



## EXTRAKCIA ANTIMÓNU A SPRIEVODNÝCH KOVŮV Z ANTIMONITU PRI POUŽITÍ ALKALICKÉHO MÉDIA

SMINČÁKOVÁ EMÍLIA - TRPČEVSKÁ JARMILA

## EXTRACTION ANTIMONY AND ACCOMPANYING METALS FROM STIBNITE BY USING ALKALINE MEDIUM

### ABSTRAKT

*Hydrometalurgické spracovanie sulfidických rúd pri výrobe neželezných kovov, teda aj antimónu predstavuje z ekologického hľadiska zaujímavú alternatívu k pyrometalurgickým postupom, pri ktorých je ovzdušie znečisťované oxidmi síry, prchavými a jedovatými oxidmi antimónu, arzénu a prašnosťou. Dôležitým stupňom hydrometalurgického spracovania prírodného antimonitu ( $Sb_2S_3$ ), ktorého sprievodnými minerálmi sú kremeň ( $SiO_2$ ), pyrit ( $FeS_2$ ) a wurtzit ( $ZnS$ ) je lúhovanie antimónu t.j. priamy prevod antimónu do roztoku.*

**KLúčové slová:** antimonit, lúhovanie, výťažnosť

### ABSTRACT

*Hydrometallurgical method of extracting metals from sulphide concentrates is an alternative way to pyrometallurgical technologies that is more environmentally friendly. In this method there is no air pollution by sulphur oxide, volatile antimony oxides or flying solid dust. Leaching of natural stibnite ( $Sb_2S_3$ ) that occurs together with other minerals such as quartz ( $SiO_2$ ), pyrite ( $FeS_2$ ) and wurtzite ( $ZnS$ ) is a very important unit operation in which antimony passes into the leaching solution.*

**Key words:** stibnite, leaching, recovery

### ÚVOD

Rýchlosť lúhovania antimonitu ( $Sb_2S_3$ ) je možné ovplyvniť výberom vhodného lúhovacieho roztoku alebo vhodnou predúpravou rudy. Z termodynamického hľadiska na prevedenie zlúčenín antimónu do roztoku možno použiť kyslé aj zásadité roztoky [1, 2]. Z alkalických rozpúšťadiel sú najbežnejšie používané roztoky sulfidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín [3, 4]. Na lúhovanie antimonitu ako aj komplexných sulfidických koncentrátov s obsahom Cu, Pb, Zn a vzácnych kovov sa najčastejšie v priemysle používa roztok  $Na_2S$  [5-8]. Použitie roztoku  $Na_2S$  ponúka vysoký stupeň selektívnej separácie antimónu od ostatných kovov - výnimkou sú ortuť, cín a arzén [9]. Teoretický základ alkalického lúhovania v hydrometalurgii antimónu popisuje reakcia [9]:



Záporná hodnota Gibbsovej energie naznačuje, že táto reakcia je z termodynamického hľadiska samovoľná. Roztok hydroxidu sodného môže reagovať so sulfidom antimonitným, pričom vznikajú oxotioantimonitany a tioantimonitany [9]:



Sulfidy cínu, arzénu a ortute reagujú v zmiešanom lúhovacom roztoku  $Na_2S$ - $NaOH$  podľa nasledovných reakcií [10]:



Sulfid železnatý ako aj sulfid zinočnatý reagujú s roztokom  $NaOH$  podľa reakcií [11]:



Reakciami (8) a (9) vzniká v roztoku sulfid disodný, ktorý napomáha priebehu reakcie (1).

Keďže prírodný antimonit ( $Sb_2S_3$ ) obsahuje okrem Sb aj sprievodné kovy napr. železo, meď, nikel, ortuť atď. cieľom tejto štúdie je:

- a) experimentálne zistiť vplyv teploty a doby lúhovania na výťažnosť antimónu a sprievodných kovov pri agitačnom lúhovaní v zmiešanom lúhovacom roztoku so zložením 1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH.  
 b) zistiť vplyv pomeru tuhej a kvapalnej fázy (s:l) na výťažnosť Sb a Hg.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na lúhovacie testy bola použitá vzorka prírodného antimonitu (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) z lokality Pezinok (Slovensko). Obsahy sledovaných prvkov vyjadrené v hmotnostných percentách sú uvedené v tabuľke 1. Okrem prvkov uvedených v tejto tabuľke vzorka obsahuje 19.15% S, 10.4% Si, 1.81% Ca, 0.65% Al, 0.63% Pb, 0.37% Mg a v stopových množstvách sú prítomné: Ti, Mn, As, Sn, Bi, Ag, Ni.

Tab 1. Chemické zloženie vzorky antimonitu

Prvok	Sb	Zn	Fe	Cu	Hg
Obsah %	49.3	5.43	0.84	0.115	0.015

Na jednotlivé lúhovacie testy bola vzorka prírodného antimonitu (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) upravovaná drvením a mletím. Následným sitovaním bola pripravená zrnitostná frakcia s veľkosťou zrn pod 0.25 mm. Návažok vzorky antimonitu bol konštantný 0,4 g. Na lúhovacie experimenty bol použitý sklenený reaktor o objeme 250 cm<sup>3</sup>. Miešanie vzorky antimonitu v lúhovacom roztoku o objeme 200 cm<sup>3</sup> bolo zabezpečené skleneným miešadlom s konštantnou rýchlosťou otáčania miešadla 10 s<sup>-1</sup>.

Obsahy rozpusteného antimónu, železa, medi a niklu v kvapalných roztokoch v závislosti od doby lúhovania boli zisťované metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (VARIAN, model Spectr AA-20 Plus, Austrália). Analytické meracie podmienky pre antimón boli nasledovné: napájací prúd 10 mA, vlnová dĺžka 217.6 nm, štrbina 0.2 nm, rozsah intervalu kalibrácie 0.4 – 100 µg cm<sup>-3</sup>. Arzén a bizmut boli stanovené metódou hydridovej generácie. Obsah Hg vo výluhu bol stanovený jednoúčelovým automatickým spektrometrom TMA 254 (Kanada), pracujúcim na princípe atómovej absorpčnej spektrometrie, riadeným mikroprocesorom. Prístroj umožňuje pracovať v koncentračnom rozsahu 0.2- 300 ng Hg [12]. Množstvo výluhu použitého na analýzu (200µl) pri charakteristickej koncentrácii stanovenia 0.2 ng Hg, predstavuje stanoviteľnosť 1 µg dm<sup>-3</sup>.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Röntgenová difrakčná fázová analýza (R DFA) vzoriek antimonitu bola realizovaná použitím difraktometra DRON 2.0 s goniometrom GUR-5 (Techsnabexport, Rusko) za nasledovných podmienok: žiarenie CuK<sub>α</sub>, 36 kV, 20 mA a rýchlosť goniometra 1°min<sup>-1</sup>. Citlivosť R DFA závisí od difrakčnej mohutnosti vzorky, štandardne je to 1000 imp s<sup>-1</sup>, meraný rozsah: podľa požiadaviek štandardne 10-100 2θ. Meranie R DFA sa realizovalo za účelom identifikácie fázového zloženia vzorky antimonitu. Röntgenovou difrakčnou fázovou analýzou bola zistená v študovanej vzorke prítomnosť týchto minerálov: antimonitu (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), kremeňa (SiO<sub>2</sub>), pyritu (FeS<sub>2</sub>) a wurtzitu (ZnS). Iný minerál, ktorý by obsahoval antimón nebol zistený [13].

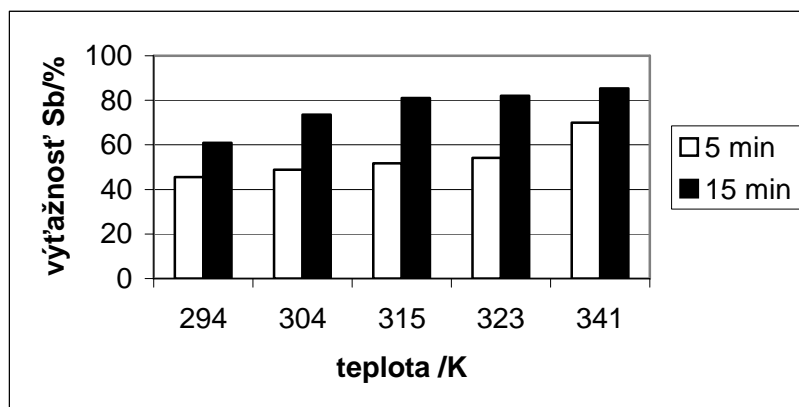
Vplyv pomeru tuhej a kvapalnej fázy (s:l= g:cm<sup>3</sup>) na výťažnosť antimónu a ortute je uvedený v tabuľke 2.

Tab 2. Vplyv pomeru tuhej a kvapalnej fázy (s:l) na výťažnosť Sb a Hg (teplota 297 K, 1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH, doba lúhovania = 30 minút)

Pomer tuhej a kvapalnej fázy s : l = g:cm <sup>3</sup>	1:10	1:25	1:40	1:50	1:100
<b>Sb/%</b>	35.4	62.6	90.1	96.8	96.8
<b>Hg/%</b>	0.68	1.93	2.33	2.53	3.73

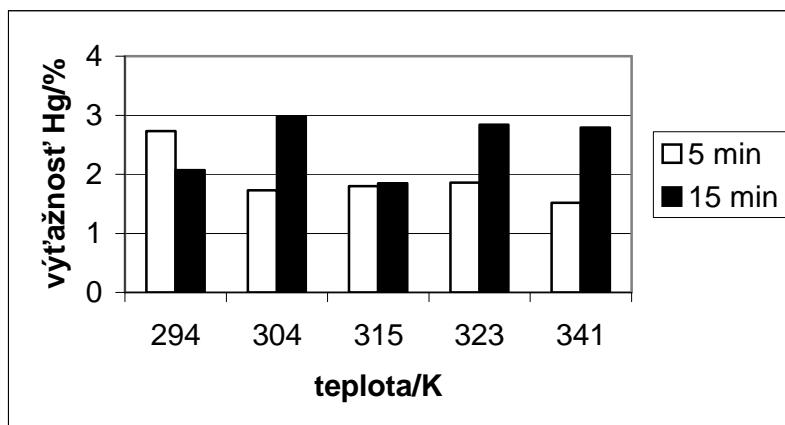
Z porovnania hodnôt výťažností antimónu pri vyššie uvedených pomeroch tuhej a kvapalnej fázy vyplýva, že maximálna hodnota výťažnosti Sb (96.8 %) bola dosiahnutá pri pomere s:l=1:50. Ďalším znížením tohto pomeru už nedochádza k zvýšeniu výťažnosti antimónu, preto ďalšie lúhovacie experimenty boli realizované pri tomto optimálnom pomere tuhej a kvapalnej fázy. Z hodnôt výťažností Hg, ktoré sú uvedené v tabuľke 2 vyplýva, že so znižovaním pomeru tuhej a kvapalnej fázy vzrastá jej výťažnosť. Maximálna hodnota výťažnosti Hg (3.73 %) bola dosiahnutá pri s:l = 1:100.

Priaznivý vplyv teploty lúhovania na výťažnosť antimónu je uvedený na obrázku 1. Ak teplota lúhovania vzrastie z 294 K na 341 K t.j. o 47 K výťažnosť antimónu po 5 a po 15 minútach lúhovania vzrastie o 24 %. Maximálna výťažnosť antimónu bola dosiahnutá pri 341 K a to 69.9 % po 5 minútach lúhovania a po 15 minútach lúhovania 85.3 %. Výťažnosť antimónu vzrastajú s dobou lúhovania pri všetkých teplotách. Lúhovacie testy ukázali, že v študovanom teplotnom intervale od 294 K do 341 K neprechádzajú meď a nikel do lúhovacieho roztoku, čo má priaznivý vplyv na selektívnosť antimónu od týchto prvkov.



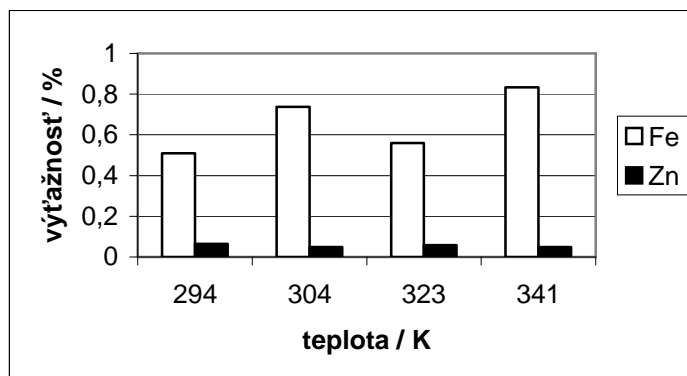
Obr 1. Závislosť výťažnosti Sb od teploty pri dvoch dobách lúhovania (1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH, s:l = 1:50)

Vplyv teploty lúhovania na výťažnosť Hg je zobrazený na obrázku 2, z ktorého je vidieť, že teplota nemá výrazný vplyv na výťažnosť Hg. Jej maximálna hodnota bola 2.98 % dosiahnutá pri teplote 304 K, dobe lúhovania 15 minút, v roztoku so zložením 1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH. Tieto výsledky sú v súlade s viacerými autormi, o čom svedčia literárne odkazy [9, 13, 14, 15, 16] a ortuť prechádza do roztoku podľa reakcie (7) ako tiosol.



Obr 2. Závislosť výťažnosti Hg od teploty pri 2 dobách lúhovania (1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH, s:l = 1:50)

Vplyv teploty na výťažnosť železa pri lúhovaní v roztoku so zložením 1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH je uvedený na obr. 3, z ktorého vyplýva, že jeho výťažnosť bola pod 0.9 % po 15 minútach lúhovania. Nízke výťažnosti zinku boli zistené pri všetkých teplotách (obr. 3) a dosahovali hodnoty v intervale od 0.04 do 0.06 %.



Obr 3. Závislosť výťažností železa a zinku od teploty (1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH, s:l = 1:50, doba lúhovania - 15 min)

V tabuľke 3 sú uvedené výťažnosti študovaných prvkov po 15 minútach lúhovania pri teplote 341 K v zmiešanom lúhovacom roztoku so zložením 1% Na<sub>2</sub>S + 1% NaOH.



Tab 3. Výťažnosť Sb, Hg, Fe a Zn zistené lúhovacími testami

Experimentálne podmienky: 1%Na <sub>2</sub> S+1%NaOH 341 K, 15 min	Výťažnosť /%			
	Sb	Hg	Fe	Zn
	85.3	2.79	0.83	0.049

## ZÁVER

Táto práca bola zameraná na sledovanie vplyvu teploty a doby lúhovania na výťažnosť Sb, Hg, Fe, Zn Cu a Ni pri použití zmiešaného lúhovacieho roztoku 1% Na<sub>2</sub>S + 1 %NaOH. Výsledky zistené pri tomto štúdiu možno zhrnúť nasledovne:

- Vzorka používaná pri lúhovaní obsahuje antimonit (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), ktorého sprievodnými minerálmi sú kremeň (SiO<sub>2</sub>), pyrit (FeS<sub>2</sub>) a wurtzit (ZnS).
- Optimálny pomer tuhej a kvapalnej fázy pre prechod Sb do roztoku je s:l=1:50. Maximálna výťažnosť Sb bola 96.8% za daných podmienok. Maximálna výťažnosť Hg 3.73% bola pri s:l=1:100.
- Doba lúhovania a teplota majú priaznivý vplyv na výťažnosť antimónu. Maximálna výťažnosť Sb 85% bola zistená pri teplote 341 K a po 15 minútach lúhovania.
- Vplyv teploty na výťažnosť Hg, Fe a Zn bol nevýrazný. Výťažnosť týchto sprievodných prvkov boli v intervale: pre ortuť od 1.85% do 2.98%, železa od 0.5% do 0.8% a zinok od 0.04% do 0.06%.
- Za daných experimentálnych podmienok neprechádzajú do alkalického roztoku meď a nikel.

Použitie alkalického roztoku (Na<sub>2</sub>S + NaOH) pri lúhovaní antimonitu je vhodné kvôli dostatočnej selektívnej separácii Sb od ostatných prvkov s výnimkou Hg.

## POĎAKOVANIE

*Tento príspevok vznikol za úplnej podpory Slovenskej grantovej agentúry v rámci projektu VEGA 1/0425/14.*

## ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Pourbaix, M.: Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Paris-Vilars, 1963
- [2] Mahlangu, T., Gudyanga, F.P. and Simbi, O.J.: Reductive leaching of stibnite (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) flotation concentrates using metallic iron in a hydrochloric acid, medium I: Thermodynamics. Hydrometallurgy, Issues 3-4, Vol. 84, 192-203, 2006
- [3] Imriš, I., Komorová, E.: Výroba kovového antimónu. Alfa, Bratislava, 1983
- [4] Ubaldini, S., Veglio, F., Fornari, P., Abbruzzese, C.: Process flow-sheet for antimony recovery from stibnite. Hydrometallurgy, 57, 187-199, 2000
- [5] Baláž, P., Achimovičová, M., Bastl, Z., Ohtani, T., Sánchez, M.: Influence of mechanical activation on the alkaline leaching of enargite concentrate. Hydrometallurgy, 54, (2), 205-216, 2000
- [6] Baláž, P., Achimovičová, M.: Mechano-chemical leaching in hydrometallurgy of complex sulphides. Hydrometallurgy, 84, (2), 60-68, 2006
- [7] Raschman, Pavel, Sminčáková, Emília: Kinetics of leaching of stibnite by mixed Na<sub>2</sub>S and NaOH solutions. Hydrometallurgy, Vol. 113-114, pp. 60-66, 2012
- [8] Anderson, C.G., Kryš, L.E.: Leaching of Antimony from a Refractory Precious Metals Concentrate. Proc. SME-AIME Meeting, Hydrometallurgy-Fundamentals, Technology and Innovations, Littleton, 341-365, 1993
- [9] Zhao Ruirong, Qin Yihong Hanying and Yang Songqing: Antimony hydrometallurgy in China-theory and practice. Hydrometallurgy, ICHM '92, vol. 1., Changsha, China, October 23-26, pp. 47-51, 1992
- [10] Habashi, F.: A Textbook of Hydrometallurgy. Vyd. Metallurgie Extractive Québec Enr. Canada, 1993
- [11] Habashi, F.: Principles of Extractive Metallurgy. Vol. 1, Gordon and Breach, New York, 1970
- [12] Krakovská, E.: Analytická výkonnosť a využitie ortuťového analyzátoru TMA 254, Zborník Hydrochémia 86, str. 33-34, Bratislava, 1986
- [13] SMINČÁKOVÁ E.: Leaching of natural stibnite using sodium hydroxide. JOM, Vol. 61, No. 10, pp. 32-35, 2009
- [14] 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
- [15] Greenwood, N. N., Earnshaw, A.: Chemie der Elemente. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1998
- [16] 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

## ADRESY AUTOROV:

**Emília SMINČÁKOVÁ, doc., Ing., PhD.,** TU Košice, HF Katedra chémie, Letná 9, 042 00 Košice, e-mail: emilia.smincakova@tuke.sk

**Jarmila TRPČEVSKÁ, doc., Ing., PhD.,** TU Košice, HF Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, e-mail: jarmila.trpevska@tuke.sk

## RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

*Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.*

## REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

*Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.*