционную плавку сурьмяных концентратов с получением черновой сурьмы и дальнейшим рафинированием ее от примесей [1–4]. Данная технологическая схема работает на предприятиях ведущих производителей сурьмы.

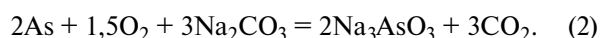
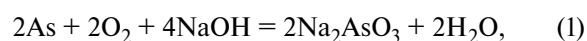
Сурьму также получают гидрометаллургическим способом переработки сырья — выщелачиванием сурьмяных руд и концентратов сульфидно-щелочными растворами [5–7]. В производство сурьмы кроме сульфидных руд вовлекаются различные Sb-содержащие вторичные и техногенные материалы: сплавы, пыли свинцового производства, шлаки гидрометаллургической переработки цинкового сырья и др. [8–11].

Промышленный интерес также может представлять антимонатный концентрат щелочного рафинирования свинца, в котором содержится 40–48 % Sb. Сурьмяной концентрат образуется следующим образом. Жидкий черновой свинец многократно пропускают при температуре 420–450 °С через расплав гидроксида натрия и поваренной соли. В расплав непрерывно в течение процесса загружают натриевую селитру, разлагающуюся с выделением кислорода. Примеси, реагируя с рафинировочными флюсами, образуют плав арсената, станната и антимоната натрия. Его перерабатывают гидрометаллургическим способом с переводом мышьяка и избытка щелочи в раствор, а сурьма концентрируется в нерастворимом остатке — антимонатном концентрате [12], из которого восстановлением можно получить металлическую сурьму. Однако присутствие значительных количеств

мышьяка, олова, свинца и железа в концентрате приводит к загрязнению металлической сурьмы указанными элементами. Для получения металла чистых марок требуется глубокое рафинирование сурьмы от примесей в несколько стадий. При этом на каждой из них возможны потери Sb со шлаком или в возгоны. Для снижения потерь сурьмы и повышения технико-экономических показателей переработки антимонатного концентрата нами предложен способ получения металлической сурьмы с низким содержанием мышьяка, которое в чистых сортах металла обычно допускается до 0,1 %.

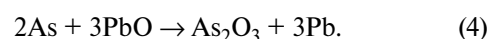
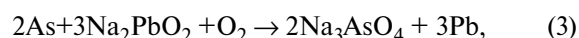
На практике удаление мышьяка из черновой сурьмы осуществляется ее рафинированием расплавом гидроксида натрия и/или карбонатом натрия при контакте с кислородом воздуха после стадии рафинирования от железа.

Гидроксид и карбонат натрия служат растворителем оксидов мышьяка по следующим реакциям:



В данной статье приведены результаты исследования по снижению содержания As до 0,05–0,1 % в черновом металле, исключающие отдельную стадию рафинирования черновой сурьмы от мышьяка за счет ее совмещения с процессом восстановительной плавки. При этом плавка концентрата проводится с добавкой плюмбита натрия  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  или оксида свинца PbO.

Химизм процесса заключается в том, что плюмбит натрия или оксид свинца окисляют мышьяк по реакциям



При этом происходит частичное рафинирование от олова, а оксид мышьяка, арсенат и станнат натрия переходят в шлак. Выбор окисляющего мышьяк реагента обусловлен тем, что он не должен восстанавливаться вплоть до температуры плавления сурьмы (до 630,5 °С). Поэтому для данного способа не годятся, например, калийная или натриевая селитры. Но именно плюмбит или оксид свинца взаимодействуют с находящимся в расплавленной сурьме мышьяком [13]. По закону действующих масс в первую очередь окисляется сурьма, но при выдержке в течение 20–30 мин при 700 °С восстанавливаются оксиды сурьмы и окисляются мышьяк и частично олово.

## Методика эксперимента

Исходным сырьем служил антимонатный концентрат, содержащий, мас. %: 47,77 Sb, 0,17 As, 0,68 Pb, 0,47 Sn и 0,21 Fe. Концентрат — остаток от выщелачивания шлаков рафинирования свинца — в основном состоит из гексагидроксиантимоната натрия, или минерала мопунгита (рис. 1).

В качестве флюсов применяли оксид свинца и плюмбит натрия марки «ХЧ», восстановителем был специальный кокс зольностью 12 %.

Эксперименты по восстановительной плавке концентрата проводили в печи с силитовыми нагревателями в алундовых тиглях с навесками шихты по 100–150 г. Измерение температуры осуществляли хромель-алюмелевыми термopарами. Антимонатный концентрат шихтовали с 14–15 % размолотого кокса и с 0,5–3,0 % плюмбита натрия ( $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ ) или оксида свинца ( $\text{PbO}$ ). Полученную шихту плавил по ранее установленному оптимальному режиму при температуре 900–950 °С в течение 25 мин [14–16]. По окончании плавки шлак и черновую сурьму разливали отдельно с

последующим анализом этих продуктов. Исследование полученных металлов на содержание примесей выполняли в аттестованной лаборатории НЦ КПМС РК на атомно-абсорбционном спектрофотометре 240FS.

Рентгенодифрактометрический анализ проводился на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\beta$ -фильтр) в следующих условиях:  $U = 35$  кВ,  $I = 20$  мА, съемка с шагом  $\theta - 2\theta$ , детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полук количественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретация дифрактограмм осуществлялась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

Термогравиметрический анализ выполнялся на дериватографе Q-1000/D системы F. Paulik, J. Paulik и L. Erdey фирмы MOM (Венгрия). Метод основан на регистрации прибором изменений термохимических и физических параметров вещества, которые могут быть вызваны при его нагревании. Термохимическое состояние пробы описывается кривыми:  $T$  (температурной),  $DTA$  (дифференциальной термоаналитической),  $TG$  (термогравиметрической) и  $DTG$  (дифференциальной термогравиметрической). Последняя из представленных кривых является производной от  $TG$ -функции.

Съемка осуществлялась в воздушной среде в диапазоне температур 20–1000 °С; режим нагревания — динамический ( $dT/dt = 10$  град/мин); эталонное вещество — прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; навеска образца — 50 мг.

Чувствительность измерительных систем составляла 250 мкВ ( $DTA$ ) и 500 мкВ ( $DTG$ ).

## Обсуждение результатов

Результаты исследования влияния расхода плюмбита натрия и оксида свинца на содержание мышьяка в черновом металле, полученном при восстановительной плавке антимонатного концентрата, приведены в таблице. Из ее данных видно, что при плавке антимонатного концентрата без соединений свинца содержание мышьяка в получаемом металле достигает 0,34 %. Добавление в шихту 0,5 % плюмбита натрия или оксида свинца снижает его до 0,188 % и 0,24 % соответственно.

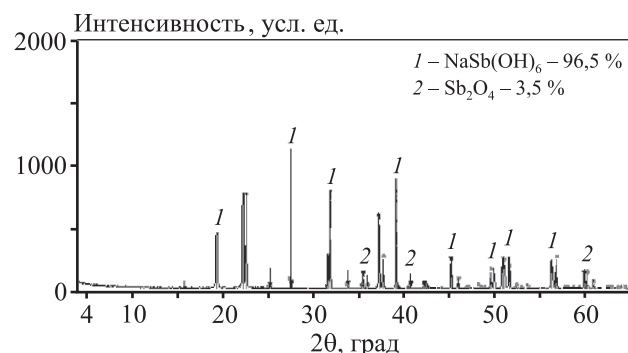


Рис. 1. Дифрактограмма антимонатного концентрата

### Влияние расхода пюмбита натрия и оксида свинца на содержание мышьяка в черновой сурьме

| № опыта | Расход флюсов, %          |              | Содержание металлов в сплаве, % |       |      |
|---------|---------------------------|--------------|---------------------------------|-------|------|
|         | $\text{Na}_2\text{PbO}_2$ | $\text{PbO}$ | Sb                              | As    | Pb   |
| 1       | —                         | —            | 96,22                           | 0,34  | 2,01 |
| 2       | 3,0                       | —            | 92,37                           | 0,009 | 5,79 |
| 3       | 2,0                       | —            | 93,72                           | 0,082 | 4,38 |
| 4       | 1,0                       | —            | 95,21                           | 0,148 | 3,22 |
| 5       | 0,5                       | —            | 96,15                           | 0,188 | 2,16 |
| 6       | —                         | 3,0          | 92,20                           | 0,076 | 6,01 |
| 7       | —                         | 2,0          | 93,22                           | 0,141 | 4,72 |
| 8       | —                         | 1,0          | 94,75                           | 0,207 | 3,42 |
| 9       | —                         | 0,5          | 95,70                           | 0,240 | 2,35 |

Введение в шихту 2 %  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  позволяет получить черновой металл с 0,082 % As, и при такой же добавке  $\text{PbO}$  концентрация As снижается до 0,141 %. В этом случае при рафинировании черновой сурьмы от свинца остальное количество мышьяка удаляется до требуемой величины. Но для гарантированного качества чернового металла необходимо достичь содержания в нем мышьяка не более 0,1 %.

При добавлении в шихту до 3 %  $\text{Na}_2\text{PbO}_2$  или  $\text{PbO}$  концентрация свинца в черновой сурьме возрастает до 6 %, однако известные способы ее рафинирования успешно позволяют снизить его содержание до 0,015–0,030 % [17–20].

Повышение количества пюмбита или оксида свинца в шихте более 3 % от массы антимоната натрия ведет к снижению содержания As в черновой сурьме до 0,001 %, однако при этом концентрация Pb в полученном сплаве возрастает более 6 %, что затруднит его дальнейшее рафинирование.

Результаты экспериментальных работ по восстановительной плавке антимонатного концентрата в присутствии соединений свинца показали возможность производства черновой сурьмы с низким содержанием мышьяка. Рентгенофазовый анализ (рис. 2) полученных шлаков показал, что основу шлака составляет карбонат натрия, а мышьяк присутствует в основном в виде диарсената свинца ( $\text{Pb}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ).

По результатам фазового анализа можно предположить, что мышьяк образует устойчивое соединение со свинцом, растворяется в расплаве соды и не образует арсенат натрия, как предполагалось выше.

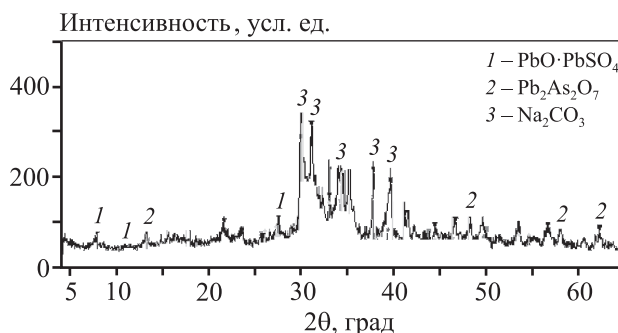


Рис. 2. Дифрактограмма мышьяксодержащего шлака плавки антимонатного концентрата

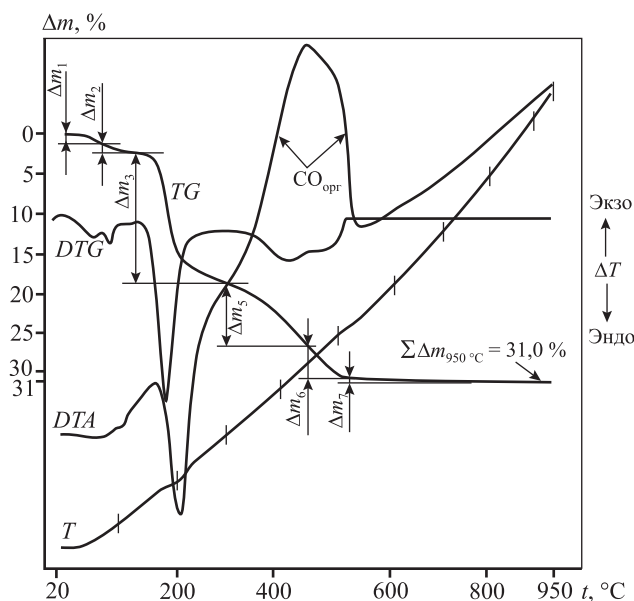


Рис. 3. Дериватограмма образца шихты антимонатного концентрата с коксом и оксидом свинца  $P = 200$  мг,  $TG = 100$  мг,  $DTA = 250$  мкВ,  $DTG = 500$  мкВ,  $\Delta m_1 = 1,25$  %,  $\Delta m_2 = 1,12$  %,  $\Delta m_3 = 16,25$  %,  $\Delta m_4 = 7,88$  %,  $\Delta m_5 = 4,00$  %,  $\Delta m_6 = 0,4$  %,  $\Delta m_7 = 0,1$  %

Термогравиметрическая характеристика шихты, состоящей из антимонатного концентрата, кокса и оксида свинца, приведенная на рис. 3, показывает, что восстановительная плавка сурьмянистого концентрата протекает через стадию разложения гексагидроксоантимоната натрия с последующим восстановлением метасурьмянокислого натрия до металлической сурьмы. Метасурьмянокислый натрий устойчив при высоких температурах [21, 22], и процесс получения металлической сурьмы протекает прямым восстановлением  $\text{NaSbO}_3$ . Дегидратация антимонатного концентрата осуществляется в пределах температуры 125–300 °С. При этом рассматриваемая эндотермическая реакция не имеет четко выраженной остановки и плавно перетекает на следующий

этап разложения, регулятором которого служит окисление кокса. В этом диапазоне температур из системы возгоняются летучие компоненты. Полный выброс в атмосферу продуктов восстановительной плавки завершается около 445 °С, где масса испытываемой навески ( $\Delta m_3$ ) снижается еще на 7,88 %.

Дальнейшее повышение температуры печи до 950 °С не приводит к каким-либо физико-химическим преобразованиям системы. Убыль массы образца (0,5 %), выявленная в промежутке  $t = 445 \div 950$  °С, связана с сублимацией оставшегося продукта обжига. Динамика изменения массы нагреваемого образца до 950 °С и термогравиметрические показания  $TG$ -кривой всех химических реакций, прослеживаемых в диапазоне  $t = 40 \div 445$  °С, полнее удовлетворяют стехиометрическим данным компонентов смеси и соответствуют их количественным содержаниям в пробе.

Продуктами восстановительной плавки антимонатного концентрата являются черновая сурьма и шлак, где концентрируется мышьяк в виде нерастворимых в воде соединений  $Pb_2As_2O_7$  [23]. Основу шлаков восстановительной плавки составляет карбонат натрия. Содержания примесей в шлаках находятся в пределах, мас. %: 0,6—0,7 As, 0,01 Sn, 0,5—1,3 Sb, 4,0—4,5 Pb, 0,17—0,21 Fe. Степень извлечения мышьяка в черновой металл составляет 25—27 %, в шлак — 72—75 %. В возгонах мышьяк не обнаружен. Шлаки можно перерабатывать водным выщелачиванием, при этом мышьяк остается в нерастворимом остатке в малотоксичной форме.

## Заключение

В результате восстановительной плавки антимонатного концентрата состава, мас. %: 47,77 Sb, 0,17 As, 0,68 Pb, 0,47 Sn и 0,21 Fe, в присутствии плюмбита натрия или оксида свинца получен черновой металл с низким содержанием мышьяка (до 0,07—0,1 %). Рентгенофазовый анализ показал концентрирование мышьяка в шлаковой фазе в виде диарсената свинца  $Pb_2As_2O_7$ . Основу шлака составляет карбонат натрия. Термогравиметрическое исследование шихты и химический анализ шлаков показали, что плавка антимонатного концентрата протекает прямым восстановлением сурьмянокислого натрия до металлической сурьмы с переводом мышьяка в шлак.

Работа выполнена в рамках научного проекта грантового финансирования Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2015—2017 гг.: 0831/ГФ4

«Создание опытно-промышленного участка по получению металлической сурьмы».

## Литература/References

1. Gorby G. Anderson. The metallurgy of antimony. *Chemie der Erde*. 2012. Vol. 72. No. 4. P. 3—8.
2. Yang Jian-guang, Tang Chao-bo, Chen Yong-ming, Tang Mo-tang. Separation of antimony from a stibnite concentrate through a low-temperature smelting process to eliminate  $SO_2$  emission. *Metal. Mater. Trans. B*. 2011. No. 42(2). P. 30—36.
3. Lager T, Forssberg K.S.E. Current processing technology for antimony-bearing ores: A review. Pt. 2. *Miner. Eng.* 1989. No. 2. P. 543—556.
4. Qin Wen-qing, Luo Hong-lin, Liu Wei, Zheng Yong-xing, Yang Kang, Han Jun-wei. Mechanism of stibnite volatilization at high temperature. *J. Central South Univ. Technol.* 2015. No. 22. P. 868—873.
5. Yang Tian Zu, Jiang Ming Xi, Lai Qiong lin, Chen Jin Zhong. Sodium sulfide leaching of low-grade jamesonite concentrate in production of sodium pyroantimonate. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2005. Vol. 12. No. 3. P. 290—294.
6. Yang Tian Zu, Lai Qiong lin, Tong Jian-Jun, Chu Guang. Precipitation of antimony from the solution of sodium thioantimonate by air oxidation in the presence of catalytic agents. *J. Cent. South Univ. Technol.* 2002. Vol. 9. No. 2. P. 107—111.
7. Kanarskii A.V., Adamov E.V. Development of a low waste technology for processing sulfide gold-antimony concentrates. *Metallurgist*. 2012. Vol. 56. No. 1-2. P. 3—12.
8. Zhang Bao, Li Qian, Shen Wenqian, Min Xiaobo. Recovery of bismuth and antimony metals from pressure — leaching slag. *Rare metals*. 2012. Vol. 31. No. 1. P. 102—106.
9. Ayowelle S., Khoshkho M., Kruger P., Sandstrom A. Modeling and process optimization of antimony removal from a complex copper concentrate. *Trans. Nonferr. Met. Soc. Chine*. 2012. No. 22. P. 675—685.
10. Королев А.А., Мастюгин С.А., Финева Д.С., Воинков Р.С., Лобанов В.Г., Топоркова Ю.И. Извлечение сурьмы и свинца: Пат. 2590781 (РФ). 2015; Korolev A.A., Mastugin S.A., Fineev D.S., Voinkov R.S., Lobanov V.G., Toporkova Yu.I. Izvlechenie surmy i svintsa [Antimony and lead extraction]: Pat. 2590781 (RF). 2015.
11. Ивановский Л.Е., Казанцев Г.Ф., Барбин Н.М., Филин Б.П., Калашиников В.А., Федоров И.М. Способ переработ-

- ки отходов, содержащих свинец, сурьму и олово: Пат. 1818849 (РФ). 1999; *Ivanovskii L.E., Kazantsev G.F., Barbin H.M., Filin B.P., Kalashnikov V.A., Fedorov I.M.* Sposob pererabotki othodov, soderzhashich svinets, surmu i olovo [The way for recycling of wastes is containing lead, antimony and tin]: Pat. 1818849 (RF). 1999.
12. *Гудима Н.В., Шейн Я.П.* Краткий справочник по металлургии цветных металлов. М.: Металлургия, 1975; *Gudima N.V., Shein Ya.P.* Kratki spravochnik po metallugii tsvetnykh metallovo [A brief guide on metallurgy of non-ferrous metals]. Moscow: Metallurgia, 1975.
  13. *Sadegh Firoozi.* Thermodynamics and mechanisms of lead softening. Montreal (Canada): Sadegh Firoozi, 2005.
  14. *Сыдыков А., Мазулевский Е., Бердикулова Ф., Ковзаленко Т., Чукманова М., Сейтханов Б.* Получение металлической сурьмы из антимонатного сырья свинцово-цинкового производства РК. *Промышленность Казахстана.* 2013. No. 1-2. С. 50—54; *Sydykov A., Mazulevsky E., Berdikulova F., Kovzalenko T., Chukmanova M., Seithanov B.* Poluchenie metallicheskoj surmy iz antimonatnogo syrya svintsovo-tsinkovogo proizvodstva RK [Recovery of metallic antimony from antimonium raw of lead-zinc production of RK]. *Promyshlennost Kazakhstana.* 2013. No. 1-2. P. 50—54.
  15. *Терликбаева А.Ж., Сыдыков А.О., Мазулевский Е.А., Бердикулова Ф.А.* Восстановительная плавка антимонатного концентрата свинцового производства. *Промышленность Казахстана.* 2016. No. 4. С. 47—50; *Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Mazulevsky E.A., Berdikulova F.A.* Vosstanovitelnaya plavka antimonatnogo concentrata svintsovoogo proizvodstva [Reduce melting of antimony concentrate of lead manufacture]. *Promyshlennost Kazakhstana.* 2016. No. 4. P. 47—50.
  16. *Жарменов А.А., Терликбаева А.Ж., Сыдыков А.О., Мазулевский Е.А.* Способ переработки антимоната натрия: Пат. 27811 (РК). 2013; *Zharmenov A.A., Terlikbayeva A.Zh., Sydykov A.O., Mazulevsky E.A.* Sposob pererabotki antimonata natria [The way for recycling of sodium antimonate]: Pat. 27811 (RK). 2013.
  17. *Wang Ying, Chen Shao-chun.* Research on removal of lead from rough antimony during fire refining. *J. Guangdong Non-Ferr. Met.* 2004. Vol. 14. No. 2. P. 111—113.
  18. *Wu Wen-wei, Wu Xue-hang, Fan Yan-jin, Hou Sheng-yi, Liao Sen, Lai Shui-bin.* Investigation with XRD on reaction of  $\text{BPO}_4$  with  $\text{PbO}$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  at high temperature. *J. Guangdong Non-Ferr. Met.* 2009. No. 1. P. 90.
  19. *Yang J., Tang C., Tang M., Chen Y., He J., Yang S., Ye L.* Method for deep deleading and lead regeneration by fire refining of crude antimony and applications of metaphosphate: Pat. 103290236 (CN). 2014.
  20. *Ye L.G., Tang C.B., Yang S.H., Chen Y.M., Zhang W.H.* Removal of lead from crude antimony by using  $\text{NaPO}_3$  as lead elimination reagent. *J. Mining and Metal, Sec. B: Metallurgy.* 2015. No. 51(1). P. 97—103.
  21. *Shugarov S.M., Lopatin S.I.* Thermochemical study of gaseous salts of oxiden containing acids: XXVII Antimonates of alkali metals. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81. No. 7. P. 1411—1416.
  22. *Dratovsky M., Karilicek J.* Lithium and sodium antimonates. *Chem. Zvesti.* 1981. No. 35(5). P. 629—640.
  23. *Magalhaes M.C.F., Silva M.C.M.* Stability of lead (II) arsenate. *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly.* 2003. Vol. 134. No. 5. P. 735—743.