

Lúhovanie antimónu a sprievodných prvkov Sb_2S_3 v alkalickom prostredí

Emília Sminčáková¹ a Dagmar Remeteiová

Leaching of the antimony and accompanying of elements Sb_2S_3 in the alkaline medium

This paper presents results of the laboratory investigation of alkaline leaching of stibnite that is an important mineral occurring in the antimony-bearing raw materials. The following components were present in stibnite: Sb_2S_3 , SiO_2 , ZnS , FeS_2 . The aim of this study was to establish the effect of composition of the aqueous alkaline leaching medium (1 % NaOH, 1 % NaOH + 1 % $Na_2S_2O_3$, 1 % NaOH + 1 % Na_2S) on the recoveries of Sb, Fe, Pb, Zn, Cu, Ni and Hg. The antimony recoveries in the leaching solutions NaOH and NaOH + $Na_2S_2O_3$ solutions were lower in comparison with the leaching in NaOH + Na_2S . The Fe, Pb, Zn recoveries in alkaline solutions were found to decrease in the following order: Fe, Pb, Zn. The mercury recovery in the leaching test with the solution containing 1 % NaOH+1 % Na_2S was 3,7 %.

Key words: stibnite, alkaline leaching solutions, antimony.

Úvod

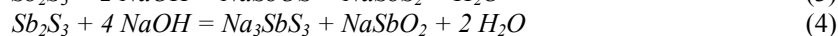
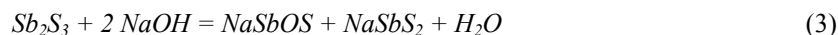
Z termodynamického hľadiska možno na prevedenie zlúčenín antimónu do roztoku použiť kyslé aj zásadité rozpúšťadlá, čo súvisí s amfotérnym charakterom antimónu (Pourbaix, 1963). Zo zásaditých rozpúšťadiel sa používajú roztoky sulfidov alkalických kovov alebo alkalických zemín (Baláž a kol., 1992; Baláž a kol., 1995; Ubaldini a kol., 2000). Zásaditý roztok Na_2S pôsobí ako univerzálne rozpúšťadlo pre väčšinu zlúčenín antimónu. Naopak, väčšina kovov je značne nerozpustná v tomto roztoku. Výnimkou sú arzén, cín a ortuť (Anderson, 1993; Sminčáková a kol., 2001). Keďže sprievodnými minerálmi prírodného antimonitu sú kremeň (SiO_2), wurtzit (ZnS) a pyrit (FeS_2), preto je vhodné experimentálne zistiť okrem Sb aj správanie sa Fe a Zn ako aj ďalších sprievodných prvkov v zásaditom prostredí, a to: Pb, Cu, Ni, Hg. Teoretický základ alkalického lúhovania v hydrometalurgii Sb vystihuje reakcia:



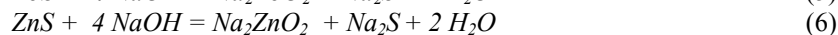
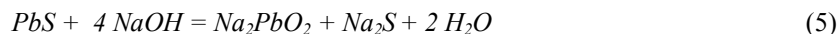
Roztok sulfidu sodného reaguje so sulfidom ortuťnatým za vzniku rozpustnej tiosoli (Habashi, 1993) podľa reakcie:



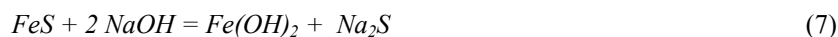
V hydroxide sodnom sa Sb_2S_3 môže rozpúšťať podľa reakcií (Ubaldini a kol., 2000; Zhao Ruirong a kol., 1992):



Pri lúhovaní PbS a ZnS v roztoku NaOH vznikajú rozpustné olovnatany a zinočnatany podľa reakcií (Habashi, 1970):



Sulfid železnatý reaguje s hydroxidom sodným podľa reakcie:



Produktom reakcií (5), (6), (7) je Na_2S .

Na lúhovanie antimónu z antimónových úletov boli použité zásadité roztoky, ktoré obsahovali 50-70 g dm^{-3} NaOH, 120-160 g dm^{-3} $Na_2S_2O_3$, 80 g dm^{-3} Na_2SO_4 , 40 g dm^{-3} Na_2SO_3 , 2-5 g dm^{-3} Na_2S_2

¹ Ing. Emília Sminčáková, PhD, Ing. Dagmar Remeteiová, PhD, Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach (Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 29. 6. 2007)

a 0,6 g dm⁻³ Sb (Jakovleva a kol., 1987). To znamená, že v praxi sa používajú ako lúhovacie roztoky aj vratné elektrolyty, preto pri lúhovacích testoch boli vybrané roztoky: NaOH, NaOH + Na₂S₂O₃, NaOH + Na₂S a boli sledované obsahy Sb, Fe, Pb, Zn, Cu, Ni, Hg vo výluhoch po 30 minútach lúhovania.

Experimentálna časť

Percentuálna výťažnosť sledovaného prvku η_{Me} (Me – Sb, Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Hg) vo výluhoch bola vypočítaná podľa vzťahu:

$$\eta_{Me} = \frac{m_0 - m}{m_0} 100 \quad [\%] \quad (8)$$

kde m_0 je pôvodné množstvo [g] sledovaného prvku v čase $t = 0$ min

m je množstvo [g] sledovaného prvku v čase $t \neq 0$ min.

Pri výbere zásaditého lúhovacieho roztoku s cieľom zistenia výťažnosti antimónu a niektorých sprievodných prvkov do roztoku bola použitá vzorka prírodného antimonitu (Sb₂S₃) z lokality Pezinok (Slovensko). Obsahy sledovaných prvkov vyjadrené v hmotnostných percentách sú uvedené v tabuľke 1. Okrem prvkov, ktoré sú uvedené v tejto tabuľke vzorka obsahuje aj tieto prvky: Si, Ca, Al, Mg, Ti, Mn, Ag, Sn, Bi, As.

Tab. 1. Chemické zloženie východiskovej vzorky antimonitu.
Tab. 1. The chemical composition of stibnite.

Prvok	Sb	S	Zn	Fe	Pb	Cu	Hg	Ni
Zloženie[hm.%]	49,3	19,2	5,43	0,84	0,63	0,115	0,015	0,0018

Vzorka prírodného antimonitu bola upravovaná drvením a mletím. Následným sitovaním bola pripravená frakcia zrn s priemerom pod 250 μm . Špecifický povrch tejto vzorky bol 0,4287 m² g⁻¹. Na meranie veľkosti povrchu bola použitá metóda BET prístrojom typu Gemini 2360 (Micromeritics, USA). Návažok vzorky bol 1 g. Na experimenty bol použitý sklenený reaktor o objeme 100 cm³. Lúhovacím médiom boli alkalické roztoky s nasledovným zložením vyjadreným v hmotnostných percentách: 1 % NaOH, 1 % NaOH + 1 % Na₂S₂O₃, 1 % NaOH + 1 % Na₂S. Vzorka antimonitu bola miešaná skleneným miešadlom s rýchlosťou otáčania 10 s⁻¹. Doba lúhovania bola 30 minút. Všetky experimenty boli uskutočnené pri teplote 297 K, ktorá bola udržiavaná vodným termostatom.

Množstvo rozpusteného antimónu, zinku, železa, olova, medi a niklu bolo stanovené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (VARIAN, model Spectr AA-20 Plus, Austrália). Analytické meracie podmienky pre sledované prvky sú uvedené v tabuľke 2. Obsah Hg vo výluhoch bol stanovený jednocelovým automatickým spektrometrom TMA 254 (Kanada), pracujúcim na princípe atómovej absorpčnej spektrometrie, riadeným mikroprocesorom. Prístroj umožňuje pracovať v koncentračnom rozsahu 0,2-300 ng Hg. Množstvo výluhu použitého na analýzu (200 μl) pri charakteristickej koncentrácii stanovenia 0,2 ng Hg, predstavuje stanoviteľnosť 1 $\mu\text{g dm}^{-3}$ (Krakovská, 1986).

Tab. 2. Pracovné podmienky metódy AAS pre jednotlivé stanované prvky.
Tab. 2. Working conditions of AAS method for individual determined elements.

Prvok	Napájací prúd lampy [mA]	Vlnová dĺžka [nm]	Štrbina [nm]	Rozsah intervalu kalibrácie [$\mu\text{g cm}^{-3}$]
Sb	10	217,6	0,2	0,4 – 100
Fe	5	372	0,2	1 – 100
Pb	10	216,7	0,7	0,1 – 30
Cu	15	324,6	0,7	0,03 – 10
Zn	5	213,9	1	0,01 – 2

Výsledky a diskusia

Táto práca bola zameraná na výber zásaditého lúhovacieho roztoku s cieľom zistiť výťažnosti Sb, Fe, Pb, Zn, Cu, Ni a Hg vo výluhoch vzorky prírodného antimonitu pri konštantnom pomere hmotnosti vzorky k objemu lúhovacieho roztoku rovnom 1 g : 100 cm³. Výťažnosti Sb, Fe, Pb, Zn, Cu a Ni zistené pri uvedených podmienkach uvádza tabuľka 3.

Tab. 3. Výťažnosti jednotlivých prvkov do vybraných lúhovacích roztokov.
 Tab. 3. Recoveries of individual elements for selected leaching solutions.

Lúhovací roztok	η_{Sb} [%]	η_{Fe} [%]	η_{Pb} [%]	η_{Zn} [%]	η_{Cu} [%]	η_{Ni} [%]
1 % NaOH	41,6	0,41	0,127	0,055	0	0
1 % NaOH + 1 % Na ₂ S ₂ O ₃	43,9	0,36	0,159	0,059	0	0
1 % NaOH + 1 % Na ₂ S	88,4	0,93	0,349	0,062	0	0

Z porovnania výťažností antimónu do jednotlivých alkalických roztokov vyplýva, že najvyššia hodnota 88,4 % bola dosiahnutá pri použití zmiešaného lúhovacieho roztoku so zložením 1 % NaOH + 1 % Na₂S, pri vyššie uvedených podmienkach. Obsahy sprievodných sledovaných prvkov klesajú v poradí Fe, Pb, Zn pre všetky vybrané lúhovacie roztoky. Experimentálne bolo zistené, že Cu a Ni pri týchto podmienkach neprechádzajú do roztoku. Hodnoty výťažností Fe, Pb a Zn sú pre všetky vybrané zásadité roztoky menšie ako 1 %. Po hodinovom lúhovaní vzorky prírodného antimonitu v lúhovacom roztoku so zložením 1 % NaOH + 1 % Na₂S bolo preukázané, že v nerozpustnom zvyšku, okrem SiO₂, ostávajú ZnS a FeS₂ (Sminčáková a kol., 2006). Po 30 minútach lúhovania v roztoku so zložením 1 % NaOH + 1 % Na₂S bola zistená 3,7 %-ná výťažnosť Hg pri teplote 297 K, to znamená, že bol potvrdený vznik rozpustnej tiosoli Hg podľa reakcie (2). Prechod Hg do alkalického roztoku Na₂S je v súlade s viacerými literárnymi odkazmi (Baláž a kol., 1994; Habashi, 1993; Greenwood a kol., 1988; Sminčáková a kol., 2001).

Pri použití lúhovacieho roztoku 1 % NaOH bola zistená cca 41 %-ná výťažnosť antimónu, čo poukazuje na možnosť priebehu chemických reakcií (3) a (4). Nízke hodnoty výťažností železa, olova a zinku (pod 0,5 %) naznačujú, že priebeh reakcií (5), (6) a (7) pri daných experimentálnych podmienkach je nepravdepodobný a môže byť zapríčinený nízkou teplotou.

V zmiešanom lúhovacom roztoku so zložením 1 % NaOH + 1 % Na₂S₂O₃ bola zistená výťažnosť antimónu 43,9 % a obsahy železa, olova a zinku sú pod 0,4 %. Výťažnosť Sb vzrástla o cca 2 % v porovnaní s 1 % NaOH.

Z porovnania výťažností Sb v 1 % NaOH ($\eta_{\text{Sb}} = 41,6$ %) a v zmiešanom lúhovacom roztoku 1 % NaOH + 1 % Na₂S ($\eta_{\text{Sb}} = 88,4$ %) vyplýva, že účinnou zložkou je Na₂S.

Záver

Pri experimentoch bola použitá vzorka prírodného antimonitu (Sb₂S₃), ktorej sprievodnými minerálmi sú kremeň (SiO₂), pyrit (FeS₂) a wurtzit (ZnS) a ako lúhovacie roztoky boli použité tieto vodné alkalické roztoky:

1 % NaOH, 1 % NaOH + 1 % Na₂S₂O₃ a 1 % NaOH + 1 % Na₂S.

Výsledky zistené pri štúdiu lúhovania antimonitu v alkalických vodných roztokoch sú nasledovné:

1. Najvyššia výťažnosť antimónu (cca 88 %) bola dosiahnutá pri použití zmiešaného roztoku so zložením 1 % NaOH + 1 % Na₂S. Obsahy sledovaných prvkov po 30 minútach lúhovania klesajú v poradí Fe, Pb, Zn. Hodnoty ich výťažností sú pod 1 %.
2. Výťažnosť Hg bola 3,7 % pri použití lúhovacieho roztoku so zložením 1 % NaOH + 1 % Na₂S.
3. Výťažnosti Fe, Pb a Zn sú nízke (pod 1 %) pre všetky vybrané lúhovacie roztoky a klesajú v poradí Fe, Pb, Zn. Zvlášť nízke sú výťažnosti Zn pod 0,06 %.
4. Za daných experimentálnych podmienok do vybraných alkalických roztokov neprechádzajú meď a nikel.
5. Účinnou zložkou v zmiešanom lúhovacom roztoku (NaOH + Na₂S) je Na₂S.

Zo zistených výsledkov jednoznačne vyplýva, že najvhodnejším alkalickým lúhovacím roztokom je roztok so zložením 1 % NaOH + 1 % Na₂S.

Literatúra – References

- Anderson, C. G., Kryš, I. E.: Leaching of antimony from a refractory precious metals concentrate. Proc. SME-AIME Meeting, Hydrometallurgy-Fundamentals, *Technology and Innovations*. Littleton, 341-365, 1993.
- Baláž, P., Briančin, J. a kol.: Non-oxidative leaching of mechanically activated stibnite. *Hydrometallurgy*, 31, 201-212, 1992.

- Baláž, P., Sekula, F. a kol.: Application of attrition grinding in alkaline leaching of tetrahedrite. *Minerals Engineering*, 8, No. 11, 1299-1308, 1995.
- Baláž, P., Kammel, R. a kol.: Mechano-chemical treatment of tetrahedrite as a new non-polluting method of metals recovery. *Hydrometallurgy'94, Ins. min. Metall, Chapman and Hall, London, 1994.*
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A.: Chemie der Elemente. *VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1988.*
- Habashi, F.: Principles of extractive metallurgy 1. *Gordon and Breach, New York, 1970.*
- Habashi, F.: A textbook of Hydrometallurgy. *Metallurgie Extractive Québec Enr. Canada, 1993.*
- Jakovleva, E. J., Grigorjev, O. J., Donskich, D. K., Puškarev, V. V.: Primenenie vysokoškoľočnych rastvorov dľa vyščelačivania myšiaka iz surmjanych pylej. *Cvetnyje Metally*, 12, 36-38, 1987.
- Krakovská, E.: Analytická výkonnosť a využitie ortuťového analyzátoru TMA 254. *Zborník Hydrochémia* 86,33-34, Bratislava, 1986.
- Pourbaix, M.: Atlas d Equilibres electrochimiques. *Paris-Vilars, 1963.*
- Sminčáková, E., Remeteiová, D.: Použitie zásaditých roztokov pri lúhovaní antimonitu. *Chem. Listy* 100, 987-991, 2006.
- Sminčáková, E., Remeteiová, D.: Porovnanie rýchlosti lúhovania Sb a Hg z antimonitu metódou rotujúceho disku. *HUTNÍ ANALYTIKA 2001, Sborník přednášek z 21.ročníku konference v Suché Rudné, 144-149, 2001.*
- Ubaladini, S., Veglio, F., Fornari, P., Abbruzzese, C.: Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stbnite. *Hydrometallurgy* 57, 187- 199, 2000.
- Zhao Ruirong, Qin Yihong Hanying and Yang Songqing: Antimony hydrometallurgy in China-theory and practice. *Hydrometallurgy, ICHM'92, vol.1, Changsha, China, 47-51, 1992.*