

УДК 544.016.4; 66.061.1

## Поведение сульфидов сурьмы (III, V) в щелочных сульфидсодержащих растворах

А.В. Чубаров\*, Н.В. Белоусова,  
А.С. Казаченко

Сибирский федеральный университет,  
пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия<sup>1</sup>

Received 20.05.2009, received in revised form 27.05.2009, accepted 04.06.2009

*Исследованы процессы растворения сульфидов сурьмы (III, V) в системах  $Sb_2S_3$  ( $Sb_2S_5$ ) –  $H_2O$  –  $OH^-$  –  $S^{2-}$ , моделирующих действующие технологические процессы извлечения золота из упорного сульфидного сырья. С применением метода симплекс-решетчатого планирования эксперимента получены математические модели и диаграммы «состав растворителя – количество растворенной Sb».*

*Ключевые слова: сульфиды сурьмы (III, V), щелочные растворы, тимоантимонаты, тимоантимониты, растворение, гидрометаллургия золота, симплекс-решетчатое планирование эксперимента.*

### Введение

Несмотря на большое разнообразие существующих технологий переработки упорных сульфидных золотосодержащих руд, основным процессом извлечения золота остается цианирование [1]. Поскольку извлекать металл непосредственно из руды не рентабельно и не технологично, используют методы обогащения сырья с получением золотых концентратов, которые затем различными способами подготавливают к выщелачиванию Au растворами цианидов натрия или калия [2]. Одним из технологических методов переработки флотоконцентратов является биоокисление, в результате которого образуется окисленный продукт – биокек. Содержание в последнем таких «вредных» для дальнейшей гидрометаллургической переработки

примесей, как элементная сера и растворимые в щелочах сульфиды (в частности, сурьмы и мышьяка), достаточно велико. Элементная сера на стадиях нейтрализации биопульпы и цианирования взаимодействует с гидроксидами [3, 4], в результате чего получается раствор, содержащий сульфид-ионы и ряд кислородсодержащих анионов серы в промежуточных степенях окисления. В подобных условиях растворение золота значительно замедляется, что приводит к увеличению его концентрации в хвостах и, следовательно, к снижению извлечения металла. Для решения указанных проблем в действующих производствах и для предотвращения их при разработке новых технологий необходима информация о поведении названных соединений в щелочных сульфидсодержащих растворах.

\* Corresponding author E-mail address: avchem81@yandex.ru

<sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

Проведенный анализ литературных источников выявил недостаток сведений о таких системах. Приводятся отдельные данные о растворимости, кинетике и термодинамике процессов растворения элементарной серы и сульфидов сурьмы в растворах гидроксидов и сульфидов некоторых металлов [3-7]. При этом в работах, посвященных сульфидам сурьмы, исследуются концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  не ниже  $0,06$  моль·л<sup>-1</sup>, что значительно выше содержания последнего в жидких фазах технологических пульп. Ранее [8] было изучено поведение элементарной серы в системах, моделирующих процессы нейтрализации кеков биоокисления золотосодержащих концентратов.

Целью данной работы явилось исследование поведения сульфидов сурьмы в системах  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^- - \text{S}^{2-}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^- - \text{S}^{2-}$ , моделирующих жидкие фазы пульп действующих технологий, образующиеся, например, на золотоизвлекательных фабриках Олимпиадинского ГОКа.

### Экспериментальная часть

При постановке экспериментов использовались растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , приготовленные из реактивов марок «х.ч.», «ч.д.а.», и реактивные сульфиды сурьмы (III и V). Из-за неустойчивости используемых растворов перед началом работы концентрации всех веществ уточнялись титрованием [9, 10]. Эксперименты проводились в течение 48 часов в термостатированных ячейках при постоянном перемешивании при температурах 20, 30 и 40 °С. Для подтверждения получаемых результатов проводились серии параллельных опытов.

В работе использовался симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента [11]. Состав растворов задавался в соответствии с матрицей планирования для неполной кубической модели (табл. 1), при-

меняемой при описании исследуемых систем, и с учетом концентраций ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{S}^{2-}$  в жидких фазах реальных технологических пульп. Функцией  $Y$  являлось количество сурьмы, перешедшее в раствор, выраженное в мг·л<sup>-1</sup>.

По окончании опытов жидкая фаза отделялась от нерастворившегося сульфида сурьмы и подвергалась анализу методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «IRIS» для измерения общей концентрации  $\text{Sb}$ . Содержания гидроксид- и сульфид-ионов определяли титриметрическим методом [9, 10].

На основании экспериментальных результатов рассчитывались коэффициенты полиномов неполной третьей степени (общего вида  $Y = \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_3 \cdot X_3 + \beta_{12} \cdot X_1 X_2 + \beta_{13} \cdot X_1 X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 X_3 + \beta_{123} \cdot X_1 X_2 X_3$ ), которые были использованы для построения диаграмм, иллюстрирующих количественную зависимость растворения сульфида сурьмы от содержаний гидроксид- и сульфид-ионов в растворе (рис.1-5). Из факторов, оказывающих существенное влияние на процесс, приняты во внимание:

$X_1$  – вода дистиллированная,

$X_2$  – раствор  $\text{NaOH}$  (исходная концентрация  $0,1$  моль·л<sup>-1</sup>),

$X_3$  – раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  (исходная концентрация  $0,05$  моль·л<sup>-1</sup>).

Для проверки полученных уравнений регрессии проведена серия параллельных опытов 8 – 10 (табл. 1), результаты которой позволили рассчитать среднеквадратичное отклонение (не более  $\pm 1,7\%$ ) при доверительной вероятности 97 %.

Полученные математические модели для систем  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^- - \text{S}^{2-}$  имеют следующий вид (индекс при  $Y$  соответствует температуре, выраженной в °С):

Таблица 1. Матрица планирования для модели неполной третьей степени

№ опыта	Объемная доля компонента			Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O – OH <sup>-</sup> – S <sup>2-</sup> (20 °C)		Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> – H <sub>2</sub> O – OH <sup>-</sup> – S <sup>2-</sup> (20 °C)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>эсп.</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	Y <sub>расч.</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	Y <sub>эсп.</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	Y <sub>расч.</sub> , мг·л <sup>-1</sup>
1	1	-	-	29,8	29,8	30,3	30,3
2	-	1	-	1109,0	1109,0	1973,1	1973,1
3	-	-	1	2099,0	2099,0	2870,0	2870,0
4	0,5	0,5	-	667,0	667,0	975,2	975,2
5	0,5	-	0,5	805,1	805,1	1426,4	1426,4
6	-	0,5	0,5	1480,0	1480,0	2104,0	2104,0
7	0,33	0,33	0,33	806,4	802,5	1837,2	1813,0
8	0,15	0,15	0,7	1425,3	1425,9	2324,4	2323,8
9	0,15	0,7	0,15	998,9	999,2	1830,3	1829,6
10	0,7	0,15	0,15	361,2	361,0	857,9	858,0

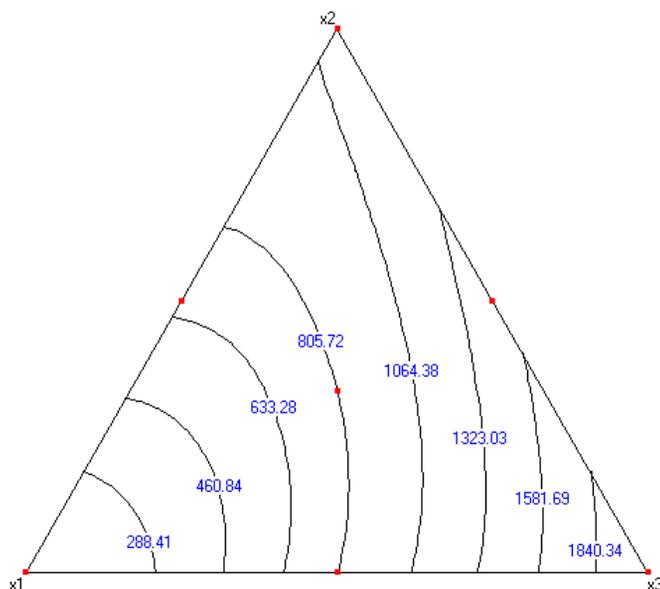


Рис. 1. Диаграмма растворения Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (t = 20 °C)

$$Y_{20} = 29,8X_1 + 1109,0X_2 + 2099,0X_3 + 390,5X_1X_2 - 1037,1X_1X_3 - 496,0X_2X_3 - 3939,2X_1X_2X_3;$$

$$Y_{30} = 46,0X_1 + 1196,0X_2 + 2985,0X_3 + 516,0X_1X_2 - 1278,0X_1X_3 - 1554,0X_2X_3 + 4626,0X_1X_2X_3;$$

$$Y_{40} = 47,4X_1 + 1184,0X_2 + 2044,0X_3 - 456,8X_1X_2 - 242,8X_1X_3 - 800,0X_2X_3 + 535,2X_1X_2X_3.$$

Анализ полиномов позволяет говорить о преобладающем влиянии на растворение сульфида сурьмы (III) содержания S<sup>2-</sup> в системе во всех случаях (из коэффициентов,

описывающих независимые факторы, максимальные значения имеют β<sub>3</sub>, соответствующие вкладу компонента X<sub>3</sub>). При нагревании увеличивается роль взаимодействия Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> с OH<sup>-</sup>-ионами, а также уменьшается отрицательное значение разбавления смесей растворов NaOH и Na<sub>2</sub>S (коэффициент β<sub>123</sub> увеличивается и становится положительным при 40 °C), что связано с увеличением степени гидролиза S<sup>2-</sup>.

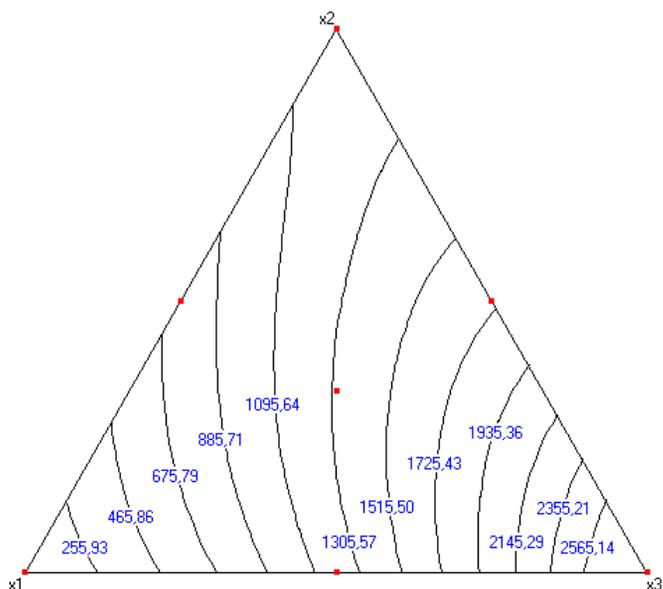


Рис. 2. Диаграмма растворения  $Sb_2S_3$  ( $t = 30\text{ }^\circ C$ )

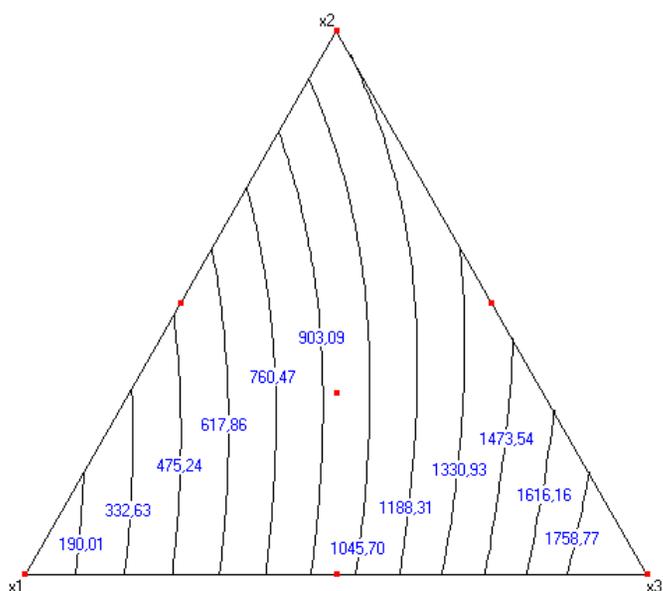


Рис. 3. Диаграмма растворения  $Sb_2S_3$  ( $t = 40\text{ }^\circ C$ )

На рис. 1 представлена диаграмма, иллюстрирующая зависимость растворения сульфида сурьмы (III) от концентраций сульфид- и гидроксид-ионов в растворе при совместном присутствии при  $20\text{ }^\circ C$ .

Видно, что при увеличении концентрации как  $OH^-$ , так и  $S^{2-}$  содержание сурьмы в жидкой фазе также увеличивается, причем

растворение  $Sb_2S_3$  больше в случае сульфида, что обусловлено протеканием реакции  $Sb_2S_3 + 3S^{2-} \rightarrow 2SbS_3^{3-}$ . Растворимость сульфида сурьмы (III) в растворах гидроксида натрия значительно ниже, что связано с более сложным механизмом взаимодействия  $Sb_2S_3 + 6OH^- \rightarrow SbS_3^{3-} + SbO_3^{3-} + 3H_2O$ , требующим больших затрат энергии. Следует отме-

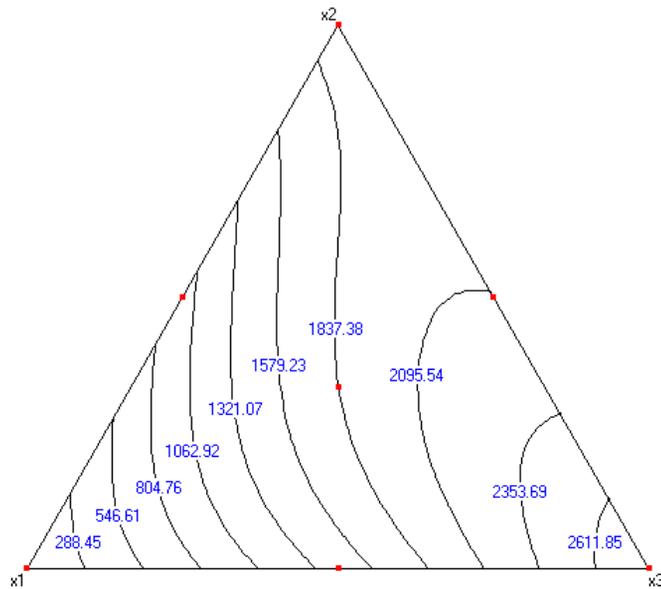


Рис. 4. Диаграмма растворения  $Sb_2S_3$  ( $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ )

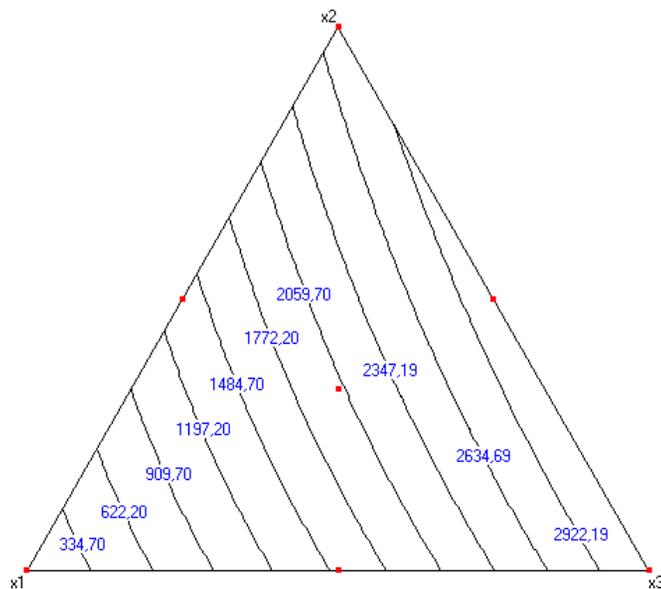


Рис. 5. Диаграмма растворения  $Sb_2S_3$  ( $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$ )

титель, что появление в системе даже незначительного количества  $S^{2-}$  приводит к образованию тиоантимонит-иона, который может появляться также и в результате взаимодействия  $SbO_3^{3-} + 3S^{2-} + 3H_2O \rightarrow SbS_3^{3-} + 6OH^-$  [3, 7]. Как следствие, количество перешедшего в жидкую фазу сульфида резко возрастает. Максимальная концентрация соединений сурьмы в

исследуемом диапазоне концентраций достигается в 0,05 М растворе  $Na_2S$  и составляет  $2099,0\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  (в пересчете на Sb).

Указанные закономерности хорошо согласуются с известными представлениями о взаимодействии  $Sb_2S_3$  с чистыми растворами гидроксида и сульфида натрия при более высоких концентрациях последних. Между тем,

необходимо отметить, что в области большого разбавления (вблизи угла диаграммы, соответствующего компоненту  $X_1$ ) и  $\text{OH}^-$ , и  $\text{S}^{2-}$  оказывают одинаковое влияние, что объясняется увеличением степени гидролиза  $\text{S}^{2-}$ . В таких условиях преобладающей является реакция с гидроксид-ионами и изменение концентрации любого из анионов в равной степени сказывается на изменении количества растворившегося  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

При нагревании системы до  $30^\circ\text{C}$  общий вид диаграммы несколько изменяется (рис. 2). Можно выделить две области: область большого разбавления (левая половина концентрационного треугольника), где растворение сульфида сурьмы (III) мало зависит от природы растворителя ( $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{S}$ ), а определяющей является концентрация  $\text{OH}^-$  или  $\text{S}^{2-}$ ; и область больших концентраций сульфид-ионов (угол концентрационного треугольника, соответствующий компоненту  $X_3$ ), где присутствие гидроксид-ионов мало сказывается на растворимости сульфида сурьмы (III), которая в большей степени зависит от разбавления раствора, и увеличение вклада содержания  $\text{OH}^-$  в переход  $\text{Sb}$  в жидкую фазу при добавлении в систему воды связано с подавлением гидролиза  $\text{S}^{2-}$ .

Максимум растворения  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  достигается при максимальной концентрации  $\text{S}^{2-}$  и составляет  $2985,0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  (в пересчете на  $\text{Sb}$ ).

Нагревание до  $40^\circ\text{C}$  приводит к появлению более резкого отличия во влиянии  $\text{OH}^-$  и  $\text{S}^{2-}$  (рис. 3). Это связано с ускорением реакции сульфида сурьмы с гидроксид-ионами: поскольку в сульфидсодержащих системах растворение  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  обусловлено взаимодействиями как с  $\text{S}^{2-}$ , так и с  $\text{OH}^-$ , а при повышении температуры степень гидролиза  $\text{S}^{2-}$  увеличивается, таким образом количество частиц  $\text{OH}^-$  будет существенно больше и растворимость  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  значительно изменяется при любом из-

менении концентрации сульфид-ионов. В области максимальных содержаний  $\text{Na}_2\text{S}$ , как и при  $30^\circ\text{C}$ , добавление  $\text{OH}^-$  практически не оказывает влияния на выщелачивание сурьмы. При этом ускоряются и окислительно-восстановительные реакции образующихся тиосоединений сурьмы с кислородом, в результате чего общая концентрация  $\text{Sb}$  несколько снижается и максимальное значение достигает лишь  $2044,0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  в  $0,05 \text{ M}$  растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Необходимо отметить, что если при  $20^\circ\text{C}$  равновесие в системе наступает лишь по истечении 48 часов, то повышение температуры до  $30^\circ\text{C}$  сокращает это время в 2 раза, а при  $40^\circ\text{C}$  концентрация сурьмы в растворе перестает изменяться уже после 8 часов контакта фаз.

Математические модели для систем  $\text{Sb}_2\text{S}_5 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^- - \text{S}^{2-}$  имеют вид:

$$Y_{20} = 30,3X_1 + 1973,1X_2 + 2870,0X_3 - 106,0X_1X_2 - 95,0X_1X_3 - 1270,2X_2X_3 + 10157,4X_1X_2X_3;$$

$$Y_{30} = 47,2X_1 + 2777,0X_2 + 3209,0X_3 - 212,8X_1X_2 - 406,4X_1X_3 + 468,0X_2X_3 + 786,6X_1X_2X_3;$$

$$Y_{40} = 50,3X_1 + 3113,2X_2 + 3668,3X_3 - 110,2X_1X_2 - 114,0X_1X_3 + 158,2X_2X_3 - 1788,3X_1X_2X_3.$$

Растворимость сульфида сурьмы (V) в изучаемых системах несколько выше, по сравнению с таковой для  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , что является следствием увеличения склонности  $\text{Sb}$  к образованию анионных соединений при повышении степени окисления до +5. Видно, что даже коэффициенты  $\beta_2$ , характеризующие вклад гидроксид-иона, имеют большие значения и не намного отличаются от  $\beta_3$ . В целом, установленные закономерности растворения  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  справедливы и для  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  с той лишь разницей, что максимальное значение уже при  $20^\circ\text{C}$  составляет  $2870,0 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  (в пересчете на  $\text{Sb}$ ) и достигается в  $0,05 \text{ M}$  растворе  $\text{Na}_2\text{S}$ . Преобладающим взаимодействием в данном случае будет  $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 3\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{SbS}_4^{3-}$ .

На рис. 4 проиллюстрирована зависимость растворения сульфида сурьмы (V) от содержаний компонентов системы при 20 °С.

Анализ диаграммы позволяет говорить о положительном влиянии разбавления системы на растворение  $Sb_2S_5$  в области низких концентраций компонентов. Этот факт становится понятным в свете упомянутой склонности  $Sb(V)$  к образованию анионных форм, которая приводит к тому, что даже взаимодействие  $4Sb_2S_5 + 24OH^- \rightarrow 5SbS_4^{3-} + 3SbO_4^{3-} + 12H_2O$  протекает значительно легче, чем в подобном случае с  $Sb_2S_3$ . Поскольку в сильно разбавленных системах присутствуют в основном частицы  $HS^-$  и  $OH^-$ , растворение сульфида сурьмы (V) будет обеспечиваться, главным образом, за счет реакции с ионами гидроксида, количество которых при разбавлении увеличивается из-за повышения степени гидролиза  $S^{2-}$ .

Более легкое по сравнению с  $Sb_2S_3$  взаимодействие с  $OH^-$  приводит к тому, что в системах с высоким содержанием  $S^{2-}$  отчетливо видно положительное влияние добавления гидроксид-ионов на растворение  $Sb_2S_5$ .

Повышение температуры до 30 °С (рис. 5) приводит к тому, что  $S^{2-}$  и  $OH^-$  практически не оказывают взаимного влияния на растворение сульфида сурьмы (V), которое зависит только от общей концентрации названных компонентов в растворе. Небольшое различие появляется лишь при перемещении в область больших содержаний. Максимум растворения составляет

3209,0 мг·л<sup>-1</sup> в точке, соответствующей чистому раствору  $Na_2S$ .

Дальнейшее нагревание до 40 °С практически не изменяет общий вид диаграммы, увеличивая лишь растворимость сульфида сурьмы, которая достигает 3668,2 мг·л<sup>-1</sup> в 0,05 М растворе  $Na_2S$ .

### Выводы

1. Исследовано поведение сульфидов сурьмы (III, V) в щелочных сульфидсодержащих системах, моделирующих условия реальных технологических процессов извлечения золота из сульфидного сырья.

2. Получены математические модели и построены диаграммы растворения  $Sb_2S_3$  и  $Sb_2S_5$  в исследованных системах.

3. Полученные данные свидетельствуют о преобладающем влиянии ионов  $S^{2-}$  на процессы перехода сульфидов сурьмы в щелочные сульфидсодержащие растворы. Показана роль процесса гидролиза в случае сильно разбавленных растворов.

4. Установлено влияние температуры на переход  $Sb_2S_3$  и  $Sb_2S_5$  в растворы  $H_2O - OH^- - S^{2-}$ . Обнаружено, что при нагревании увеличивается отличие в поведении сульфидов сурьмы в растворах  $Na_2S$  и  $NaOH$ .

5. Показано, что в случае сульфида сурьмы (V) ионы  $OH^-$  и  $S^{2-}$  оказывают практически одинаковое влияние на растворение  $Sb_2S_5$ , что связано со склонностью  $Sb$  в степени окисления +5 к образованию анионных соединений.

### Список литературы

1. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд. Т. 1, 2/ В.В. Лодейщиков. – Иркутск: Иргиредмет, 1999. – 342, 452 с.
2. Котляр Ю.А. Металлургия благородных металлов/ Ю.А. Котляр, А.С. Меретуков, Л.С. Стрижко. - М.: МИСИС, 2005. – 432 с.
3. Михнев А.Д. Научно-прикладные основы переработки растворов и пульп серо-щелочными реагентами: дис. ... д-ра техн. наук/ А.Д. Михнев. - Красноярск, 1987. – 368 с.

4. Малеваный М.С. Интенсификация процессов образования серо-щелочных растворов/ М.С. Малеваный, М.С. Вайда, С.А. Колесникова, Е.Г. Калинин, Е.М. Семенишин// Журнал прикладной химии. - 1989. - №12. - С. 2660.
5. Воган Д. Химия сульфидных минералов/ Д. Воган, Дж. Крейг. - М.: Мир, 1981.
6. Шеститко В.С. Кинетика растворения  $Sb_2S_3$  в сернистом натрии/ В.С. Шеститко, А.С. Титова, А.И. Левин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1974. – № 5. – С. 70-73.
7. Шеститко В.С. Кинетика растворения  $Sb_2S_3$  и антимоната натрия в водном растворе  $Na_2S$ / В.С. Шеститко, А.С. Титова, А.М. Седова, А.И. Левин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1975. – № 6. – С. 58-62.
8. Чубаров А.В. Растворение элементной серы в системах  $S - H_2O - OH - S^{2-}$ / А.В. Чубаров, Н.В. Белоусова, А.С. Казаченко, В.В. Максименко // Журнал СФУ. Химия. – 2008. – Т. 1, № 3. – С. 235-241.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений/ Г. Шарло. – М.: Химия, 1965.
10. Алексеев В.И. Количественный анализ/ В.И. Алексеев. –М.: Химия, 1972.
11. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии/ С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1978.

## **Behaviour of Antimony (III, V) Sulfides in Alkaline Sulfide Containing Solutions**

**Anatoly V. Chubarov,  
Natalya V. Belousova and Alla S. Kazachenko**  
*Siberian Federal University,  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

---

*Processes of antimony (III, V) sulfides dilution in systems  $Sb_2S_3 (Sb_2S_3) - H_2O - OH - S^{2-}$  was investigated under conditions simulating industrial technologies of gold recovery from sulfide refractory ores. Regression equations and diagrams "solvent composition – amount of dissolved Sb" was obtained with simplex-lattice method.*

*Keywords: antimony (III, V) sulfides, alkaline solutions, thioantimonate, thioantimonite, dilution, hydrometallurgy of gold, simplex-lattice planning of experiment.*

---