

Sledovanie vplyvu niektorých parametrov na stupeň lúhovania antimónu zo stibnitú

Emília Sminčáková¹ a Dagmar Remeteiová²

Investigation of the effect of some parameters on the degree of leaching antimony from stibnite

The paper presents results of experiments of agitation leaching of antimony from stibnite in alkaline solutions of Na₂S + NaOH. The influence of different solution solutions ratio of the reacting phases and of different rate of stirring on the degree of leaching of antimony was investigated.

Key words: stibnite, leaching, kinetics.

Úvod

Článok sa zaoberá sledovaním vplyvu vybraných parametrov na stupeň lúhovania antimónu zo stibnitú Sb₂S₃ v alkalickom prostredí Na₂S + NaOH, kde sulfid sodný reaguje so sulfidom antimonitým za vzniku rozpustnej tiosoli: 3Na₂S + Sb₂S₃ = 2Na₃SbS₃ (Habashi, 1970; Baláž, 1992). Nakoľko metóda rotujúceho disku (Sminčáková, 1997) nedovoľuje sledovať vplyv pomeru tuhej a kvapalnej fázy, bolo lúhovanie stibnitú uskutočnené metódou agitačného lúhovania. Okrem tohoto parametra bol sledovaný aj vplyv zloženia lúhovacieho roztoku a vplyv rýchlosti otáčania miešadla. Pri použití tejto metódy bolo možné stanoviť aj množstvo niektorých sprievodných prvkov, nachádzajúcich sa vo vzorke v nižšom percentuálnom zastúpení, ktoré prešli do lúhovacieho roztoku. Tieto prvky z malej plôšky tablety, umiestnenej v rotujúcom disku, prechádzajú do roztoku v takých nízkych koncentráciách, ktoré sa nedajú stanoviť metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. V článku sú uvedené pre niektoré prípady aj stupne lúhovania železa a ortute.

Experimentálna časť

Pre štúdium kinetiky rozpúšťania bola použitá vzorka stibnitú Sb₂S₃ z lokality Pezinok s nasledovným zložením: 49,35 % Sb; 19,15 % S; 17,5 % SiO₂; 5,43 % Zn; 1,81 % Ca; 0,84 % Fe; 0,65 % Al; 0,115 % Cu; 0,015 % Hg a 0,0018 % Ni.

Vzorka bola spracovaná drvením a mletím. Následným sitovaním bola rozdelená na dve frakcie zrn. Na experimenty bola využitá frakcia so špecifickým povrchom 0,4287 m²g⁻¹. Na určenie veľkosti špecifického povrchu bola použitá metóda BET na prístroji typu Gemini 2360. Lúhovanie prebiehalo v alkalickom prostredí. Lúhovacím médiom boli roztoky NaOH a Na₂S, kde sulfid sodný bol účinnou zložkou rozpúšťania stibnitú a hydroxid sodný bol pridaný kvôli udržaniu zásaditého pH. Koncentrácie použitých lúhovacích roztokov sú uvedené v tab.1. Boli volené tak, aby sa hmotnostné percentá oboch zložiek sa rovnali.

Tab.1. Zloženie lúhovacích roztokov.

Na ₂ S [%]	NaOH [%]	Na ₂ S [mol.dm ⁻³]	NaOH [mol.dm ⁻³]
0,25	0,25	0,03198	0,0625
0,50	0,50	0,06395	0,1250
1,00	1,00	0,12790	0,2500
1,50	1,50	0,19185	0,3750
2,00	2,00	0,25580	0,5000

¹ Ing. Emília Sminčáková, Technická univerzita, HF, Katedra chémie, HF 042 00 Košice, Letná 9

² Ing. Dagmar Remeteiová, Katedra mineralurgie a environmentálnych technológií, Technickej univerzity Fakulty BERG, 043 84 Košice, Park Komenského 19

(Recenzovali: Prof. Ing. Miriam Gálová, DrSc. a Ing. Milan Škorbian, CSc. Revidovaná verzia doručená 20.12.1998)

Na udržanie zvolenej teploty lúhovacích roztokov bol použitý vodný termostat. Do skleneného reaktora, umiestneného v termostate s lúhovacím roztokom, bola vsypaná vzorka stibnitú navážená na analytických váhach. Miešanie roztoku bolo zabezpečené skleneným lopatkovým miešadlom, pričom jeho rýchlosť otáčania bola udržiavaná na potrebnej konštantnej hodnote kontrolným otáčkomerom. Po skončení lúhovania bola reakčná zmes prefiltrovaná do odmernej banky o objeme 200 ml. Filtračný koláč bol dôkladne premytý destilovanou vodou a získaný filtrát bol doplnený po značku. Na stanovenie množstva železa a antimónu, ktoré prešlo do lúhovacieho roztoku, bola použitá metóda atómovej absorbčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na prístroji firmy VARIAN, model Spectr AA-20 Plus. Obsah ortuti vo výluhoch bol stanovený metódou generovania studených pár na jednocelovom automatickom spektrometri TMA 254, pracujúcom na princípe atómovej absorbčnej spektrometrie, s hranicou dôkazu $0,0005 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Krakovská, 1986).

Výsledky a diskusia

Štúdium kinetiky rozpúšťania stibnitú v alkalickom prostredí metódou agitačného lúhovania bolo zamerané na sledovanie vplyvu nasledujúcich parametrov:

- pomeru tuhej a kvapalnej fázy,
- koncentrácie lúhovacieho roztoku,
- rýchlosti otáčania miešadla.

Vplyv pomeru tuhej a kvapalnej fázy

Pri rôznych pomeroch tuhej a kvapalnej fázy $s : l = g : \text{ml}$, bolo stanovené množstvo rozpusteného antimónu, železa a zinku a vypočítaný stupeň lúhovania α podľa vzorca (1). Výsledky sú zaznamenané v tab.2.

$$\alpha = \frac{\Delta m_{Me}}{m_{0Me}} \quad (1)$$

kde

Δm_{Me} je množstvo sledovaného prvku [g], prešlého do roztoku v čase t [s],
 m_{0Me} je množstvo sledovaného prvku [g], vo vzorke v čase $t = 0$ [s].

Tab.2. Výsledky zisťovania vplyvu pomeru tuhej a kvapalnej fázy na stupne lúhovania Sb a Fe.

Pomer $s : l$ [g : ml]	Stupeň lúhovania	
	α_{Sb}	α_{Fe}
1 : 50	0,7473	0,0039
1 : 100	0,9017	0,0076
1 : 200	0,9015	0,0123
1 : 400	0,8961	0,0167

Experimenty boli uskutočnené pri zachovaní nasledovných konštantných podmienok:

- doba lúhovania - 20 minút,
- zloženie lúhovacieho roztoku - $0,1279 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ (1%) a $0,25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ (1%),
- teplota lúhovacieho roztoku - 296 K,
- rýchlosť otáčania miešadla - 10 s^{-1} .

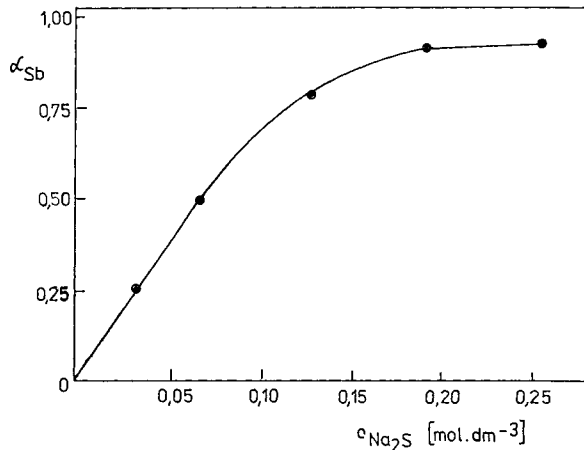
Porovnaním jednotlivých stupňov lúhovania antimónu vypočítaných pri daných pomeroch $s : l$, je možné konštatovať, že maximálny stupeň lúhovania bol dosiahnutý pri pomere $s : l = 1 : 100$. Ďalším znižovaním tohto pomeru už nedochádza k zvýšeniu α . Pre stupeň lúhovania železa platí, že jeho hodnota s klesajúcim pomerom $s : l$ mierne vzrastá.

Vplyv zloženia lúhovacieho roztoku

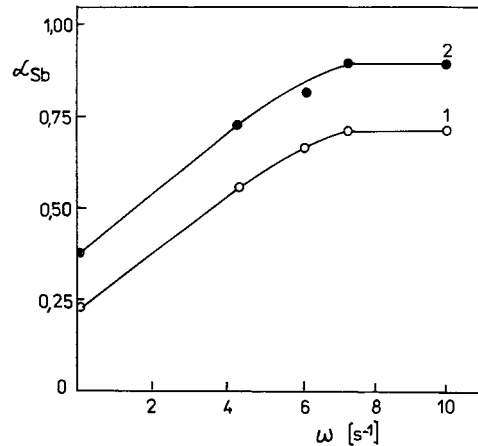
Závislosť stupňa lúhovania antimónu na koncentrácii Na_2S v lúhovacom roztoku je uvedená na obr.1. Táto závislosť bola zistená pri nasledujúcich konštantných podmienkach:

- doba lúhovania - 10 minút,
- teplota lúhovacieho roztoku - 296 K,
- rýchlosť otáčania miešadla - 10 s^{-1} ,
- pomer $s : l = 1 : 100$.

Zo závislosti (obr.1) vyplýva, že stupeň lúhovania antimónu vzrastá približne lineárne až po zloženie lúhovacieho roztoku s koncentráciou Na_2S $0,1279 \text{ mol.dm}^{-3}$.



Obr.1. Závislosť stupňa lúhovania na zložení lúhovacieho roztoku.



Obr.2. Závislosť stupňa lúhovania antimónu na rýchlosti otáčania miešadla. 1- 295 K, 2- 323 K.

Vplyv rýchlosti otáčania miešadla

Pri zvolených rýchlostiach otáčania miešadla boli zachované nasledovné konštantné podmienky:

- doba lúhovania - 5 minút,
- teplota lúhovacieho roztoku - 295 K a 323 K,
- pomer $s : l = 1 : 100$,
- zloženie lúhovacieho roztoku - $0,1279 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ a $0,25 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}$.

Výsledky získané pri lúhovaní antimónu sú zaznamenané na obr.2. Obidve závislosti, odpovedajúce teplotám 295 K a 323 K vykazujú podobný priebeh. Z obrázka je vidieť, že v rozsahu rýchlosti otáčania miešadla od 0 po $7,33 \text{ s}^{-1}$ vzrastá stupeň lúhovania antimónu a to naznačuje, že limitujúcim krokom rozpúšťania stibnitu je vonkajšia difúzia cez vrstvu lúhovacieho roztoku, ktorá obaľuje vzorku. Pri rýchlostiach otáčania miešadla $7,33 \text{ s}^{-1}$ a 10 s^{-1} sú stupne lúhovania antimónu približne rovnaké, a preto boli pokusy uskutočňované pri rýchlosti otáčania miešadla 10 s^{-1} , čím bol zabezpečený dostatočný prívod lúhovacieho roztoku na povrch vzorky stibnitu.

Stupne lúhovania, získané pre ortuť a železo, sú porovnané so stupňom lúhovania antimónu v tabuľke 3.

Tab.3. Vplyv rýchlosti otáčania miešadla na α_{Hg} , α_{Fe} a α_{Sb} .

Rýchl. ot. miešadla (s^{-1})	α_{Hg}		α_{Fe}		α_{Sb}	
	Teplota lúhovania [K]					
	295	323	295	323	295	323
4,33	0,0222	0,0278	0,0062	0,0095	0,5610	0,7440
6,08	0,0224	0,0243	0,0092	0,0159	0,6650	0,8040
7,33	0,0276	0,0271	0,0069	0,0119	0,7130	0,9010
10,00	0,0268	0,0258	0,0069	0,0102	0,7210	0,9090

Pri rýchlosti otáčania miešadla, ktorá bola zvolená ako optimálna vzhľadom na stupeň lúhovania antimónu, výťažnosť sledovaných sprievodných prvkov klesá, čo je výhodné z hľadiska zvýšenia selektivity prechodu antimónu do lúhovacieho roztoku.

Záver

Na základe získaných výsledkov pri sledovaní vplyvu uvedených parametrov na stupeň lúhovania antimónu zo stibnitú do alkalického lúhovacieho roztoku metódou agitačného lúhovania je možné napísať nasledujúce optimálne podmienky:

- pomer tuhej a kvapalnej fázy $s : l = 1 : 100$,
- zloženie lúhovacieho roztoku $0,1279 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}$ a $0,25 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}$,
- rýchlosť otáčania miešadla 10 s^{-1} .

V ďalšej etape štúdia agitačného lúhovania stibnitú v alkalickom prostredí je potrebné rozšíriť získané poznatky o sledovaní vplyvu teploty na stupeň lúhovania, nájdenie vhodnej modelovej kinetickej rovnice a určenie aktivačnej energie prebiehajúceho procesu.

Literatúra

- Baláž, P., Briančin, J. a kol.: Non - oxidative leaching of mechanically activated stibnite. *Hydrometallurgy*, 31, 1992, s.201 - 212.
- Habashi, F.: Principles of Extractive Metallurgy. Vol.2, Gordon and Breach, 1970, New York, s. 99.
- Krakovská, E.: Analytická výkonnosť a využitie ortuťového analyzátoru TMA 254. Zborník, *Hydrochémia* 86, Bratislava, 1986, s. 33-43.
- Sminčáková, E.: Vplyv teploty a koncentrácie lúhovacieho roztoku na rýchlosť rozpúšťania Sb_2S_3 . 9. Medzinárodná banícka konferencia, *Ekotechnológia a mineralurgia*, 4. sekcia, 1997, s. 168 - 171.