

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УСТОЙЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕССЫ ОБОГАЩЕНИЯ АНТИМОНИТА

Х.И. Холов^{1,2}

Ш.Р. Самихов¹

kholmahmad90@mail.ru

samikhov72@mail.ru

¹ ИХ НАНТ, Душанбе, Республика Таджикистан

² ТГПУ им. С. Айни, Душанбе, Республика Таджикистан

Аннотация

Рассмотрены термодинамические аспекты устойчивости соединений сурьмы и их влияние на обогащение антимонита. Вследствие высокой токсичности соединений сурьмы и их промышленной значимости важно понимать их термодинамические свойства для разработки эффективных методов переработки руд. Исследование сосредоточено на анализе состояний соединений сурьмы при различных значениях Eh и pH раствора, что позволяет определить стабильные фазы, включая металлическую сурьму, три- и пентаоксид сурьмы. На основе термодинамических данных рассчитаны равновесные соотношения соединений сурьмы, выведены уравнения и построены диаграммы стабильности. Показано, что пентаоксид сурьмы формируется легче, чем тетраоксид, и требует меньшего окислительного потенциала. Дополнительно определены границы существования твердых и растворимых форм сурьмы, что важно для понимания ее поведения в различных химических средах. Результаты исследования имеют практическое значение для оптимизации процессов флотации антимонита: выбор реагентов и режимов обработки во многом определяется состоянием соединений сурьмы на поверхности минералов. Например, повышение pH и снижение окислительного потенциала могут увеличивать растворимость продуктов окисления, позволяя контролировать переработку руд. Кроме того, данные об устойчивости соединений сурьмы полезны для мониторинга и предотвращения их опасных выбросов в окружающую среду

Ключевые слова

Антимонит, сурьма, окислительно-восстановительный потенциал, кислотность, термодинамический анализ, диаграммы Eh–pH, флотационные реагенты, оксиды сурьмы, поверхностные соединения

Поступила 26.12.2024

Принята 22.01.2026

© Автор(ы), 2026

Введение. Антимонит Sb_2S_3 (сурьмяный блеск) — один из ключевых минералов сурьмы, широко используемый в промышленности [1]. Его переработка и обогащение представляют собой сложные процессы, связанные с изменчивостью свойств поверхности в зависимости от внешних условий [2–4]. Основные исследования в области термодинамических свойств соединений сурьмы сосредоточены на анализе их устойчивости в условиях различных значений окислительно-восстановительного потенциала E_h и кислотности среды pH . Это связано с тем, что именно эти параметры определяют характер протекания химических реакций на границе раздела минерал–раствор, включая процессы растворения, окисления и образования вторичных фаз [5–7].

На протяжении последних десятилетий значительное внимание уделялось построению диаграмм стабильности типа E_h – pH , которые позволяют визуализировать границы устойчивости твердых фаз и растворимых ионов сурьмы [8]. Результаты исследований [9–11] показали, что такие диаграммы являются эффективным инструментом для анализа процессов, происходящих с соединениями сурьмы в водных растворах. Они позволяют оценить поведение антимонита при контакте с флотационными реагентами и в условиях различной активности серосодержащих ионов, таких как H_2S , HS^- и SO_4^{2-} [12, 13].

Проблема взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью антимонита требует глубокого понимания процессов окисления и образования оксидных соединений сурьмы. Установлено, что образование триоксида сурьмы Sb_2O_3 происходит при меньших значениях E_h по сравнению с пентаоксидом Sb_2O_5 , что важно для выбора реагентов и режимов обработки минералов [14, 15].

Результаты исследований применяют не только в обогащении сурьмяных руд, но и в экологическом мониторинге, поскольку соединения сурьмы часто являются токсичными и требуют контроля при их попадании в окружающую среду [16, 17]. Таким образом, накопленный научный опыт создает базу для разработки новых технологий, минимизирующих потери сурьмы и повышающих экологическую безопасность процессов ее переработки.

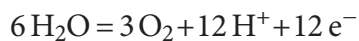
Цель работы — представить результаты исследования термодинамических аспектов устойчивости соединений сурьмы, включая антимонит Sb_2S_3 и продукты его окисления, в условиях различных значений окислительно-восстановительного потенциала E_h и pH раствора. Особое внимание уделено построению диаграмм стабильности типа E_h – pH для определения границ устойчивости твердых фаз и растворимых форм сурьмы. Полученные

данные направлены на оптимизацию процессов взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью антимонита, а также на разработку более эффективных технологий обогащения и переработки сурьмяных руд.

Новизна работы заключается в комплексном термодинамическом анализе устойчивости соединений сурьмы — от металлической сурьмы до различных оксидов, включая три- и пентаоксид. Впервые в развернутом виде рассмотрены и сопоставлены условия (Eh, pH) формирования промежуточных фаз, таких как сурьмяная кислота и ее производные, что позволило детально оценить их вклад в процессы обогащения антимонита. Особое внимание уделено влиянию Eh и pH на переходы между твердыми и растворимыми формами сурьмы, включая точные расчеты активностей ионных компонентов.

Материалы и методы. Методика термодинамических расчетов основана на использовании табличных стандартных значений энергии Гиббса ΔG° (298,15 K) для твердых фаз и ионных форм сурьмы и серосодержащих компонентов по данным общепринятых термодинамических справочников и баз (OECD-NEA, USGS, Takeno и др.). На первом этапе для каждой суммарной полуреакции в системах Sb-O-H и Sb-S-O-H вычислена стандартная энергия Гиббса реакции по соотношению $\Delta G^\circ = \sum \nu \Delta G^\circ(\text{продукты}) - \sum \nu \Delta G^\circ(\text{реагенты})$, затем по формуле $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ — стандартный электродный потенциал E° (при заданном числе электронов n и числе Фарадея F). Константы равновесия K рассчитаны из уравнения $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ при температуре 298,15 K с последующим переходом к десятичному логарифму $\lg K$ для удобства анализа. Полученные значения ΔG° , E° и K использованы для записи уравнений Нернста, определения границ устойчивости твердых и растворенных форм сурьмы в координатах Eh-pH и построения соответствующих диаграмм стабильности, на основании которых интерпретировались поля существования антимонита, его оксидов и ионных форм в различных геохимических условиях.

Результаты и их обсуждение. Возможность окисления сурьмы на ее поверхности теми или иными ее соединениями определяется величиной pH и значением Eh. Окисление сурьмы растворенным в воде кислородом можно, например, представить в виде функции парциального давления кислорода. Полученные соотношения можно преобразовать и выразить как функцию Eh и pH, для чего к реакциям сурьмы с кислородом следует добавить полуэлементную реакцию разложения воды. Тогда реакция окисления сурьмы до триоксида сурьмы изменится следующим образом:



$$\Delta G^\circ = 193,07 \text{ кДж}; E = -0,167 - 0,059 \text{ pH}; E^\circ = -0,167 \text{ В.}$$

На диаграмме Eh–рН реакция между сурьмой и триоксидом сурьмы отображается в виде прямой, которая имеет такой же наклон, как и линии, определяющие границы устойчивости воды. Это происходит потому, что реакция между сурьмой и ее оксидом связана с процессами окисления и восстановления, которые влияют на стабильность воды. Вывод уравнения Eh–рН при окислении триоксида сурьмы до пентаоксида аналогичен. Сводные расчеты приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Полуреакционные уравнения и соответствующие значения
стандартной энергии Гиббса, стандартного электродного потенциала
и константы равновесия**

Реакция	ΔG° (298,15 К), кДж	E° , В	K
1) $4\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_4\text{O}_6 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$ $E = -0,167 - 0,059 \text{ pH}$	193,2	– 0,167	10^{-34}
2) $\text{Sb}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Sb}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E = -0,819 - 0,059 \text{ pH}$	316,4	– 0,819	10^{-56}
3) $\text{Sb}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Sb}_2\text{O}_5 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ $E = -0,22 - 0,059 \text{ pH}$	170,0	– 0,22	10^{-30}
4) $\text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSbO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ $E = -0,22 - 0,059 \text{ pH}$	63,7	– 0,22	10^{-12}
5) $2\text{HSbO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E = -0,556 - 0,059 \text{ pH}$	214,2	– 0,556	10^{-38}
6) $\text{Sb}_4\text{O}_6 + 4\text{H}^+ = 4\text{SbO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ $\lg[\text{SbO}^+] = -2,33 - \text{pH}$	52,8	–	10^{-14}
7) $\text{HSbO}_2 = \text{SbO}^+ + \text{OH}^-$ $\lg[\text{SbO}^+] = -0,89 - \text{pH}$	85,0	–	10^{-15}
8) $2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E = -0,581 - 0,029 \lg[\text{SbO}^+] + 0,0885 \text{ pH}$	224,1	– 0,581	10^{-40}

Реакция	ΔG° (298,15 K), кДж	E° , В	K
9) $\text{Sb} + \text{H}_2\text{O} = \text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ $E = -0,212 - 0,019 \lg [\text{SbO}^+] + 0,0394 \text{ pH}$	61,5	- 0,212	10^{-11}
10) $\text{Sb}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{SbO}_2^- + 4\text{H}^+$ $\lg [\text{SbO}_2^-] = -14,18 + \text{pH}$	324,0	-	10^{-57}
11) $\text{HSbO}_2 = \text{H}^+ + \text{SbO}_2^-$ $\lg [\text{SbO}_2^-] = -11 + \text{pH}$	62,8	-	10^{-11}
12) $2\text{SbO}_2^- + 2\text{OH}^- = \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $E = -0,636 + 0,0296 \lg [\text{SbO}_2^-] + 0,0296 \text{ pH}$	85,7	- 0,636	10^{-15}
13) $\text{Sb} + 4\text{OH}^- = \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$ $E = 0,43 - 0,0197 \lg [\text{SbO}_2^-] + 0,0789 \text{ pH}$	127,0	- 0,43	10^{-23}
14) $\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+$ $\lg [\text{SbO}_3^-] = -4,17 + \text{pH}$	47,7	-	10^{-9}
15) $\text{Sb}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{SbO}_3^- + 12\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ $E = -0,773 - 0,0296 \lg [\text{SbO}_3^-] + 0,0887 \text{ pH}$	596,6	- 0,773	10^{-105}
16) $\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SbO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^-$ $E = -0,41 - 0,01183 \lg [\text{SbO}_3^-] + 0,07099 \text{ pH}$	197,3	- 0,41	10^{-35}
17) $\text{SbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SbO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E = -0,236 - 0,0296 \lg [\text{SbO}_3^-] +$ $+ 0,0296 \lg [\text{SbO}_2^-] + 0,0592 \text{ pH}$	45,5	- 0,236	10^{-8}

С учетом приведенных данных образование тетраоксида сурьмы из Sb_4O_6 невозможно, так как более термодинамически выгодно образование Sb_2O_5 , а не Sb_2O_4 , в этом случае необходим меньший окислительный потенциал.

С учетом значений активности содержащих сурьму ионов можно рассчитать границы и поля существования металлической сурьмы, три- и пентаоксида сурьмы. Если суммарная активность ионных компонентов сурьмы в растворе превышает 10^{-3} моль/л, то это свидетельствует о начале растворения определенной твердой фазы сурьмы или ее соединений. В таком случае на диаграмме Eh–pH можно не только обозначить границы устойчивости металлической сурьмы, но и отразить области стабильности ее продуктов окисления.

При добавлении к растворам солей сурьмы едкого щелока, например гидроксида натрия или калия, сначала образуется осадок сурьмяной кислоты [12]. Это происходит в результате взаимодействия гидроксид-ионов с ионами сурьмы и приводит к образованию гидроксоантимонатов, которые выпадают в осадок в виде метасурьмянистой кислоты. Затем эта кислота может подвергаться дальнейшим химическим превращениям. В частности, метасурьмянистая кислота может конденсироваться и переходить в триоксид сурьмы Sb_4O_6 с выделением воды [18]. Взаимосвязь метасурьмянистой кислоты и триоксида сурьмы описывается химическим уравнением вида



$$\Delta G^\circ = -72,72 \text{ кДж.}$$

Активности реагирующих веществ и продуктов реакции равны единице, поэтому такая реакция классифицируется как «либо протекающая, либо нет». Это означает, что при таких условиях реакция протекает полностью или не происходит в зависимости от других факторов (термодинамика и кинетика). В течение некоторого времени свежееосажденная метасурьмянистая кислота превратится в триоксид сурьмы. Несмотря на то, что эта кислота термодинамически неустойчива и склонна разлагаться с образованием триоксида сурьмы, можно рассмотреть и отобразить области ее временной устойчивости как постоянные. Это позволяет анализировать ее поведение в различных условиях и строить соответствующие диаграммы стабильности. Для реакции окисления метасурьмянистой кислоты до HSbO_3 в стандартных условиях (298,15 K)



$$E = -0,22 - 0,059 \text{ pH}; E^\circ = -0,22 \text{ В}$$

рассчитаны стандартный электродный потенциал ($E^\circ = -0,691 \text{ В}$) и константа равновесия ($K = 2,3 \cdot 10^{23}$), что свидетельствует о высокой вероятности протекания процесса.

Следует отметить, что образование сурьмяной кислоты происходит при более высоком уровне окислительного потенциала, чем тот, при котором элементарная сурьма окисляется с образованием оксида сурьмы Sb_4O_6 . Это свидетельствует о том, что для формирования сурьмяной кислоты требуется создание более жестких окислительных условий, способствующих переходу сурьмы в высшую степень ее окисления. Такие условия обеспечивают устойчивость и возможность существования сурьмяной кислоты, что делает этот процесс значимым в контексте химических реакций с участием сурьмы [11, 19, 20].

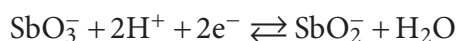
После построения диаграммы устойчивых фаз для оксидов сурьмы становится возможным более глубокое понимание ключевой функции диаграммы Eh – pH . Зная значения стандартной энергии Гиббса для множества ионов, можно рассчитать их активности в условиях равновесия с твердыми оксидами. Это значительно упрощает процесс определения растворимости различных твердых веществ и позволяет точно установить кислотность или щелочность, а также окислительно-восстановительный потенциал, при которых конкретное вещество достигает минимальной растворимости в разбавленном растворе. Кроме того, использование такой диаграммы дает возможность прогнозировать поведение вещества в различных химических средах. Это особенно важно при разработке процессов, связанных с применением или извлечением такого вещества, поскольку позволяет оптимизировать условия для максимальной эффективности и стабильности. Так, зная, при каких значениях pH и Eh вещество будет наименее растворимо, можно разработать методы его селективного осаждения или извлечения из растворов с определенными характеристиками.

Рассмотрим систему, состоящую из сурьмы, кислорода и воды. В этой системе можно выделить растворенные компоненты, для которых имеются экспериментально подтвержденные данные о стандартной энергии Гиббса [21–23]. К таким компонентам относятся ионы трехвалентной сурьмы, включая SbO^+ и др., а также ион пятивалентной сурьмы. Эти соединения играют ключевую роль в формировании химического равновесия системы, определяя ее основные свойства и поведение в различных условиях. С одной стороны, для точного определения активности растворенных компонентов необходимо рассмотреть реакции между твердыми веществами, присутствующими в водной среде, такими как сурьма и ее оксиды — три- и пентаоксид сурьмы. С другой, важно учитывать взаимодействие этих твердых веществ с растворенными в воде компонентами.

Химические реакции следует составить так, чтобы они были выражены через параметры Eh и pH . Такой подход позволит более детально описать химическое равновесие и поведение компонентов в системе. Рекомендуется следовать методологиям, представленным в работах [2, 12], в которых приведены фундаментальные принципы для анализа подобных систем и учтено влияние Eh и pH на растворимость и стабильность компонентов.

Логарифмы активности ионов SbO^+ , находящихся в равновесии с соединениями Sb_4O_6 и Sb_4O_5 , линейно зависят от pH . При выборе удобной концентрации этих ионов можно определить соответствующие значе-

Одной из примечательных особенностей диаграммы Eh–pH системы Sb–H₂O является широкая область устойчивости иона SbO₃[–]. Граница между ионными формами SbO₂[–] и SbO₃[–] задается редокс-переходом



для которого при температуре 25 °С справедливы значения $\Delta G^\circ = 45,5$ кДж, $E^\circ = 0,236$ В (эквивалентно $E^\circ = -0,236$ В), $K \approx 10^{-8}$. Его аналитическое выражение (через активности) имеет вид

$$E = 0,236 + (0,05916/2) [\lg a(\text{SbO}_3^-)] [-\lg a(\text{SbO}_2^-)] - 0,05916 \text{ pH}.$$

При равенстве активностей $a(\text{SbO}_3^-) = a(\text{SbO}_2^-) = 1$ получаем линейную зависимость $E = 0,236 - 0,05916 \text{ pH}$, откуда при pH = 2,31 пограничный потенциал составляет $E \approx 0,100$ В.

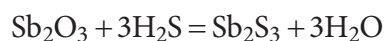
Рассмотрим взаимоотношения различных соединений сурьмы на основе антимонита. К серосодержащим соединениям, которые являются термодинамически устойчивыми при комнатной температуре, относятся сероводород H₂S, гидросульфид-ион HS[–], гидросульфат-ион HSO₄[–], сульфат-ион SO₄^{2–} и элементарная сера [1, 2].

Определим устойчивость антимонита по отношению к оксидам сурьмы — Sb₂O₃ — в растворах с суммарной активностью растворенной серы 10^{–11} моль/л. Это важно для понимания поведения сурьмяных материалов в различных химических средах, особенно в присутствии серосодержащих соединений.

В области присутствия сероводорода справедливо уравнение реакции

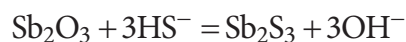


Расчет реакции с участием пентасульфида сурьмы затруднен вследствие недостатка надежных термодинамических данных для твердой фазы Sb₂S₅ [24, 25]. Вместо этого рассмотрим хорошо охарактеризованную реакцию сульфидизации оксида сурьмы(III):



При $\Delta G_{298}^\circ = -70,90$ кДж/моль имеем $\lg K = 12,42$. Поскольку активности твердых фаз и воды принимаются равными единице, $K = 1/(a(\text{H}_2\text{S})_3)$, откуда $a(\text{H}_2\text{S}) = K^{-1/3} = 7 \cdot 10^{-5}$ М. Следовательно, при концентрации H₂S примерно 10^{–4} образование Sb₂S₃ термодинамически

благоприятно, что объясняет, почему в присутствии растворенного H_2S окисление антимонита до $\text{Sb}_2\text{O}_3 / \text{Sb}_4\text{O}_6$ подавляется [2]. В щелочной области аналогичное соотношение записывается как



Границы и области существования антимонита, Sb_4S_6 и метасурьмянистой кислоты в присутствии ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- определяются реакциями 1), 2), 5) и 6) (табл. 2).

Таблица 2

Уравнения полуреакций и соответствующие значения стандартной энергии Гиббса, стандартного электродного потенциала и константы равновесия

Реакция	ΔG° (298,15 К), кДж	E° , В	K
1) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 30\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_4\text{O}_6 + 6\text{SO}_4^{2-} + 60\text{H}^+ + 48\text{e}^-$ $E = 0,367 + 0,00737 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,0737 \text{ pH}$	1698,8	– 0,367	10^{-298}
2) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 30\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_4\text{O}_6 + 6\text{HSO}_4^- + 54\text{H}^+ + 48\text{e}^-$ $E = 0,353 + 0,0073 \lg [\text{HSO}_4^-] - 0,0713 \text{ pH}$	1633,6	– 0,353	10^{-286}
3) $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 17\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_5 + 3\text{SO}_4^{2-} + 34\text{H}^+ + 28\text{e}^-$ $E = 0,408 + 0,0063 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,0716 \text{ pH}$	1101,3	– 0,408	10^{-193}
4) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 24\text{H}_2\text{O} = 4\text{Sb} + 6\text{SO}_4^{2-} + 48\text{H}^+ + 36\text{e}^-$ $E = 0,434 + 0,0074 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,079 \text{ pH}$	1509,0	– 0,434	10^{-264}
5) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 32\text{H}_2\text{O} = 4\text{HSbO}_2 + 6\text{SO}_4^{2-} + 60\text{H}^+ + 48\text{e}^-$ $E = 0,383 + 0,0073 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,0737 \text{ pH}$	1774,2	– 0,383	10^{-311}
6) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 32\text{H}_2\text{O} = 4\text{HSbO}_2 + 6\text{HSO}_4^- + 54\text{H}^+ + 48\text{e}^-$ $E = 0,37 + 0,0073 \lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,0663 \text{ pH}$	1708,9	– 0,370	10^{-300}
7) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 28\text{H}_2\text{O} = 4\text{SbO}^+ + 6\text{SO}_4^{2-} + 56\text{H}^+ + 48\text{e}^-$ $E = 0,38 + 0,0049 \lg [\text{SbO}^+] - 0,00737 \text{ pH}$ $\lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,0688 \text{ pH}$	1754,3	– 0,379	10^{-308}
8) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 28\text{H}_2\text{O} = 4\text{SbO}^+ + 6\text{HSO}_4^- + 50\text{H}^+ + 48\text{e}^-$ $E = 0,365 + 0,0049 \lg [\text{SbO}^+] + 0,00787 \text{ pH}$ $\lg [\text{HSO}_4^-] - 0,0614 \text{ pH}$	1689,0	– 0,365	10^{-296}

Реакция	ΔG° (298,15 K), кДж	E° , В	K
9) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 36\text{H}_2\text{O} = 4\text{SbO}_3^- + 6\text{SO}_4^{2-} + 72\text{H}^+ + 56\text{e}^-$ $E = 0,425 + 0,0042 \lg [\text{SbO}_3^-] + 0,0063 \text{pH}$ $\lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,0076 \text{pH}$	2297,9	- 0,425	10^{-403}
10) $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 32\text{H}_2\text{O} = 4\text{SbO}_2^- + 6\text{SO}_4^{2-} + 64\text{H}^+ + 48\text{e}^-$ $E = 0,44 + 0,0049 \lg [\text{SbO}_4^-] + 0,0049 \text{pH}$ $\lg [\text{SO}_4^{2-}] - 0,0786 \text{pH}$	2025,2	- 0,44	10^{-355}
11) $\text{HSbO}_2 = \text{SbO}^+ + \text{OH}^-$ $\lg [\text{SbO}^+] = 0,88 - \text{pH}$	74,9	-	10^{-13}
12) $4\text{HSbO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{SbO}_3^- + 12\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ $E = 0,678 + 0,029 \lg [\text{SbO}_3^-] - 0,0885 \text{pH}$	523,3	- 0,678	10^{-92}
13) $\text{HSbO}_2 = \text{SbO}_2^- + \text{H}^+$ $\lg [\text{SbO}_2^-] = 11 - \text{pH}$	62,8	-	10^{-11}

Зная области устойчивости твердых фаз, можно определить активности их ионов в равновесии. Если суммарная активность ионов сурьмы в растворе превышает 10^{-3} моль/л, то это указывает на растворение соответствующей фазы. На диаграмме Eh–pH так обозначены границы устойчивости антимонита и его окислительных продуктов (рисунок б).

Результаты расчетов показали, что во всех рассматриваемых случаях основными ионами сурьмы в растворе являются SbO^+ , SbO_2^- и SbO_3^- [15, 23, 24]. Суммарные реакции и соответствующие им уравнения приведены в табл. 2.

В области повышенной активности растворенного сероводорода равновесие смещается к выпадению сульфидной фазы Sb_2S_3 . Суммарная реакция (при температуре 298,15 K)



для которой

$$K = \frac{a(\text{H}^+)^2}{a(\text{SbO}^+)^2 a(\text{H}_2\text{S})^3}; \quad \lg a(\text{SbO}^+) = -\text{pH} - \frac{1}{2} \lg K - 1,5 \lg a(\text{H}_2\text{S}).$$

Таким образом, при увеличении активности H_2S или уменьшении E_h выпадение Sb_2S_3 термодинамически благоприятно. Стандартные значения связаны соотношением $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -5,708 \lg K \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при температуре 298,15 К.

В щелочной области, где доминирует HS^- , равновесие описывается реакцией



для которой

$$K = \frac{1}{a(\text{SbO}^+)^4 a(\text{HS}^-)^6 a(\text{H}^+)^2};$$

$$\lg a(\text{SbO}^+) = -\frac{1}{4} \lg K - 1,5 \lg a(\text{HS}^-) + 0,5 \text{pH}.$$

Эти соотношения используют для проведения изолиний $a(\text{SbO}^+) = \text{const}$ на диаграммах E_h –pH и для количественной оценки границ устойчивости сульфидной и оксоформ сурьмы. Это уравнение показывает, что при стандартных значениях pH и концентрации H_2S концентрация SbO^+ будет крайне низкой, что препятствует образованию антимонита в таких условиях.

В средах, содержащих ионы сульфата SO_4^{2-} и гидросульфата HSO_4^- , основным продуктом окисления антимонита/сурьмянистой кислоты является сурьмянистая кислота HSbO_2 (Sb(III)), а не триоксид сурьмы Sb_4O_6 . Это связано с тем, что потенциал перехода между сульфидом сурьмы и HSbO_2 несколько выше, чем потенциал перехода между сульфидом сурьмы и Sb_4O_6 [25], и он стабилизирует оксоформы Sb(III) в кислых сульфатных растворах.

Возможность образования металлической сурьмы в виде отдельной фазы маловероятна, поскольку необходимые для ее устойчивости значения E_h существенно ниже; система ранее переходит в области стабильности оксоформ Sb(III)– HSbO_2 (ионная форма SbO^+) либо в оксид Sb_4O_6 . Дополнительно присутствие SO_4^{2-} смещает равновесие в пользу кислородсодержащих форм сурьмы и затрудняет восстановление до Sb^0 .

Диаграмма на рисунке 6 показывает зависимость состава продуктов окисления антимонита от pH и E_h раствора, что позволяет количественно оценить границы устойчивости указанных фаз и ионных форм.

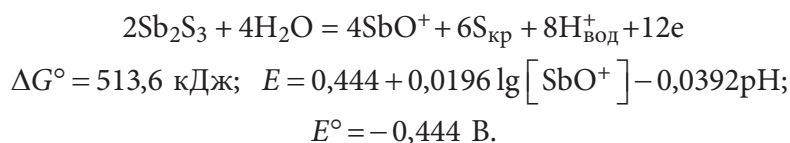
Следует отметить, что:

- при положительных значениях E_h раствора основным продуктом окисления антимонита становится сурьмяная кислота; это указывает на то, что в окислительных условиях сурьма стремится переходить в высшие степени окисления, формируя соответствующие кислоты;

- по мере повышения pH раствора возрастает доля окисленных поверхностных слоев антимонита: поверхность Sb_2S_3 интенсивнее гидролизуется с образованием $Sb-OH/Sb-O^-$ -групп, что облегчает разрыв $Sb-S$ связей и последующее окисление. В щелочной среде окисленные формы сурьмы термодинамически стабилизируются (Sb(III) как $Sb(OH)_3 / SbO_2^-$, Sb(V) как $Sb(OH)_6^-$), поэтому пленка окисдно-гидроксидных продуктов увеличивается и/или нарастает доля Sb(V). Это наблюдается как увеличение степени окисления поверхности при возрастании pH;

- при увеличении pH растворение продуктов окисления с поверхности антимонита происходит тем быстрее, чем менее положителен E_h . Это означает, что в менее окислительных и более щелочных условиях продукты окисления становятся более растворимыми и быстрее удаляются с поверхности минерала. Особенно важно отметить, что в щелочной среде существование окислов пятивалентной сурьмы маловероятно, возможно, ввиду их нестабильности или быстрого перехода в растворимые формы;

- образование элементарной серы Sb^0 на неоокисленном антимоните в кислой восстановительной среде по реакции



При активности иона $SbO^+ 10^{-3}$ расчетная линия (по уравнению Нернста для указанной полуреакции) не пересекает поле устойчивости антимонита на диаграмме E_h -pH, поэтому образование Sb^0 по этой схеме термодинамически невозможно; реакция реализуется при 10^{-6} .

Возможность формирования элементарной серы на поверхности антимонита, происходящая за счет окисления или восстановления различных серосодержащих компонентов, исследована на основе реакций, представленных в [13]. В соответствии с зависимостями на рисунке б область существования элементарной серы охватывает значительную площадь при положительных значениях E_h и в кислой среде.

Выводы. Результаты термодинамического анализа показали, что состояние поверхности антимонита и характер присутствующих соединений сурьмы существенно зависят от Eh и pH раствора. Понимание этих зависимостей позволяет предсказать условия, при которых образуются определенные оксиды сурьмы, что важно для оптимизации взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью минерала. Это способствует повышению эффективности процессов обогащения сурьмяных руд и разработке более рациональных технологий переработки минералов сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников С.М., Розловский А.А., Шуклин А.М. Сурьма. М., Metallurgy, 1977.
- [2] Соложенкин П.М., Зинченко З.А., Глемботский В.А. Обогащение сурьмяных руд. М., Наука, 1985.
- [3] Михеев Г.В., Богидаев С.А. Флотационные испытания нового комплексного реагента-собирающего оксидных форм сурьмы на пробе сурьмяной руды месторождения Жипхоша. *Науки о Земле и недропользование*, 2020, т. 43, № 1, с. 59–65. DOI: <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2020-43-1-59-65>
- [4] Самихов Ш.Р., Холов Х.И., Зинченко З.А. Технология обогащения руд нижних горизонтов Джижикрутского месторождения. *Доклады НАНТ*, 2017, т. 60, № 10, с. 533–538. EDN: UQFPRT
- [5] Балтухаев Г.И., Соложенкин П.М. Обогащение золотосурьмяных руд республики Саха (Якутия). *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*, 2009, № 3, с. 12–17. EDN: KKOBLX
- [6] Huang M., Li Z., Wang Q., et al. Antimony and gold substance flows analysis of pyrometallurgical process for antimony-gold concentrates. *J. Clean. Prod.*, 2023, vol. 420, art. 138385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138385>
- [7] Асрян Н.А., Алиханян А.С., Нипам Г.Д. Термодинамическая стабильность оксидов сурьмы. *Журнал физической химии*, 2004, т. 78, № 1, с. 9–15. EDN: OPXVOR
- [8] Соложенкин П.М., Алексеев А.Н. Инновационные технологии при обогащении и гидрометаллургии комплексных сурьмяных руд и концентратов. Ч. 1. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*, 2010, № 2, с. 109–116. EDN: MQQGNB
- [9] Абрамов А.А. Теоретическое обоснование механизма и закономерностей действия катионных собирателей при флотации минералов. Закономерности действия катионных собирателей (часть II). *Цветные металлы*, 2007, № 6, с. 25–30. EDN: KUANDN

- [10] Takeno N. Atlas of Eh–pH diagrams. Geological survey of Japan open file report no. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
- [11] Huang H.H. The Eh–pH diagram and its advances. *Metals*, 2016, vol. 6, no. 1, art. 23. DOI: <https://doi.org/10.3390/met6010023>
- [12] Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л., Витовская И.В. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968.
- [13] Довгань С.В., Арефьева О.Д., Макаренко Н.В. и др. Извлечение Sb(III) из водных растворов алюмосиликатами из отходов производства риса. *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2024, т. 67, № 4, с. 53–63. DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246704.6935>
- [14] Шабданова Э.А. Термодинамические параметры сурьмы и отдельных ее соединений. *Наука и новые технологии*, 2013, № 3, с. 110–117. EDN: WFJOXB
- [15] Wang K., Wang Q.M., Chen Y.L., et al. Antimony and arsenic substance flow analysis in antimony pyrometallurgical process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2023, vol. 33, no. 7, pp. 2216–2230. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66254-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66254-5)
- [16] Кренев В.А., Дергачева Н.П., Фомичев С.В. Гидрометаллургические процессы извлечения сурьмы из руд и концентратов. *Химическая технология*, 2015, т. 16, № 5, с. 310–316. EDN: TTNIOI
- [17] Dong Z.Q., Zhang R., Sun Y.X., et al. Sb recovery from an As pre-removed lead anode slime using a ZnS–Na₂CO₃ smelting reduction. *J. Min. Metall. B*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 177–189. DOI: <https://doi.org/10.2298/JMMB231230017D>
- [18] Wang Q.M., Guo X.Y., Tian Q.H., et al. Thermodynamic modeling of antimony removal from complex resources in copper smelting process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2022, vol. 32, no. 12, pp. 4113–4128. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)66082-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66082-5)
- [19] Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *J. Environ. Manag.*, 2015, vol. 151, pp. 326–342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>
- [20] Schlesinger M.E. Thermodynamic properties of solid binary antimonides. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, no. 10, pp. 8066–8092. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400050e>
- [21] Madkour L.H. Thermodynamic behaviour of complex antimonite ore for electrodeposition of metal value. *J. Chim. Phys.*, 1997, vol. 94, pp. 620–634. DOI: <https://doi.org/10.1051/jcp/1997940620>
- [22] Volodin V., Nitsenko A., Trebukhov S., et al. Thermodynamics of formation and liquid–vapor phase transitions of antimony alloys with selenium and sulfur. *Materials*, 2023, vol. 17, no. 1, art. 125. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17010125>
- [23] Besold J., Eberle A., Noël V., et al. Antimonite binding to natural organic matter: spectroscopic evidence from a mine water impacted peatland. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, no. 18, pp. 10792–10802. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03924>

[24] Nishad P.A., Bhaskarapillai A. Antimony, a pollutant of emerging concern: a review on industrial sources and remediation technologies. *Chemosphere*, 2021, vol. 277, art. 130252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130252>

[25] Холов Х., Курбон С., Джуракулов Ш. Флотационное обогащения руд нижних горизонтов Джижикрутского месторождения и результаты их анализа. *Theoretical and Experimental Chemistry and Modern Problems of Chemical Technology*, 2023, т. 1, № 1, с. 181–186.

Холов Холмахмад Исроилович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории обогащения руд ИХ НАНТ (Республика Таджикистан, 734063, Душанбе, ул. Айни, д. 299/2); старший преподаватель кафедры химической технологии и экологии ТГПУ им. С. Айни (Республика Таджикистан, 734003, Душанбе, пр-т Рудаки, д. 121).

Самихов Шонавруз Рахимович — д-р техн. наук, главный научный сотрудник лаборатории обогащения руд ИХ НАНТ (Республика Таджикистан, 734063, Душанбе, ул. Айни, д. 299/2).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Холов Х.И., Самихов Ш.Р. Термодинамические аспекты устойчивости соединений сурьмы и их влияние на процессы обогащения антимонита. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2026, № 3 (126), с. 103–121.
EDN: OPQUYB

THERMODYNAMIC ASPECTS OF THE STABILITY OF ANTIMONY COMPOUNDS AND THEIR INFLUENCE ON THE BENEFICIATION PROCESSES OF STIBNITE

Kh.I. Kholov^{1,2}
Sh.R. Samikhov¹

kholmahmad90@mail.ru
samikhov72@mail.ru

¹ V.I. Nikitin Institute of Chemistry NAS TJ, Dushanbe, Republic of Tajikistan

² TSPU named after S. Aini, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Abstract

The article discusses the thermodynamic aspects of the stability of antimony compounds and their influence on the enrichment of stibnite. Due to the high toxicity of antimony compounds and their industrial significance, it is important to understand their thermodynamic properties for developing efficient ore processing methods. The study focuses on analyzing the states of antimony compounds at various Eh and

Keywords

Stibnite, antimony, redox potential, pH, thermodynamic analysis, Eh-pH diagrams, flotation reagents, antimony oxides, surface compounds

pH values, which makes it possible to identify stable phases, including metallic antimony, antimony trioxide, and antimony pentoxide. Based on thermodynamic data, the equilibrium relationships of antimony compounds were calculated, equations were derived, and stability diagrams were constructed. It was shown that antimony pentoxide forms more readily than antimony tetroxide and requires a lower oxidation potential. In addition, the boundaries of the existence of solid and soluble forms of antimony were determined, which is crucial for understanding its behavior in different chemical environments. The results of the study are of practical importance for optimizing stibnite flotation processes: the choice of reagents and processing conditions largely depends on the state of antimony compounds on mineral surfaces. For example, increasing the pH and reducing the oxidation potential can enhance the solubility of oxidation products, allowing better control over ore processing.

Furthermore, data on the stability of antimony compounds are useful for monitoring and preventing their hazardous emissions into the environment

Received 26.12.2024

Accepted 22.01.2026

© Author(s), 2026

REFERENCES

- [1] Melnikov S.M., Rozlovskiy A.A., Shuklin A.M. Surma [Antimony]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977.
- [2] Solozhenkin P.M., Zinchenko Z.A., Glembotskiy V.A. Obogashchenie surmyanykh rud [Enrichment of antimony ores]. Moscow, Nauka Publ., 1985.
- [3] Mikheev G.V., Bogidaev S.A. Flotation tests of the new complex collecting agent for antimony oxide forms: a case study of the antimony ore sample from the Zhipkhosha deposit. *Nauki o Zemle i nedropolzovanie* [Earth Sciences and Subsoil Use], 2020, vol. 43, no. 1, pp. 59–65 (in Russ.).
DOI: <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2020-43-1-59-65>
- [4] Samikhov Sh.R., Kholov Kh.I., Zinchenko Z.A. Technology of concentration of the ores of the lower horizons of the dzhyzhikrut deposit. *Doklady NANT*, 2017, vol. 60, no. 10, pp. 533–538 (in Russ.). EDN: UQFPRT
- [5] Baltukhaev G.I., Solozhenkin P.M. Concentration of gold-antimony ores in the Sakha Republic (Yakutia). *Russ. J. Non-Ferrous Metals*, 2009, vol. 50, no. 3, pp. 199–205.
DOI: <https://doi.org/10.3103/S106782120903002X>
- [6] Huang M., Li Z., Wang Q., et al. Antimony and gold substance flows analysis of pyrometallurgical process for antimony-gold concentrates. *J. Clean. Prod.*, 2023, vol. 420, art. 138385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138385>

- [7] Asryan N.A., Alikhanyan A.S., Nipam G.D. Thermodynamic stability of antimony oxides. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2004, vol. 78, no. 1, pp. 5–11.
- [8] Solozhenkin P.M., Alekseev A.N. Innovative processing and hydrometallurgical treatment methods for complex antimony ores and concentrates. Part I. *J. Min. Sci.*, 2010, vol. 46, no. 2, pp. 203–209. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10913-010-0026-5>
- [9] Abramov A.A. Theoretical justification of the mechanism and patterns of action of cationic collectors in the flotation of minerals. Patterns of action of cationic collectors (part II). *Tsvetnye metally*, 2007, no. 6, pp. 25–30 (in Russ.). EDN: KUANDN
- [10] Takeno N. Atlas of Eh–pH diagrams. Geological survey of Japan open file report no. 419. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2005.
- [11] Huang H.H. The Eh–pH diagram and its advances. *Metals*, 2016, vol. 6, no. 1, art. 23. DOI: <https://doi.org/10.3390/met6010023>
- [12] Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals and equilibria. Harper & Row, 1965.
- [13] Dovgan S.V., Arefyeva O.D., Makarenko N.V., et al. Extraction of Sb(III) from aqueous solutions with aluminosilicates from rice production waste. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [ChemChemTech], 2024, vol. 67, no. 4, pp. 53–63 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246704.6935>
- [14] Shabdanova E.A. Thermodynamic parameters of antimony and its separate connections. *Nauka i novye tekhnologii*, 2013, no. 3, pp. 110–117 (in Russ.). EDN: WFJOXB
- [15] Wang K., Wang Q.M., Chen Y.L., et al. Antimony and arsenic substance flow analysis in antimony pyrometallurgical process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2023, vol. 33, no. 7, pp. 2216–2230. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(23\)66254-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(23)66254-5)
- [16] Krenev V.A., Dergacheva N.P., Fomichev C.V. Hydrometallurgical processes for extracting antimony from ores and concentrates. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, vol. 16, no. 5, pp. 310–316 (in Russ.). EDN: TTNIOI
- [17] Dong Z.Q., Zhang R., Sun Y.X., et al. Sb recovery from an As pre-removed lead anode slime using a ZnS–Na₂CO₃ smelting reduction. *J. Min. Metall. B*, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 177–189. DOI: <https://doi.org/10.2298/JMMB231230017D>
- [18] Wang Q.M., Guo X.Y., Tian Q.H., et al. Thermodynamic modeling of antimony removal from complex resources in copper smelting process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2022, vol. 32, no. 12, pp. 4113–4128. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)66082-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)66082-5)
- [19] Ungureanu G., Santos S., Boaventura R., et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *J. Environ. Manag.*, 2015, vol. 151, pp. 326–342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.051>
- [20] Schlesinger M.E. Thermodynamic properties of solid binary antimonides. *Chem. Rev.*, 2013, vol. 113, no. 10, pp. 8066–8092. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400050e>

- [21] Madkour L.H. Thermodynamic behaviour of complex antimonite ore for electro-deposition of metal value. *J. Chim. Phys.*, 1997, vol. 94, pp. 620–634.
DOI: <https://doi.org/10.1051/jcp/1997940620>
- [22] Volodin V., Nitsenko A., Trebukhov S., et al. Thermodynamics of formation and liquid–vapor phase transitions of antimony alloys with selenium and sulfur. *Materials*, 2023, vol. 17, no. 1, art. 125. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma17010125>
- [23] Besold J., Eberle A., Noël V., et al. Antimonite binding to natural organic matter: spectroscopic evidence from a mine water impacted peatland. *Environ. Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, no. 18, pp. 10792–10802. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03924>
- [24] Nishad P.A., Bhaskarapillai A. Antimony, a pollutant of emerging concern: a review on industrial sources and remediation technologies. *Chemosphere*, 2021, vol. 277, art. 130252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130252>
- [25] Kholov Kh., Kurbon S., Dzhurakulov Sh. Flotation enrichment of ores from the lower horizons of the Dzhizhikrut deposit and the results of their analysis. *Theoretical and Experimental Chemistry and Modern Problems of Chemical Technology*, 2023, vol. 1, no. 1, pp. 181–186 (in Russ.).

Kholov Kh.I. — Cand. Sc. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Ore Processing, V.I. Nikitin Institute of Chemistry, NAS TJ (Aini ul. 299/2, Dushanbe, 734063 Republic of Tajikistan); Senior Lecturer, Department of Chemical Technology and Ecology, TSPU named after S. Aini (Rudaki prospect 121, Dushanbe, 734003 Republic of Tajikistan).

Samikhov Sh.R. — Dr. Sc. (Eng.), Chief Researcher, Laboratory of Ore Processing, V.I. Nikitin Institute of Chemistry, NAS TJ (Aini ul. 299/2, Dushanbe, 734063 Republic of Tajikistan).

Please cite this article in English as:

Kholov Kh.I., Samikhov Sh.R. Thermodynamic aspects of the stability of antimony compounds and their influence on the beneficiation processes of stibnite. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2026, no. 3 (126), pp. 103–121 (in Russ.). EDN: OPQUYB