

Kinetika lúhovania Sb_2S_3 v roztoku NaOH

Emília Sminčáková¹ a Ludmila Komorová

Kinetics of Sb_2S_3 leaching in NaOH solution

The objective of this research was to study the kinetic aspects of natural stibnite leaching in NaOH aqueous solutions. The experimental results obtained in laboratory conditions showed that an increase of the temperature, NaOH concentration in the solution and a decrease of the particle size of the solid phase have positive effects on the antimony removal into the solution. At the temperature range from 298 K to 348 K the apparent activation energy was determined $E_a=40,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. The apparent order of reaction with respect to the initial NaOH concentration in the solution at 298 K and in the solution concentration range from $0.125 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH to 1 mol dm^{-3} NaOH was determined to be approximately unit.

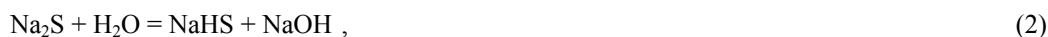
Key words: stibnite, apparent activation energy, reaction order

Úvod

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, arzenu 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. Pri lúhovaní prírodného antimonitu je potrebné brať do úvahy dva aspekty, a to termodynamický a kinetický. Z termodynamického hľadiska na prevedenie zlúčenín antimónu do roztoku možno použiť kyslé aj zásadité rozpúšťadlá, čo súvisí samofotérnym charakterom antimónu (Pourbaix, 1963). Kyslými rozpúšťadlami môžu byť vodné roztoky bežných kyselín, a to chlorovodíkovej (Meľnikov a kol., 1977; Remy, 1961; Motang a kol., 1992), dihydrogensírovej (Havlik a kol., 1991; Nemodruk, 1978), fluorovodíkovej (Imriš a kol., 1983) alebo chloridu železitého (Tiancong, 1988; Dutrizac, 1984; Havlik a kol., 1994). Zo zásaditých rozpúšťadiel sa používajú roztoky sulfidov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín (Baláž a kol., 1992; Baláž a kol., 1995; Ubaldini a kol., 2000). Zásaditý roztok Na_2S pôsobí ako univerzálne rozpúšťadlo väčšiny zlúčenín antimónu. Naopak, väčšina kovov je v tomto roztoku v podstate nerozpustná. Výnimkou sú arzén, cín a ortuť (Anderson, 1993; Sminčáková a kol., 2001). Teoretický základ alkalického lúhovania v hydrometalurgii Sb vystihuje reakcia:



Všeobecne sa roztok NaOH pridáva, aby sa predišlo hydrolyze Na_2S , ktorú popisujú nasledovné reakcie (Ubaldini a kol., 2000; Tiancong, 1988; Holtzclaw a kol., 1988):



Celková reakcia hydrolyzy:



Roztok hydroxidu sodného môže reagovať s Sb_2S_3 , pričom vznikajú oxotioantimonitany a tioantimonitany (Ubaldini a kol., 2000; Zhao Ruirong a kol., 1992):



Cieľom prezentovanej štúdie je zistiť vplyv koncentrácie roztoku NaOH, teploty, zrnitosti Sb_2S_3 a doby lúhovania na stupeň konverzie antimónu pri agitačnom lúhovaní vzorky prírodného antimonitu a na základe experimentálnych výsledkov určiť kinetické parametre lúhovania, t.j. zdanlivý poriadok reakcie n a hodnotu zdanlivej aktivačnej energie E_a .

¹ Ing. Emília Sminčáková, PhD., doc. Ing. Ludmila Komorová, CSc, Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 21. 12. 2007)

Experimentálna časť

Na lúhovacie experimenty bola použitá vzorka prírodného antimonitu Sb_2S_3 pochádzajúceho z lokality Pezinok (Slovensko), s chemickým zložením vyjadreným v hmotnostných percentách: 49,35 % Sb, 19,15 % S, 10,4 % Si, 5,43 % Zn, 1,81 % Ca, 0,84 % Fe, 0,65 % Al, 0,63 % Pb, 0,37 % Mg, 0,115 % Cu a zvyšok ktorým sú Hg, Ni, Ti, Mn, As, Sn, Bi, Ag.

Vzorka antimonitu upravovaná drvením a mletím bola následným sitovaním rozdelená na niekoľko zrnitostných frakcií. Pri experimentálnom štúdiu boli použité dve zrnitostné frakcie, a to od 0,25 mm do 0,5 mm s obsahom 34,76 % Sb a frakcia od 0,18 mm do 0,25 mm s obsahom 29,7 % Sb. 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 $CuK\alpha$, 36 kV, 20 mA a rýchlosť goniometra 1°min^{-1} . Citlivosť R DFA závisí od difrakčnej mohutnosti vzorky, štandardne je to 1000 imp s^{-1} , meraný rozsah je podľa požiadaviek štandardne 10-100 2θ . Meranie R DFA bolo realizované s cieľom identifikácie fázového zloženia vzorky antimonitu, pričom v študovanej vzorke bola zistená prítomnosť týchto minerálov: antimonitu (Sb_2S_3), kremeňa (SiO_2), pyritu (FeS_2) a wurtzitu (ZnS). Iný minerál, ktorý by obsahoval antimón, nebol zistený (Sminčáková a kol., 2005; Sminčáková, 2000).

Návažok vzorky antimonitu bol konštantný 0,4 g. Na lúhovacie experimenty bol použitý sklenený reaktor s objemom 250 cm^3 . Miešanie 200 cm^3 vzorky antimonitu v lúhovacom roztoku bolo zabezpečené skleneným miešadlom s konštantnou rýchlosťou otáčania miešadla 10 s^{-1} . Vo vopred stanovených časových intervaloch boli z výluhov odoberané vzorky objemu 2 cm^3 pre analýzu rozpusteného antimónu metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (VARIAN, model Spectr, AA-Plus, Austrália). Analytické meracie podmienky pre antimón boli vlnová dĺžka 217,6 nm, napájací prúd lampy 10 mA, štrbina 0,2 nm, rozsah intervalu kalibrácie $0,4\text{-}100 \mu\text{g cm}^{-3}$. Teploty, pri ktorých boli uskutočnené lúhovacie experimenty boli nasledovné: 298 K, 323 K, 348 K a udržiavané na konštantnej úrovni pomocou vodného termostatu. Lúhovacím médiom boli vodné roztoky NaOH so zložením, ktoré je uvedené v tab. 1.

Tab.1. Koncentrácie používaných vodných roztokov NaOH.

Tab.1. Concentration of aqueous solutions of NaOH used in the leaching tests.

Číslo	NaOH [hm.%]	NaOH [mol dm ⁻³]
1	0,5	0,125
2	1	0,25
3	2	0,5
4	4	1

Výsledky a diskusia

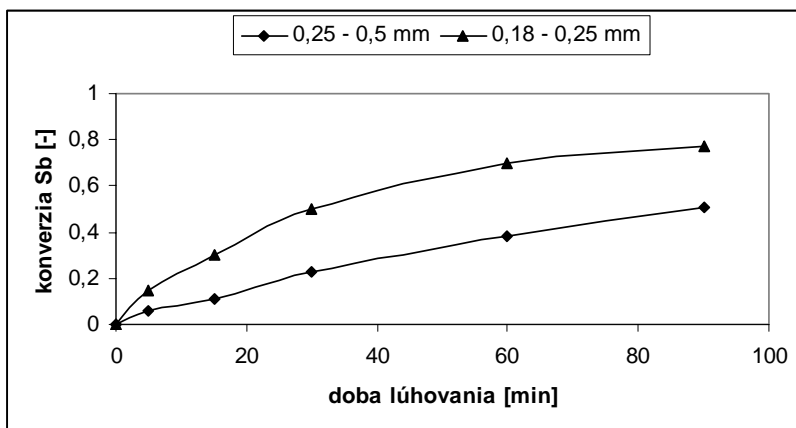
Stupeň konverzie antimónu X_{Sb} bol vypočítaný pomocou vzťahu:

$$X_{Sb} = (m_0 - m) / m_0, \quad (6)$$

v ktorom m_0 je pôvodné množstvo antimónu [g] v čase $t=0 \text{ min}$

m je množstvo antimónu [g] v čase $t \neq 0 \text{ min}$.

Priaznivý vplyv veľkosti zŕn antimonitu na stupeň konverzie antimónu v závislosti od doby lúhovania pri použití 1 % roztoku NaOH a pri teplote 298 K je znázornený na obrázku 1.

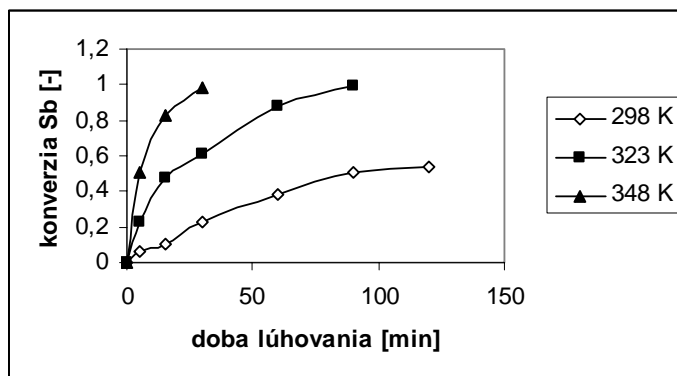


Obr. 1. Závislosť stupňa konverzie antimónu rôznych zrnitostných tried od doby lúhovania Sb_2S_3 .

(Experimentálne podmienky: 1 % roztok NaOH; $T=298 \text{ K}$; rýchlosť miešania 10 s^{-1}).

Fig. 1. Variation of antimony conversion with the leaching time of different Sb_2S_3 size fractions (Experimental conditions: 1wt % NaOH; $T=298 \text{ K}$; stirring rate 10 s^{-1}).

Vplyv teploty lúhovania na stupeň konverzie antimónu v závislosti od doby lúhovania pri použití 1 % roztoku NaOH dokumentuje obr. 2. Pri zvýšení teploty z 298 K na 323 K vzrastie stupeň konverzie antimónu z 0,22 na 0,61 po 30 minútach lúhovania.



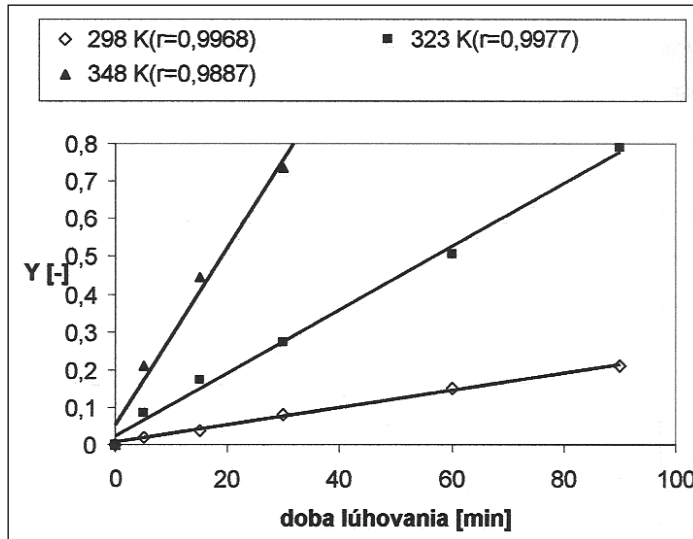
Obr. 2. Vplyv teploty na stupeň konverzie Sb. (Experimentálne podmienky: 1 % roztok NaOH; 0,25 – 0,5 mm; rýchlosť miešania 10 s⁻¹).
 Fig. 2. Effect of temperature on the antimony conversion. (Experimental conditions: 1wt. % NaOH; 0.25 – 0.5 mm; stirring rate 10 s⁻¹).

Pre matematické popísanie časového priebehu závislostí uvedených na obr.2 bol zvolený model nepórovitej zmenšujúcej sa častice v tvare (Habashi, 1970):

$$[1 - (1 - X_{Sb})^{1/3}] = k \cdot t \quad (7)$$

v kde X_{Sb} je stupeň konverzie antimónu [-]
 t je doba lúhovania [min]
 k je rýchlostná konštanta [min⁻¹]

Lineárne závislosti $[1 - (1 - X_{Sb})^{1/3}]$ voči dobe lúhovania uvádza obr. 3. Hodnoty k v rovnici (7) boli vypočítané metódou lineárnej regrese spolu s príslušnými koeficientami korelácie r .



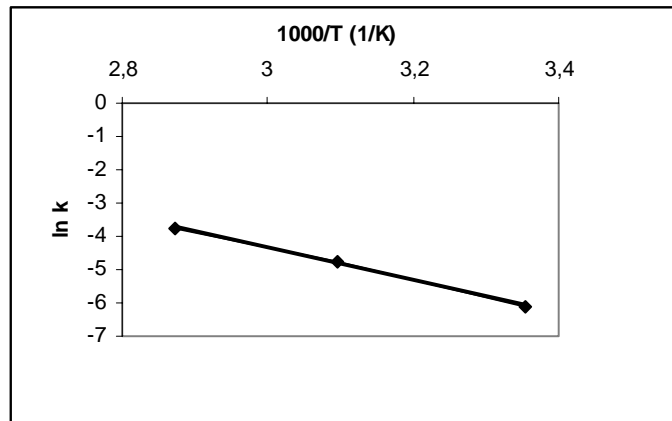
Obr. 3. Závislosť $[1 - (1 - X_{Sb})^{1/3}] = Y$ voči dobe lúhovania Sb₂S₃. (Experimentálne podmienky: 1 % NaOH; 0,25 – 0,5 mm; rýchlosť miešania 10 s⁻¹).
 Fig. 3. $[1 - (1 - X_{Sb})^{1/3}] = Y$ versus leaching time of Sb₂S₃. (Experimental conditions: 1wt.% NaOH; 0.25 – 0.5 mm; stirring rate 10 s⁻¹).

Pomocou Arrheniovej rovnice v logaritmickej tvare:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

kde k je rýchlostná konštanta, A je frekvenčný faktor a R je univerzálna plynová konštanta, bola vypočítaná hodnota zdanlivej aktivačnej energie $E_a = 40\,545 \text{ J mol}^{-1}$, ktorá podľa autorov (Zelikman a kol., 1983; Tiancong, 1988) naznačuje, že proces lúhovania antimonitu v roztoku NaOH prebieha v kinetickej oblasti.

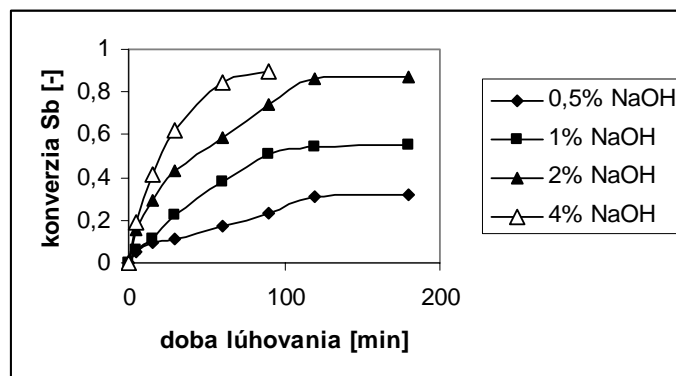
Priebeh lineárnej závislosti $\ln k$ na $1000/T$ znázornenej na obr. 4. rovnako naznačuje, že mechanizmus lúhovania antimonitu sa v študovanom teplotnom intervale od 298 K do 348 K nemení.



Obr. 4. Arrheniova závislosť vplyvu teploty na rýchlostnú konštantu lúhovania antimonitu; koeficient korelácie $r = -0,9996$. (Experimentálne podmienky: 1 % roztok NaOH; 0,25 – 0,5 mm; rýchlosť miešania 10 s^{-1}).

Fig. 4. Arrhenius plot showing the effect of temperature on the rate constant of antimonite leaching; correlation coefficient $r = -0,9996$. (Experimental conditions: 1wt. % NaOH; 0.25 – 0.5 mm; stirring rate 10 s^{-1}).

V ďalšej sérii lúhovacích testov bol sledovaný vplyv koncentrácie roztoku NaOH (tab. 1) na stupeň konverzie Sb pre vzorku zrnitostnej triedy od 0,25 mm do 0,5 mm pri teplote 298 K v časovom intervale od 0 – 180 minút. Výsledky sú znázornené na obr. 5.

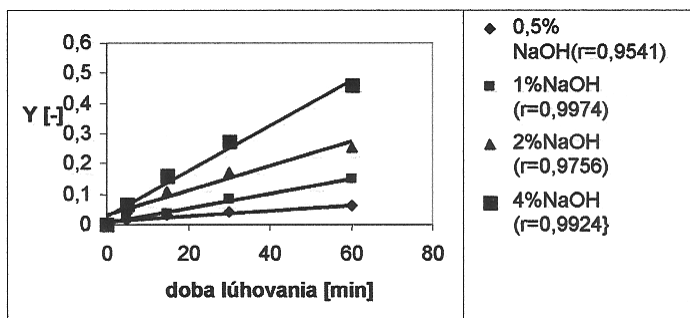


Obr. 5. Vplyv koncentrácie lúhovacieho roztoku NaOH na stupeň konverzie Sb v závislosti od doby lúhovania Sb_2S_3 . (Experimentálne podmienky: $T = 298 \text{ K}$; 0,25 – 0,5 mm; rýchlosť miešania 10 s^{-1}).

Fig. 5. Effect of concentration of the leaching solution on the Sb conversion versus leaching time of Sb_2S_3 . (Experimental conditions: $T = 298 \text{ K}$; 0.25 – 0.5 mm; stirring rate 10 s^{-1}).

Z porovnania vzájomnej polohy kriviek na obr. 5 vyplýva priaznivý vplyv rastúcej koncentrácie roztoku NaOH na stupeň konverzie Sb v celom časovom intervale. Pri použití 4 % roztoku NaOH bola doba lúhovania 90 minút, nakoľko pri lúhovaní Sb v roztokoch s koncentráciou 0,5 % NaOH, 1 % NaOH a 2 % NaOH už pri ďalšom predlžovaní tejto doby nedochádzalo k výraznému zvyšovaniu stupňa konverzie Sb.

Pre matematické popísanie časového priebehu závislostí, ktoré sú uvedené na obr. 5 bola použitá rovnica (7). Lineárne závislosti $[1 - (1 - X_{\text{Sb}})^{1/3}] = Y$ voči dobe lúhovania Sb_2S_3 sú na obr. 6.



Hodnoty parametrov k v rovnici (7) boli vypočítané metódou lineárnej regresie ako smernice priamok v časovom intervale od 0 do 60 minút.

Obr. 6. Závislosť $[1 - (1 - X_{\text{Sb}})^{1/3}] = Y$ oproti dobe lúhovania Sb_2S_3 . (Experimentálne podmienky: $T = 298 \text{ K}$; 0,25 – 0,5 mm; rýchlosť miešania 10 s^{-1}).

Fig. 6. $[1 - (1 - X_{\text{Sb}})^{1/3}] = Y$ versus leaching time of Sb_2S_3 . (Experimental conditions: $T = 298 \text{ K}$; 0.25 – 0.5 mm; stirring rate 10 s^{-1}).

Zdanlivý poriadok reakcie n vzhľadom na začiatočnú koncentráciu roztoku NaOH [mol dm⁻³] bol určený za predpokladu, že platí vzťah:

$$v = k_1 c_{\text{NaOH}}^n \quad (9)$$

kde v je rýchlosť reakcie, k_1 je rýchlostná konštanta reakcie, c_{NaOH} je koncentrácia roztoku NaOH a n je zdanlivý poriadok reakcie, alebo v logaritmickom tvare:

$$\ln v = \ln k_1 + n \cdot \ln c_{\text{NaOH}} \quad (10)$$

v ktorom n predstavuje smernicu lineárnej závislosti $\ln v = f(\ln c_{\text{NaOH}})$, ktorá je znázornená na obr. 7 a dosahuje hodnotu $n = 0,991$, takže po zaokrúhlení je zdanlivý poriadok reakcie $n \approx 1$.

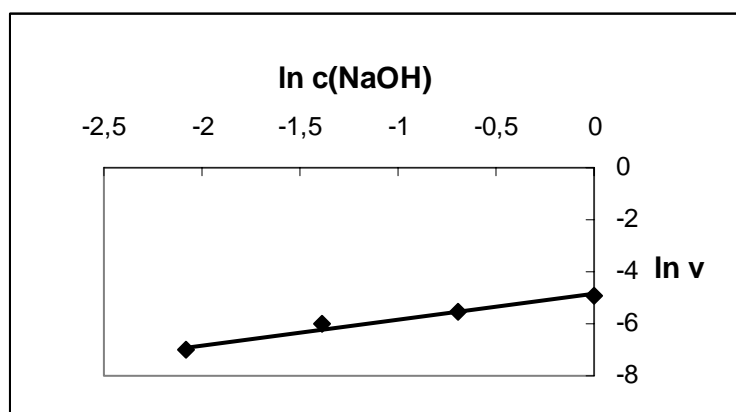
Pre rýchlosť rozpúšťania vzorky antimonitu zrnitostnej triedy od 0,25 mm do 0,5 mm pri konštantnej teplote 298 K je možné napísať rovnicu:

$$v = 7,99 \cdot 10^{-3} \cdot c_{\text{NaOH}} \quad (11)$$

alebo v logaritmickom tvare

$$\ln v = -4,83 + \ln c_{\text{NaOH}} \quad (12)$$

kde c_{NaOH} je vyjadrené v [mol dm⁻³].



Obr. 7. Závislosť $\ln v = f(\ln c_{\text{NaOH}})$; koeficient korelácie $r = 0,9889$ (Experimentálne podmienky: $T = 298$ K; 0,25 – 0,5 mm; rýchlosť miešania 10 s^{-1}).

Fig. 7. Diagram showing $\ln v$ variation with $\ln c_{\text{NaOH}}$, correlation coefficient $r = 0,9889$. (Experimental conditions: $T = 298$ K; 0,25 – 0,5 mm; stirring rate 10 s^{-1}).

Záver

V tejto práci bola študovaná kinetika lúhovania prírodného antimonitu (Sb₂S₃), ktorého sprievodnými minerálmi sú kremeň (SiO₂), pyrit (FeS₂) a wurtzit (ZnS) a ako lúhovacie roztoky boli použité vodné roztoky NaOH boli zistené výsledky, ktoré možno zhrnúť nasledovne:

1. Teplota lúhovania priaznivo vplýva na rýchlosť prechodu antimónu do alkalického roztoku NaOH v teplotnom intervale od 298 do 348 K. Experimentálnymi meraniami bola zistená hodnota zdanlivej aktivačnej energie $E_a = 40,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, ktorá naznačila, že proces lúhovania antimonitu v roztoku NaOH prebieha v kinetickej oblasti.
2. Priaznivý vplyv rastúcej koncentrácie roztoku NaOH na stupeň konverzie Sb pri teplote 298 K bol zistený v koncentračnom intervale od 0,125 do 1 mol dm⁻³ NaOH. Zdanlivý poriadok reakcie vzhľadom na začiatočnú koncentráciu roztoku NaOH dosahuje hodnotu $n \approx 1$.
3. Pri znižovaní priemeru zrn antimonitu sa doba lúhovania skracuje.
4. Proces lúhovania antimonitu pri použití vodného roztoku NaOH môže byť popísaný modelom nepórovitej znižujúcej sa častice v tvare $[1 - (1 - X_{\text{Sb}})^{1/3}] = k \cdot t$.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla vďaka finančnej podpore projektu APVV 20 – 009404.

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.*
- Dutrizac, J. E., Morrison, R. M.: The leaching of some arsenide and antimonide minerals in ferric chloride media. Proc. Hydrometallurgical Process Fundamentals, *Plenum Press, New York, 1984.*
- Habashi, F.: Principles of extractive metallurgy. Vol.2. *Gordon and Breach, New York, 1970.*
- Havlík, T., Škrobán, M., Baláž, P.: Štúdium kyslého oxidačného lúhovania stibnitú. *Rudy* 5-6, 39, 1991.
- Havlík, T., Škrobán, M., Baláž, P.: Study of acid oxidizing leaching of tetrahedrite. *Erzmetall*, 47, 1994.
- Holtzclaw, H. F., Robinson, W. R.: General Chemistry. D.C. Heath and Company, *Eight edition, Lexington, 1988.*
- Imriš, I., Komorová, E.: Výroba kovového antimónu. *Alfa, Bratislava, 1983.*
- Meľnikov, C. M., Rozlovskij, A. A. a kol.: Surma. *Metallurgija, Moskva, 1977.*
- Motang, T., Tiancong, Z.: Chlorination-distillation process for the treatment of Dachang tin dust bearing high arsenic and antimony. *ICHM'92, vol. 2, Changsha, China, 890-894, 1992.*
- Nemodruk, A. A.: Analitičeskaja chimija surmy. Séria: Analitičeskaja chimija elementov. *Izd. Nauka, Moskva, 1977.*
- Pourbaix, M.: Atlas d'Equilibres electrochimiques. *Paris-Vilars, 1963.*
- Remy, H.: Anorganická chemie I. *SNTL, Praha, 1961.*
- Sminčáková, E., Komorová, E.: Leaching of stibnite in alkaline medium. Transactions of the Universities of Košice, *1, 25-33, 2005.*
- Sminčáková, E., Remeteiová, D.: Porovnanie rýchlosti lúhovania Sb a Hg z antimonitu metódou rotujúceho disku. HUTNÍ ANALYTIKA 2001, Sborník prednášiek z 21.ročníku konferencie v Suché Rudné, *144-149, 2001.*
- Sminčáková, E.: Štúdium kinetiky lúhovania antimonitu. *Dizertačná práca HF TU, Košice, 2000.*
- Tiancong, Z.: The Metallurgy of Antimony. *Central South University of Technology Press, Changsha, The People's Republic of China, 1988.*
- Ubaladini, S., Veglio, F., Fornari, P., Abbruzzese, C.: Process flow-sheet for gold and antimony recovery from stibnite. *Hydrometallurgy* 57, 187- 199, 2000.
- Zelikman, A. H., Voľdman, G. M., Beljajevskaja, L. V.: Teoria gidrometallurgičeskich processov. *Moskva, Metallurgija, 1983.*
- 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.*