

И.Н.ПЛАКСИН

*Избранные труды*

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ

**Академия наук СССР**

**Научный совет  
по физическим и химическим проблемам  
обогащения полезных ископаемых**





# И. Н. ПЛАКСИН

---

Избранные труды

---

## ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ

Издательство «Наука»

Москва 1972

**Гидрометаллургия. П л а к с и н И. Н. Избранные труды. М. «Наука», 1972, 1—278**

Вторая книга избранных трудов члена-корреспондента АН СССР И. Н. Пласина — крупнейшего советского ученого, специалиста в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии — посвящена теории и технологии извлечения благородных металлов гидрометаллургическими методами. Публикуются уникальные работы по изучению систем Au—Hg, Pt—Hg; скорости растворения Au, Ag и их сплавов в различных растворителях с учетом диаграмм состояния систем Au—Cu, Ag—Cu, Au—Ag и влияния физико-химических факторов. В книгу включены результаты исследований: по распределению и извлечению ценных компонентов в процессах ионного обмена и экстракции; форм нахождения золота в рудах и комплексной переработки сложных руд; по цементации и технологическому контролю процессов извлечения благородных металлов.

Издание рассчитано на исследователей и работников горных и металлургических предприятий, занятых обогащением руд благородных металлов и применением гидрометаллургических методов извлечения этих металлов из руд.

Ответственный редактор тома

проф. М. Д. ИВАНОВСКИЙ

**Редакционная коллегия:**

канд. техн. наук

А. В. АСТАФЬЕВА,

проф. докт. техн. наук

В. А. ГЛЕМБОЦКИЙ,

канд. техн. наук

С. А. ЗАЙЦЕВА,

проф. докт. техн. наук

В. И. КЛАССЕН,

канд. техн. наук

Ю. С. КУЗНЕЦОВА,

канд. техн. наук

Л. Д. ПЛАКСИНА,

проф. докт. техн. наук

Н. А. СУВОРОВСКАЯ,

канд. техн. наук

Г. Н. ХАЖИНСКАЯ,

канд. техн. наук

Э. А. ШРАДЕР

## **I. АМАЛЬГАМАЦИЯ. ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ**

Одним из важнейших направлений научной деятельности И. Н. Плаксина является разработка теоретических основ старейшего процесса извлечения благородных металлов — амальгамации. Им проведено всестороннее и глубокое изучение методами термического и микрографического анализа систем золото — ртуть и платина — ртуть. Результаты этих исследований лежат в основе современных представлений о составе и структуре амальгам золота и платины.

Исследованиями И. Н. Плаксина установлена важная роль процесса смачивания металла ртутью как первой фазы образования амальгам, за которой следует диффузия ртути в частицы извлекаемого металла с образованием твердого раствора и химических соединений.

Процесс смачивания сплавов и самородных металлов ртутью систематически изучен в работах И. Н. Плаксина методом измерения краевых углов смачивания. Обширные исследования в этой области показали, что косинус краевого угла и время смачивания являются функцией состава сплава, ртутной и водной фазы, состояния поверхности металлов, а также ряда других физических и физико-химических факторов, что составило научную основу для дальнейшего изучения и развития технологии процесса. Теоретические исследования по влиянию поляризации поверхности металлов позволили разработать процесс электроамальгамации золотых руд, испытанный в лабораторных и промышленных условиях.

Весьма ценны работы И. Н. Плаксина и его сотрудников по изучению теории и технологии активной амальгамации платиновых минералов и шлиховой платины, по-новому осветившие этот малоизвестный процесс.

Новым и очень важным для технологии направлением исследований является изучение форм нахождения благородных металлов в рудах и продуктах их переработки, развитое в ряде работ И. Н. Плаксина и его сотрудников.

В этих исследованиях разработаны методики выделения частиц золота из кварцевых и сульфидных руд, изучены размеры, состав, структура и геометрическая форма частиц, характер поверхностных покровов и другие данные, важные для поведения золота в процессах обогащения и гидрометаллургии.

Большой интерес представляют работы И. Н. Плаксина по микроскопическому изучению при больших увеличениях тонкодисперсного золота в сульфидных рудах, позволившие определить характер вкраплений золота в сульфидных минералах.

Кроме того, следует отметить большое значение исследований И. Н. Плаксина по изучению форм нахождения в рудах платиновых минералов, которые впервые систематически были проведены им с сотрудниками на примере конкретных руд.

Весьма ценны также методики рационального анализа золота и платины в рудах и продуктах их переработки, разработанные под руководством И. Н. Плаксина и широко используемые в исследовательских работах и при контроле технологических процессов.

Приведенный краткий обзор показывает значительность вклада И. Н. Плаксина в изучение рассматриваемых вопросов. По существу им созданы научные основы процесса амальгамации и разработаны новые, оригинальные методы изучения благородных металлов в минеральном сырье. Эти работы И. Н. Плаксина являются основой для дальнейшего развития исследований в данной области.

### **О ВЛИЯНИИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА НА УСЛОВИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД<sup>1</sup>**

Извлечение золота, серебра и платиновых металлов при обогащении полиметаллических руд представляет весьма актуальную народнохозяйственную задачу, так как нигде производство благородных металлов не обходится так дешево, как при попутной добыче. Попутное извлечение благородных металлов с цветными может являться важным фактором развития данной отрасли промышленности. Однако, как показывает опыт иностранных и советских предприятий, решение этой задачи далеко не просто и требует детальных минералогических, обогатительных и гидрометаллургических исследований.

В данной статье приводится обобщение результатов наших работ, проводившихся в течение последних одиннадцати лет [1—5] по извлечению благородных металлов при обогащении полиметаллических руд Лениногорского месторождения.

Полиметаллические руды Лениногорского (Риддерского) месторождения имеют высокое содержание благородных металлов, составляющее в ценностном выражении около 60% стоимости всех полезных компонентов. Несмотря на длительный срок эксплуатации обогатительных фабрик и значительное количество исследовательских работ по обогащению этих руд, извлечение золота и серебра на лениногорских фабриках остается неудовлетворительным: золото теряется в количестве около 25% с хвостами обогащения сульфидной руды и в еще большей степени с хвостами обогащения окисленной руды.

Извлечение золота из хвостов этих обогатительных фабрик представляет весьма сложную задачу как для обогащения, так и для гидрометаллургии.

Ряд работ [6—7] показал значительные трудности, возникшие при извлечении золота цианированием из хвостов риддерских фабрик. В этих работах была установлена необходимость весьма тонкого измельчения для обнажения золота, содержащегося в лежалых хвостах прежних лет добычи и обработки руды. В связи с затруднениями при цианировании на заводе, построенном для обработки хвостов, в 1938—1939 гг. было проведено исследование [4] на извлечение золота из свежих хвостов (текущей добычи). В результате выяснилось, что обычные методы цианирования даже при весьма тонком измельчении хвостов (—270 меш) не дают достаточно высокого извлечения золота. Была рекомендована комбинированная схема обработки хвостов: коллективная флотация для выделения сульфидов и последующее цианирование хвостов флотации.

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, ОТН, 9-10, 39—45, 1943.

По этой схеме достигалось извлечение золота из хвостов до 85%. Флотационный концентрат может быть направлен в плавку или обработан цианированием после предварительного обжига.

Трудности извлечения золота цианированием из сульфидной фракции руды показаны в работе [5] по цианированию пиритного концентрата. Исследование показало, что лишь при условии предварительного обжига пиритных концентратов возможно получить извлечение золота до 85%. Цианирование сырых концентратов даже при весьма тонком измельчении ( $-325$  меш) и применении воздушного давления до 6 ат давало извлечение золота не свыше 40%. Весьма тонкое измельчение, применяющееся в практике цианирования сульфидных и теллуристых концентратов, не дает в данном случае удовлетворительного процента извлечения.

Ввиду затруднений, возникающих при извлечении золота из хвостов, наиболее правильным решением проблемы является максимальное извлечение металла в операциях обогащения руды.

Результаты изучения вещественного состава руды [2] показывают, что в противоположность обычному характеру нахождения золота в сульфидных минералах (главным образом в пирите), оруденяющих кварцевые золотые руды, в ленингорских сульфидах золото нередко встречается в виде включений в самой массе вещества и не представляет собой выделений, образовавшихся на поверхности граней, по трещинам или по плоскостям раскалывания кристаллов.

При изучении вещественного состава руды и продуктов обогащения нами применялся металломикроскоп Рейхерта (новая модель «Супер-рациональ») с увеличением до 1500. Шлиф, имеющий зеркальную поверхность, без царапин и выбоин на поверхности минералов и без заметного рельефа между зернами минералов различной твердости, изготавливался путем трехкратного шлифования на свинцовых дисках и заключительной полировки окисью алюминия на свинцовом круге.

Ленингорская полиметаллическая руда в первичной сульфидной зоне состоит из галенита, сфалерита, пирита, халькопирита, теннантита, золота и электрума. Характерной особенностью этой зоны является мелкозернистая структура. Зерна минералов от 0,02 до 2 мм тесно переплетаются друг с другом, давая тонкое срастание галенита с халькопиритом, сфалеритом, пиритом и нерудными минералами — кварцем, баритом, серицитом и хлоритом. Одной из самых распространенных структур является эмульсионная структура сфалерита, содержащего мельчайшие включения халькопирита, более крупные галенита и изредка блеклой руды. В зоне вторичного обогащения встречаются лимонит, аргентит, халькозин, ковеллин, золото, электрум, самородное серебро.

Сфалерит является одним из основных минералов руды. Он встречается в крупных выделениях, состоящих из агрегатов зерен, пронизанных тонкой эмульсионной вкрапленностью халькопирита, многочисленными прожилкообразными выделениями и прожилками галента, халькопирита и прозрачных минералов.

Галенит также является одним из преобладающих минералов в руде. Встречается он в виде неправильных выделений и прожилков в сфалерите, заполняя пространство между зернами разных минералов и иногда корродируя их; также образует тесные срастания с халькопиритом и блеклой рудой.

Халькопирит встречается в виде неправильных зерен и прожилкообразных выделений в массе остальных минералов. Он образует тонкую эмульсионную вкрапленность, обычно отлагаясь вдоль двойниковых швов сфалерита, а также — в тесном срастании с галенитом.

Пирит встречается отдельными эвгедральными зернами правильной кубической формы или в виде небольших агрегатов. Края его зерен иногда корродируются сфалеритом, галенитом, халькопиритом и блеклой



Рис. 1. Сrostки золота (белое) с галенитом в прерывающемся галениновом прожилке, секущем сфалерит. Эмульсия халькопирита,  $\times 1000$ . Размер золоти-  
тин: 25; 9 мк

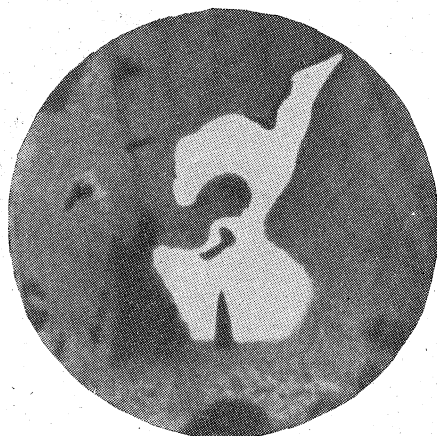


Рис. 2. Включение золота в зерно галенита,  $\times 700$ . Размер золоти-  
ны 70 мк

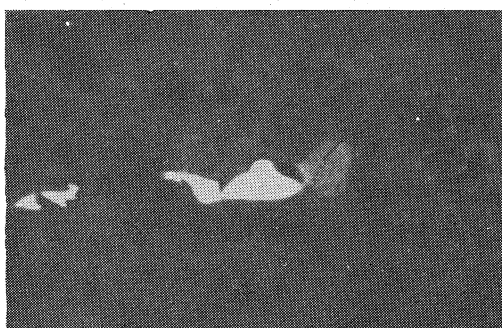


Рис. 3. Золото с галенитом в сфалерите. Эмульсия халькопирита,  $\times 900$ . Размер золоти-  
ны 43 мк

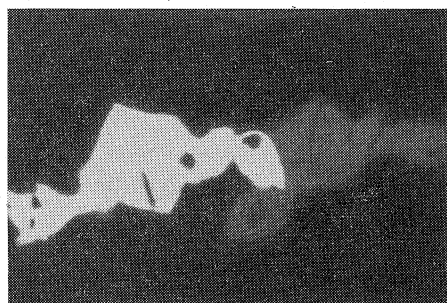


Рис. 4. Золото с галенитом в кварце,  $\times 1000$ . Размер золоти-  
ны 30 мк

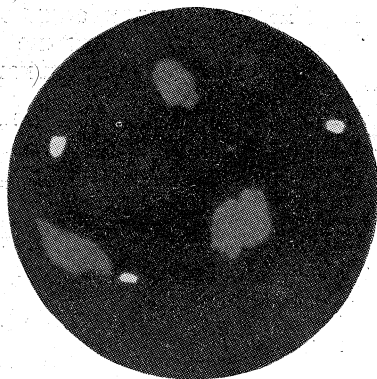
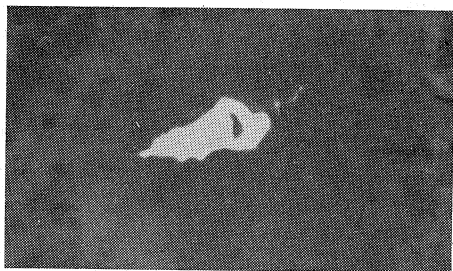


Рис. 5. Золото в сфалерите. Эмульсия халькопирита,  $\times 500$ . Размер золотины 40 мк

Рис. 6. Включение золота в одно из зерен халькопиритовой эмульсии в сфалерите,  $\times 1500$ . Размер золотины 2 мк (золото — белое, халькопирит — серый, сфалерит — черный)



Рис. 7. Аргентитовая оболочка на золоте,  $\times 1000$ . Светлое — золото (разорвано на две части) серая полоска — аргентитовая оболочка

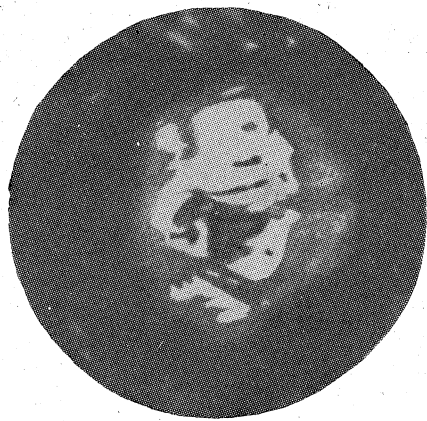


Рис. 8. Остатки галенитовой оболочки на золоте,  $\times 1000$

рудой и имеют неправильные, извилистые и округлые очертания. Иногда пирит пронизывается тонкими жилками замещающего минерала. Встречаются колломорфные зерна пирита, замещающиеся блеклой рудой, халькопиритом и сфалеритом, образующими зональную структуру отложения.

При изучении полированного шлифа под микроскопом при больших увеличениях видны мелкие каплевидные и удлинённые прожилкообразные выделения халькопирита и галенита, реже сфалерита и борнита.

Блеклая руда в виде теннантита встречается отдельными эвгедральными выделениями с прямоугольными очертаниями в ассоциации с галенитом и халькопиритом, а также в виде мелких включений в зерна блеклой руды.

Аргентит встречается в виде небольших включений и жилок в нерудных минералах. Он находится в ассоциации с галенитом, реже с халькопиритом и блеклой рудой.

Золото в ленингорских рудах встречается в сульфидах и в баритовых жилках. Оно находится в виде отдельных зерен, тонких прожилков (нитей) и листочков. Золото в руде находится в весьма разнообразной форме как по своим размерам, так и по ассоциации с различными минералами, слагающими руду: галенитом, сфалеритом, халькопиритом, блеклой рудой, пиритом и кварцем. Сейчас вполне четко установлена [3] ассоциация весьма мелкого золота с пиритом (что нелегко было обнаружить вследствие экспериментальных трудностей).

Основным минералом, содержащим золото, является галенит. Прожилки его, секущие основной минерал руды — сфалерит, содержат в себе главную массу золота (рис. 1). Золотины встречаются как в виде самостоятельных включений внутри зерна галенита от мельчайших в 3—5 *мк* до большого размера в 70 *мк* (рис. 2), так и в прожилках, чередуясь с зернами галенита и образуя совместный с последним сросток в сфалерите (рис. 3) или в кварце (рис. 4). Немало золота включено в сфалерите (рис. 5). Там оно является продолжением или частью галенитовых прожилков и располагается большей частью по трещинам спайности сфалерита. Нередки случаи нахождения золота в виде дисперсных включений среди эмульсии халькопирита в сфалерите. Значительно реже оно встречается с халькопиритом, будучи включенным в самое зерно халькопирита (рис. 6). Наблюдаются случаи включения золота даже в эмульсионные зерна халькопирита. В зернах пирита золото находится в виде весьма мелких включений (обнаруживаемых с большим трудом, чем в других минералах); кроме того, оно встречается в виде внешних примазок к ним.

По размерам вкраплений зерна золота колеблются от десятых микрона до нескольких сотен микрон (250 *мк* и выше). В пирите золото находится в виде мельчайших зерен круглой, овальной и неправильной формы. Встречаются сростки золота с пиритом, где оно как бы служит цементом, связующим отдельные зерна пирита. Кроме сульфидов золото обнаружено в ассоциации с кварцем и баритом, образуя сростки и прерывающиеся прожилки (см. рис. 4). В продуктах обогащения нередко обнаруживается золото с частицами лимонита или включенное целиком в более крупное зерно лимонита.

Микроскопическим исследованием [3] установлено, что сплошные оболочки являются однородным веществом, обволакивающим золотину со всех сторон (рис. 7). Ширина оболочек одинакова во всех частях золотин и составляет 1—3 *мк*. Диагностическое травление в совокупности с цветом, отражательная способность, твердость, спектральный и микрохимический анализ, а также свойство темнеть на свету указали на то, что эти оболочки состоят из аргентита.

В продуктах обогащения на золоте найдены как аргентитовые оболочки (или их остатки), так и шламовые, образовавшиеся от впрессовывания в золотину тончайшей минеральной пыли и покрывающие ее частично или целиком. В некоторых случаях оболочки представляют сросток золота с галенитом (рис. 8).

Серебро самородное обнаружено в виде мелких зерен, включенных в зерно пирита, галенита и жильного минерала. В продуктах обогащения самородное серебро было обнаружено [3] в пиритовом концентрате в виде характерного дендрита на зерне пирита. В продуктах второго цикла измельчения найдено серебро, заключенное в зерно пирита в виде мелких дендритовидных включений.

В недавнем прошлом (1938—1939 гг.) большая часть золота в руде была представлена крупными зернами 100—150 *мк*, меньшая часть — сравнительно крупными зернами 50—80 *мк*. Наряду с этим имеются весьма мелкие выделения золота, диспергированные в сульфидах и измеряемые единицами и долями микрона. В настоящее время (1942 г.), по нашим наблюдениям, крупные выделения золота встречаются реже.

Особенностью ленингорских полиметаллических руд является нахождение золота в самой массе сульфидных зерен. Эта форма ассоциации, а также весьма малые размеры некоторой части зерен золота определяют трудность обнажения их даже при чрезвычайно тонком измельчении. Изолировать извлечение золота от повышения процента извлечения сульфидных минералов невозможно, так как тонкая совместная ассоциация с последним обрекает на неудачу иное решение данного вопроса.

Наряду с потерей в хвостах с сульфидными минералами также теряется золото, покрытое темными пленками и вследствие этого неудовлетворительно флотирующееся.

Большая часть золота в руде легко освобождается при сравнительно грубом измельчении. Так, из слива реечного классификатора (I цикл измельчения) при измельчении 42,2% — 200 *меш* амальгамацией и цианированием извлекается 77,6% золота.

При измельчении, применяемом для селективной флотации (66,6% — 200 *меш*), содержание золота в сульфидных минералах в относительных единицах ориентировочно составило (принимая низшее содержание в сфалерите за единицу): в галените — 31—43, в сфалерите — 1—4,5, в пирите — 18—24, в халькопирите — 84—121.

В первом цикле измельчения, даже при наличии однокамерной флотационной машины, происходила значительная аккумуляция золота за счет накопления в песках классификатора свободного золота и сульфидных минералов: содержание золота в песках в 1,7 раза более, чем в сливе классификатора. Концентрацией продукта, выходящего из мельницы Марси, на лабораторной отсадочной машине извлечено: золота 47,8 и серебра 24,8%. Испытания слива реечного классификатора на амальгамацию и цианирование дали извлечение золота 77,6, серебра 9,2%.

Крупным недостатком в схеме фабрик является отсутствие золототулавливающих устройств в циклах измельчения. По данным нашей работы 1939 г. [1], во II цикле измельчения (мельница — чашевый классификатор) происходит высокая аккумуляция свободного золота. Содержание золота в песках чашевого классификатора достигает 9305% по отношению к исходному содержанию (слив реечного классификатора). Содержание золота в сливе чашевого классификатора увеличивается до 185% по отношению к исходному, что происходит за счет возвращения во II цикл измельчения промпродуктов свинцовой флотации. Следствием высокой аккумуляции золота во II цикле измельчения является переизмельчение и затирание поверхности золотин, что вызывает недоизвлечение такого золота в последующих операциях флотации. Установлено присутствие большого количества золотин, покрытых плотными пленками темного, почти черного и бурого цвета. Обогащение на лабораторной отсадочной машине продукта, выходящего из мельницы Аллис-Чальмерс, дало извлечение золота 50,3 и серебра 23,0%. Концентрацией слива

чашевого классификатора на шлюзе с мягким покровом извлекается золота 43,9 и серебра 10,0%.

Значительной аккумуляции свободного золота с промпродуктом не установлено (около 15% от содержания в промпродукте). Тем не менее при большом тоннаже промпродуктов, составляющем около 100% от исходной руды, с высоким содержанием металла, в этих продуктах свинцовой флотации концентрируется большое абсолютное количество свободного золота. Поэтому концентрация промпродуктов на шлюзах с мягким покровом, применяемая в настоящее время на фабрике, является рациональным мероприятием. По лабораторным опытам [1] извлечение золота на шлюзе с мягким покровом составило: для первого промпродукта 38,5 и для второго 34,8%.

Экспериментальные работы, проведенные по применению шлюза с мягким покровом для концентрации золота из промпродуктов свинцовой флотации, показали, что в условиях фабрики с применением кордероя и 2-часовых сполосков извлечение золота в концентрат от содержания в руде составляет 14% и от содержания в промежуточном продукте — 7%. Выход головки (по весу) от промпродукта составляет 0,2%. При этом было установлено, что при направлении струи на одно отделение шлюза в момент сполоска теряется до 53% ранее осевшего продукта. Это объясняется значительной перегрузкой шлюза. Ввиду этого следует: а) установить трубу или желоб для отвода промпродуктов в момент сполоска; б) не применять транспортировки споласкиваемого кордероя по желобу струей промпродукта. Применяемый в настоящее время сполоск через 2 ч не является оптимальным для извлечения благородных металлов. При сполоске через 30 мин процент извлечения (приблизительно) в 2 раза больше, чем при 2-часовом сполоске; при этом содержание в головке составляет около 5000% от начального, т. е. является высоким. Чем выше интервал между сполосками, тем ниже по длине шлюза происходит оседание концентрата, т. е. тем длиннее должен быть шлюз. Имеющийся шлюз недостаточен по длине для получения концентрата при сполосках через 2 ч. Указанные выше результаты по извлечению на шлюзе получены при разжижении, равном 1,6:1, и нагрузке 38 т/м<sup>2</sup>. Площадь имеющихся шлюзов не обеспечивает извлечения. Шерстяное сукно по результатам извлечения дает лучшие показатели, чем концентрация на кордерое.

Следует заметить, что в промпродуктах свинцовой флотации наряду с затертым темным золотом встречено золото желтого цвета с чистой поверхностью. Это указывает на неблагоприятные для флотации свободного золота условия, имеющиеся при перемешиваниях свинцового концентрата [1—3].

Содержание золота в хвостах свинцовой флотации обычно устанавливалось довольно высокое (около 35% от начального). В хвосты свинцовой флотации уходит не только золото, связанное с рудными минералами, но и значительное количество (30—50%) свободного золота, которое должно извлекаться в свинцовый концентрат. Причина этого кроется не только в условиях самой свинцовой флотации, но главным образом в затирании поверхности золотин во втором цикле тонкого измельчения.

В цинковых промпродуктах концентрируется значительное количество золота (по данным 1939 г., около 200%). На шлюзе с мягким покровом из них можно выделить: золота 28,5—30,9 и серебра 14,7—15,9% (при большом выходе концентрата в лаборатории 14,2—15,4%).

Содержание золота в окончательных хвостах фабрики весьма значительное и в 1939 г. составляло 20% (от начального). В настоящее время оно достигает 25%. Хвосты с таким содержанием золота не могут считаться отвальными. Рациональный анализ хвостов [4] показывает, что в них содержится 47,8% золота, полностью или частично свободного,

растворяющегося при цианировании, и 52,2% золота, ассоциированного с сульфидными минералами; в жильной породе золота нет.

В период наиболее низкого содержания золота в хвостах (1940 г.) сектором золота исследовательской лаборатории Лениногорского рудоправления была проведена в производственных условиях работа по концентрации хвостов на шлюзах с ворсистым покровом. Извлечение золота в концентрат составило 8—10% при удельной нагрузке на шлюз, равной 48—20 т/м<sup>2</sup> в 24 ч. Выход концентрата равнялся 0,5—1% при степени концентрации 4—6. Шерстяное сукно в качестве покрова шлюза дало несколько лучшие результаты по сравнению с кордером. Этого следовало ожидать на основании наших работ [8] по обогащению на шлюзах с ворсистым покровом и последующих работ по платине.

Ранее (1939 г.) нами в лаборатории была проведена работа [1], которая дала извлечение более высокое, составляющее для золота 44,7 и для серебра 10,3%. Содержание золота в хвостах после шлюзовой концентрации снижается до 56% первоначального содержания в хвостах. Более полное извлечение можно получить выделением сульфидной фракции путем коллективной флотации хвостов [1,5].

Таким образом, на основании произведенных минералогических исследований и технологических испытаний полиметаллических руд могут быть рекомендованы следующие мероприятия для повышения извлечения золота и получения более благоприятного распределения его по продуктам обогащения:

1) улучшение работы шлюзов с мягкими покровами для концентрации свинцовых промпродуктов. С этой целью в первую очередь необходимо участить сполоски и увеличить площадь шлюзов;

2) установление шлюзов с мягким покровом для концентрации хвостов свинцовой флотации;

3) введение после цинковой флотации концентрации хвостов фабрики на шлюзах с мягким покровом. В качестве типа шлюзов следует избрать для этого случая стационарные со смывом с них концентрата;

4) осуществление в полной мере принципа высокого извлечения свободного золота в голове процесса, не допуская аккумуляции его в циклах измельчения, переизмельчения и затирания поверхности золотин. Для этого необходимо установить отсадочные машины типа Денвер (или однокамерные флотационные машины Фаренволда) в I и во II циклах измельчения. Удачным сочетанием является введение отсадочных машин в оба цикла измельчения с установкой между ними межцикловой флотации в двухкамерных машинах<sup>1</sup>;

5) весьма важным средством для повышения извлечения золота является введение пиритной флотации. Это даст возможность извлечь золото, находящееся в зернах пирита в виде мельчайших включений, и снизить его содержание в хвостах в 2 раза. Кроме того, пирит весьма ценен как железный флюс для свинцового производства и как сырье для производства серной кислоты.

Проведение указанных мероприятий даст возможность повысить извлечение золота при обогащении с 75 до 90%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин, М. Д. Ивановский, Е. А. Савари. Изучение поведения золота при обогащении риддерских полиметаллических руд и установление рациональной схемы его извлечения. М., Металлургиздат (1940).
2. И. Н. Плаксин, Л. И. Цукерман. Методы микрофотографирования золота в сульфидных рудах Риддера. М., Металлургиздат (1969).

<sup>1</sup> Кроме того, в перспективе дальнейших мероприятий возможен наиболее радикальный метод извлечения золота в голове процесса [1], представляющий цианирование слива речного классификатора (I цикл измельчения), после которого в руде остается золота на 12% более, чем в окончательных хвостах по существующей схеме, при расходе цианида 1,5 кг/т.

3. И. Н. Плаксин, Л. И. Цукерман. Изучение формы нахождения золота в полиметаллических рудах Риддера и продуктах их обработки. М., Metallurgizdat (1941).
4. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова, Н. Ф. Антонова. Исследование отвальных хвостов Риддерской обогатительной фабрики с целью извлечения золота. М., ОНТИ (1939).
5. И. Н. Плаксин, О. К. Будникова. Цианирование риддерских пиритовых концентратов. М., Metallurgizdat (1939).
6. И. Н. Плаксин, В. В. Суслова.— Сб. научн.-исслед. работ по металлургии золота. М., Metallurgizdat, 11, 37 (1937).
7. М. Д. Ивановский, И. Г. Наслузов.— Сб. научн. тр. Минцветметзолота. М., Metallurgizdat, 4, 55 (1935).
8. И. Н. Плаксин.— Золотая пром., 3, 28—36 (1938).

## ФОРМА ЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РУДАХ И ВЛИЯНИЕ ЕЕ НА ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ<sup>1</sup>

Совместно с С. К. ШАБАРИНЫМ

В большей части процессов извлечения золота из руд величина и форма золотых частиц играют весьма существенную роль; то же самое в значительной мере относится и к извлечению золота из россыпей. Для развития этой мысли остановимся на роли данного фактора в процессах цианирования, флотации и амальгамации, являющихся основными для современных методов извлечения золота.

В гидрометаллургических процессах извлечения вид поверхности частиц металла определяет форму кривой, изображающей функциональную зависимость количества растворившегося металла от времени контакта с раствором. Форма металлических частиц, определяя скорость растворения, тем самым является одним из факторов, обуславливающих процент извлечения и объем аппарата.

В процессе извлечения золота и серебра при цианировании руд происходит изменение скорости растворения вследствие изменения суммарной поверхности частиц извлекаемого металла. Ссылка на несколько типичных случаев растворения поможет уяснить эту мысль и показать влияние формы частиц на кривую растворения металла, содержащегося в руде.

Пусть растворяющиеся частицы металла имеют пластинчатую форму, причем их толщина незначительна по сравнению с их длиной и шириной. В этом случае количество металла, переходящего в раствор в зависимости от времени, будет представлено на диаграмме в форме линии, весьма близкой к прямой. Похожий случай будет, если частицы вкраплены в породу и соприкасаются с одной стороны с раствором, причем стенки каверны (углубления), в которых заключены частицы, представляют параллельные поверхности, сечения которых плоскостями, перпендикулярными к нормали, образуют равные периметры.

Соответственно различным формам растворяющихся частиц теоретически может быть найден математический закон, характеризующий в отдельных случаях процесс растворения. Вопрос о математическом выражении закона растворения, определяемого формой кривых, интересовал ряд исследователей.

Так, Нарваец считает, что теоретически количество металла, переходящее в раствор, пропорционально поверхности. Так как последняя пропорциональна квадрату диаметра частиц, то кривая растворения должна представлять параболу. Вывод единообразного математического

<sup>1</sup> Сов. золотопром., 8, 41—43, 1934.

закона может быть сделан (в случае неизменных условий растворения) только для частиц одинакового размера и одинаковой формы.

Мейер [1] на основании результатов своих опытов утверждает, что количество растворившегося золота является функцией корня кубического из времени растворения. Теоретически это отвечает случаю растворения частиц металла сферической формы и одинакового размера, что, по его мнению, может быть доказано, «если обратить внимание на то, что в одинаковые периоды времени растворяются поверхностные слои одинаковой толщины, причем величина поверхности находится в прямой зависимости от квадрата радиуса, а слой растворяющейся поверхности пропорционален третьей степени радиуса».

Надо заметить, что даже для случая растворения сфер одинакового диаметра обе приведенные точки зрения являются неправильной трактовкой закона растворения. Действительно, если принять, что все частицы представляют сферы равного диаметра, то тогда слой металла, растворяющийся за известный промежуток времени, может быть представлен как объем шаровой оболочки

$$V = \frac{4}{3} \pi (R_1^3 - R_2^3) = 4\pi R_c^2 t + \frac{\pi}{3} t^3,$$

где  $R_1$  — радиус в начале растворения;  $R_2$  — радиус в конце растворения;  $R_c$  — средний радиус, равный  $(R_1 + R_2)/2$ ;  $t$  — толщина шаровой оболочки.

Так как  $t$  для одинаковых промежутков времени постоянно, то  $V_t = aR_c^2 + b = a_1 D_c^2 + b$ , где  $a$ ,  $b$  и  $a_1$  — постоянные величины;  $D_c$  — средний диаметр шаровой оболочки. Таким образом, количество металла, растворяющегося с поверхности частиц одинаковой формы и размера, выражается функцией квадрата их диаметра. В результате воздействия на процесс растворения ряда факторов, рассмотренных выше, кривые могут отклоняться в ту или иную сторону от указанной кривой второго порядка.

В процессах флотационного обогащения форма частиц золота играет также немалую роль.

Проф. П. А. Ребиндер [2] указывает, что флотироваться могут не только частицы, не смачиваемые водой, отвечающие условию  $B = \cos \theta < 0$ . Так, неправильная форма частиц, приводящая к наклону их боковой поверхности к вертикальной оси, обуславливает возможность флотации.

Валентинер и Шранц первые обратили внимание на возможность флотации при  $\cos \theta > 0$ , т. е.  $\theta < 90^\circ$ . Кроме того, Когхилл и Андерсон [3] отмечали влияние острых ребер при флотации («Эдж эффект»); ребра являются преградой для периметра смачивания и задерживают последнее. Таким образом, когда смачивание достигает ребра и задерживается им, то краевой угол может достигнуть значения, соответствующего флотации.

Некоторые авторы, как, например, Хенце [4], считают, что неправильная форма частиц и шероховатость, создаваемая неровностями на их поверхности, являются необходимыми для возможности флотации в условиях практического осуществления данного процесса. Наряду с этим известны случаи флотации металлических частиц с совершенно гладкой поверхностью (например, мелкие капли ртути).

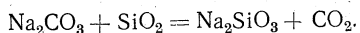
Из сказанного можно сделать вывод, что форма частиц золота и состояние их поверхности — важные факторы, определяющие условия флотации. Влияние формы золотинок на флотационный процесс отмечается в качестве несомненного факта, но нет пока по этому вопросу экспериментальных данных и систематического описания тех форм, в каких может встретиться золото в руде.

В связи с изучением вопросов, связанных с флотацией золота, в наших работах оказалось необходимым выделить золото в его натуральном, недеформированном состоянии. Практика выделения металлического золота из руды пока еще очень ограничена [5] и методика извлечения не установлена. Нами был выработан и применен следующий, описываемый ниже метод.

Навеска в 50 г богатой кварцевой руды (в нашем случае с содержанием около 150 г/т золота), измельченной до 28 меш, подвергается обработке соляной кислотой при нагревании. Периодически раствор сливается декантацией и заменяется свежими порциями соляной кислоты до тех пор, пока не закончится процесс растворения. Затем руда промывается водой, высушивается и в небольших навесках по 4—5 г сплавляется в платиновом тигле на пламени газовых горелок с 6-кратным количеством смеси углекислых солей калия и натрия.

Смесь добавляется постепенно и тщательно перемешивается платиновым шпателем, чтобы не произошло потери при вспучивании вследствие выделения углекислого газа. Когда получается жидкий прозрачный расплав, нагревание прекращается, тигель охлаждается погружением в холодную воду, застывшая масса извлекается в небольшую фарфоровую чашку.

Основным веществом массы являются кремнекислые соли натрия и калия, полученные по реакции

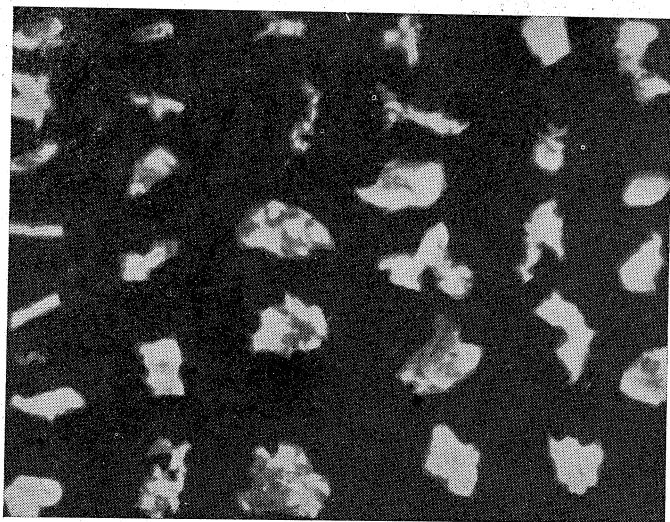


В этой массе включено значительное количество зерен черного или темно-серого цвета — минералы, не вошедшие в реакцию, — и золото в виде свободных зерен, выделившихся из породы. В чашке сплав обрабатывается несколькими порциями горячей воды для выщелачивания растворимых кремнекислых солей, а затем — крепкой серной кислотой, после чего остается очень незначительный осадок, состоящий из кремнекислоты, нерастворившихся темных зерен минералов и золота. Осадок этот подвергается далее двукратной обработке плавиковой кислотой в платиновой чашке при нагревании, когда фтористый кремний полностью удален, осадок обрабатывается слабым раствором соляной кислоты. Полученные золотишки могут быть собраны тонкооттянутым концом стеклянной палочки.

Изучение полученных нами золотинок под микроскопом (см. рисунок) показало, что преобладает плоскостная, несколько вытянутая форма, обычно с весьма изрезанной периферической линией, часто с крючковатыми изгибами и при очень неровной бугорчатой поверхности золотинок с большой разницей плоскостей по глубине (что затрудняет их фотографическое воспроизведение). Далее, можно отметить золотишки сфероидальной или приближающейся к ним формы и, наконец, удлиненную, вытянутую форму, представленную разными палочковидными отдельностями.

Помимо чисто внешних очертаний золотинок можно отметить, в одних случаях, весьма плотное строение частиц, массивный (литой) вид их, в других — чрезвычайно тонкую, словно ажурную, структуру.

Как известно, золото кристаллизуется в правильной системе и представляет различные комбинации октаэдра (111) и реже куба (100), причем обычными являются двойниковые срастания. Однако наиболее обычны не эти отдельные кристаллы и их срастания, а именно описанные выше сложные образования, в которых все признаки кристаллографических форм исчезли и лишь изредка попадаются отдельности с контурами кристаллических очертаний в какой-либо одной ее части, при общей обычной скульптурной структуре такой частицы. Иногда встречаются,



Частицы золота — 20—40 меш (0,635—0,317 мм)

по-видимому, друзы кристаллов, но тоже с деформированной поверхностью.

Таким образом, внешний вид этих частиц характеризует форму золотинок, малодеформированных в процессе дробления после измельчения кварцевой золотой руды до —28 меш. Эту форму можно считать довольно типичной для руды, поступающей в обработку, без значительной деформации содержащихся в ней частиц металла.

Наиболее общим свойством этих частиц является преобладание у большей части развития размеров в направлении двух пространственных осей по отношению к третьей. Большая часть частиц как бы сплюснута, и они прилегают к поверхностям, на которых происходило их образование. Наряду с этим дальнейший процесс измельчения должен способствовать сплющиванию частиц и приближению их формы к пластинкам.

Хэд [6], исследуя золото, содержащееся в пирите, выделял частицы металла растворением сульфидов в азотной кислоте. Обнаруженные им при этом частицы золота в редких случаях по своим размерам превышали 0,077 мм (200 меш). Большая часть их была меньше, причем на кристаллографических плоскостях пирита были обнаружены частицы размером в 5 мк (2200 меш), которые удалось увидеть после предварительной обработки кислотами. Эти частицы золота имеют форму листков или хлопьев, находящихся на кристаллографических плоскостях пирита, и аналогичны по форме, как указывает автор, образованиям хлористого натрия на кристаллических поверхностях свинцового блеска (из округа Джоплин).

Либер и Вульф [7] производили для своих опытов по флотации выделение частицы золота из сульфидного концентрата путем обработки азотной кислотой. К сожалению, их предварительный отчет не дает оснований для суждения о формах частиц металла.

Некоторые данные о форме частиц золота имелись в работе Кэмпбелла [8], посвященной месторождению рудного золота, ассоциированного с арсенопиритом и скородитом (водный арсенат железа). Эти данные подтверждают один из частных случаев разновидности формы золотых частиц, изученных в настоящей работе. В работе Олдрайта и Хэда имеются данные о форме частиц из цикла измельчения и фотографии, представляющие эти частицы [7].

Надо заметить, что обминание и расплющивание частиц, производимое в цикле измельчения, приводит к образованию в первой стадии обмятых частиц овального сечения, а во второй — к образованию расплющенных, пластинчатых частиц с разрывами и проколами. Кроме того, в последующем процессе растворения и (в значительно большей степени) флотации должно отозваться впрессовывание осколков минералов в частицы мягкого металла.

Данные о форме частиц золота в рудах и о влиянии на нее деформаций в процессе измельчения приводят к выводу, что в измельченной руде должны преимущественно встречаться плоские и расплющенные частицы. Влиянию расплющивания особенно должны подвергаться крупные частицы, так как они быстро обнажаются от рудной оболочки и в меньшей степени могут избежать расковыривающих ударов.

Большое число мелких частиц, а также ноздрин и каверн в больших частицах при цианировании измельченной руды должны создать весьма крутой подъем на первом участке кривой. Мелкие частицы, значительно преобладающие численно, быстро растворяются. После этого преимущественно остаются пластинки металла, которые представляют остатки крупных частиц, подвергшихся наибольшему расплющиванию. Поэтому последний участок кривой растворения должен по своей форме приближаться к прямой линии.

Влияние деформации частиц в процессе измельчения на их флотируемость очевидно. Наряду с широко распространенным мнением о вредном влиянии на флотацию впрессовывания минеральной пыли следует особо отметить (в связи с вышеприведенными соображениями) уничтожение рельефа на поверхности частицы — сглаживание ее, приводящее так же, как и затирание, к понижению флотируемости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Meyer. Met. und Erz*, 28, N 11, 279 (1931).
2. *П. А. Ребиндер и др. Физико-химия флотационных процессов. М., ОНТИ, 20 (1933).*
3. *H. Coghill and I. Anderson. Bureau of Mines USA. Techn. Pap., N 262, 54 (1923).*
4. *W. Hentze. Kohle und Erz*, 25, 42 (1928).
5. *В. Доливо-Добровольский. Новости техники. М., ОНТИ, 126 (1932).*
6. *R. E. Head. Engng and Min. J.*, 135, 5 (1934).
7. *E. S. Leaber and J. Woolf. Engng and Mining J.*, 134, 6 (1933).
8. *J. M. Campbell. Trans. Inst. Mining and Metall.*, 24, 252 (1915).

## РАЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РУД БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

Совместно с А. В. АСТАФЬЕВОЙ и М. М. ВОСКРЕСЕНСКОЙ

Рациональный или фазовый анализ является сравнительно новым методом исследования руд, но за последнее время он находит все более широкое применение в исследовательских работах и лабораториях.

Метод рационального анализа имеет большое значение для изучения вещественного состава руды и для контроля технологического процесса. Он дает возможность устанавливать причины недоизвлечения благородных металлов и, следовательно, позволяет намечать пути устранения недостатков технологического процесса и изменения последнего с целью увеличения извлечения благородных металлов и удешевления стоимости обработки.

<sup>1</sup> Юбилейный сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, 20, 12—20, 1950.

При изучении вещественного состава руд и формы нахождения благородных металлов рациональный анализ является наиболее точным методом и позволяет получить не только качественную характеристику, но и количественное распределение благородных металлов в рудах и продуктах их обработки.

Рациональный анализ руды дает возможность наметить схему технологического процесса; позволяет указать, какие процессы могут быть использованы при извлечении благородных металлов. Существенное значение рациональный анализ имеет и при установлении генезиса месторождений благородных металлов. Определяя связь благородных металлов с теми или иными компонентами, можно установить, как образовалось месторождение, какие изменения с течением времени происходили в данном месторождении. Все это имеет большое значение для разведочной геологии. В рациональном анализе применяют самые разнообразные комбинации различных методов исследования в зависимости от цели исследования и состава материала. В схему рационального анализа часто включают ряд технологических испытаний (гравитацию, магнитную сепарацию, амальгамацию, цианирование и другие). Широко применяют и методы химического исследования (избирательное растворение в кислотах, обработку перекисью водорода и т. д.).

Для большинства металлов методика рационального анализа достаточно подробно разработана, но в отношении благородных, особенно платиновых, металлов этого сказать нельзя.

В схемах рационального анализа руд на золото применяют обычно интенсивную амальгамацию, цианирование и обработку кислотами. Но в литературе очень мало данных по рациональному анализу руд, содержащих платину; методики такого анализа еще нет. Трудность разработки методики для платиновых металлов вызвана тем, что отыскание для них новых растворителей, которые не разлагали бы сульфиды, пока не имело успеха.

Цель рационального анализа — выяснить вопрос об ассоциации благородных металлов с различными минеральными компонентами руды и продуктов ее обогащения. Микроскопическое исследование и исследование методами концентрации позволяют получить лишь приблизительное представление об ассоциации благородных металлов, но не могут дать количественного разрешения данного вопроса; они не дают существенных указаний и о тонкодисперсных благородных металлах, находящихся в виде твердых растворов в сульфидах.

В рациональном анализе золотых руд и продуктов их обработки обычно применяют следующую схему исследования.

1. Свободное от механической связи золото извлекается интенсивной амальгамацией.

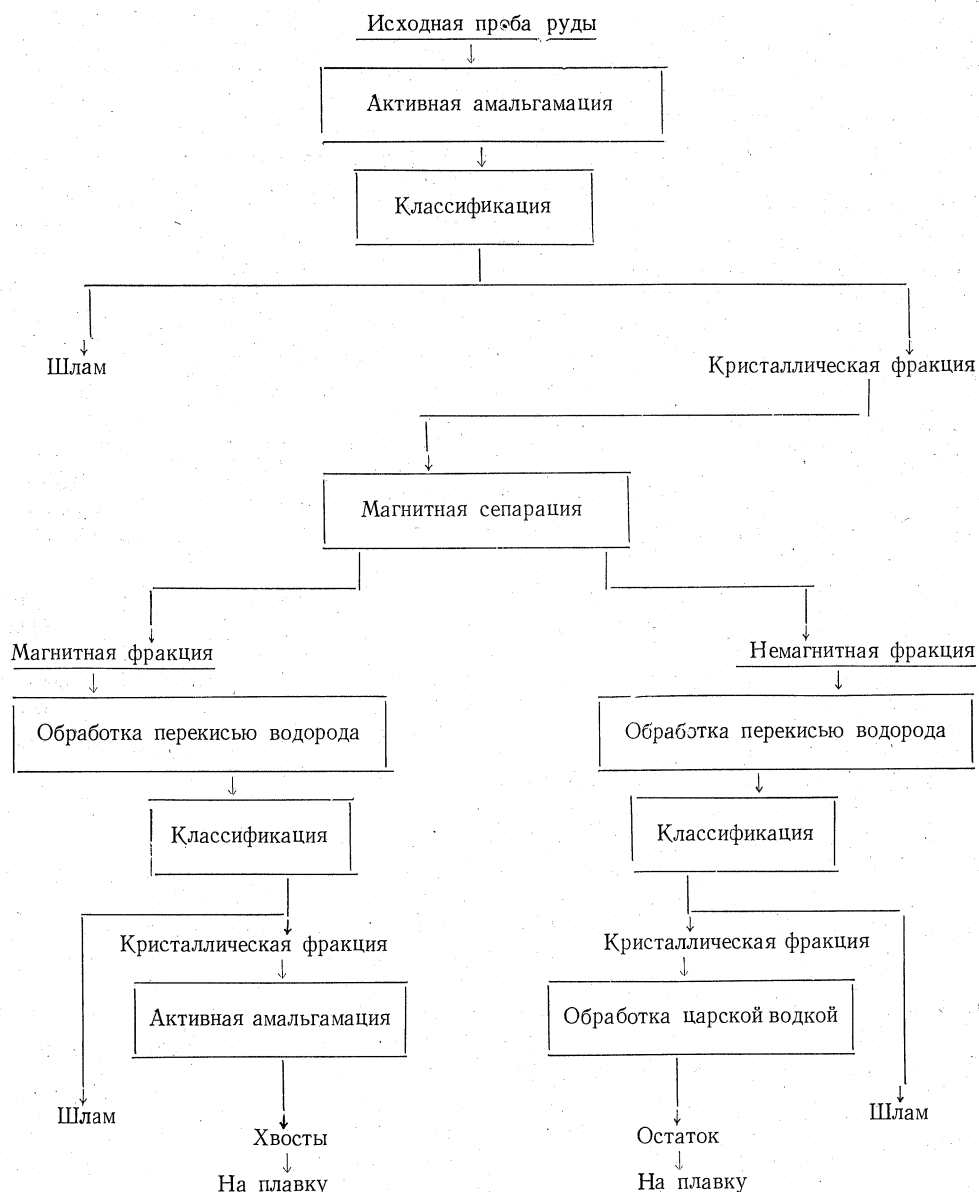
2. Свободное золото, покрытое пленками, извлекается амальгамацией после предварительной кислотной обработки, которая позволяет снять пленки с поверхности золота.

3. Золото, находящееся в сростках с породой, извлекается цианированием.

4. Ассоциированное с сульфидами золото извлекается цианированием после стадийной обработки руды кислотами (учитывая избирательную растворимость различных сульфидных минералов в кислотах).

5. Плавка остатка дает сведения о количестве золота, связанного с минералами вмещающей породы.

В схему рационального анализа золотых руд могут быть включены и такие операции, как гравитация, магнитная сепарация и флотация. Назначение этих операций — получение фракций руды, менее сложных по составу, что значительно облегчает задачу установления распределения золота между компонентами руды.



В процессе разработки схемы рационального анализа для платиновых руд некоторые операции были заимствованы из вышеуказанного метода исследования золотых руд. При этом необходимо было получить количественные данные о платиновых металлах, связанных с различными минеральными компонентами, и о свободных платиновых минералах.

Методика рационального анализа разработана в применении к медно-никелевой сульфидной руде, содержащей платину, и хвостам, полученным после флотации данной руды.

Исследование свойств минералов, входящих в состав руды, дало возможность обосновать следующую методику рационального анализа.

Навеска исследуемого минерала обрабатывалась различными кислотами и перекисью водорода. Опыты показали, что пентландит растворяется в перекиси водорода и в 20%-ной соляной кислоте при нагревании; пирротин растворяется в слабой соляной кислоте и перекиси водо-

рода; халькопирит не растворяется в слабой соляной кислоте, но хорошо растворяется в перекиси водорода и в азотной кислоте; пирит не растворяется в 20%-ной соляной кислоте, но хорошо растворяется в перекиси водорода и азотной кислоте; магнетит не растворяется в перекиси водорода, слабо растворяется в азотной кислоте и в 20%-ной соляной кислоте (только при нагревании).

Из исследуемой пробы руды были выделены следующие свободные платиновые минералы: ферроплатина, браггит и сперриллит.

Опыты показали, что эти минералы хорошо амальгамируются.

В процессе исследования был изучен ряд схем рационального анализа. Наиболее простой оказалась схема, приведенная на стр. 20. Исходная проба руды перед исследованием подвергается мокрому измельчению до выхода класса — 200 меш в количестве 65%.

Активная амальгамация применяется с целью установления количества свободных платиновых минералов. Амальгамация проводится в кислой среде. Перед амальгамацией руда в течение 2 ч перемешивается в 1%-ном растворе соляной кислоты. Затем раствор кислоты удаляется, в склянки загружается 40 г ртути, 5 г 60%-ной цинковой амальгамы, 0,5 г медного купороса и заливается 1%-ным раствором соляной кислоты в количестве 500 мл (ж : т = 2 : 1). Длительность амальгамации составляет 2 ч.

Амальгама, полученная после активной амальгамации, отпаривается в специальной реторте и анализируется на содержание платиновых металлов. Хвосты амальгамации подвергаются мокрой классификации с получением шламовой и кристаллической фракций. Классификация проводится в цилиндре при высоте столба жидкости 300 мм и времени отстаивания пульпы 3 мин.

Шламовая фракция анализируется на содержание платиновых металлов, а также меди, никеля и главных компонентов вмещающей породы. Выделение шламовой фракции необходимо производить в голове процесса, так как шламы мешают дальнейшему исследованию. Освобожденная от шламовой фракции проба подвергается воздушной сушке, а затем магнитной сепарации с помощью магнита специальной конструкции.

В результате магнитной сепарации получают две фракции: 1) магнитная, состоящая из магнетита, пирротина и пентландита и 2) немагнитная, в которую входят нерудные минералы, а также халькопирит и пирит. Обе полученные фракции используются для дальнейшего исследования.

Магнитная фракция обрабатывается перекисью водорода для разрушения сульфидной части и последующего определения количества связанных с нею платиновых металлов. Обработка выполняется следующим образом: навески по 25 г помещаются в химические стаканы, заливаются 100—120 мл перекиси водорода и оставляются в покое в течение нескольких часов. Реакция окисления сульфидов происходит постепенно и заканчивается бурно, после чего прореагировавшая порция перекиси водорода сливается, и навеска заливается свежей порцией. Эта операция повторяется несколько раз до полного разложения сульфидов (отрицательная реакция на никель). Время обработки составляет не менее 48 ч. Такая обработка приводит к разрушению сульфидов с освобождением тонкодисперсных платиновых минералов, которые переходят в шламовую фракцию. Последняя отделяется отмучиванием в условиях, аналогичных принятым при выделении шламовой фракции исходной пробы руды. В шламовой фракции определяется содержание платиновых металлов. Кристаллическая часть полученного продукта после обработки перекисью водорода подвергается активной амальгамации с целью извлечения более крупных частиц платиновых минералов, которые осво-

бождаются при разрушении сульфидов и не переходят в шламовую фракцию.

В амальгаме и в хвостах определяется содержание платиновых металлов. Так как хвосты состоят из магнетита, то найденное в них содержание представляет собой содержание платиновых металлов, которые связаны с магнетитовой фракцией руды.

Немагнитная часть руды исследуется следующим образом. Для разрушения сульфидов применяется обработка перекисью водорода, затем отделяется шламовая фракция, которая анализируется на содержание платиновых металлов. Остаток пробы обрабатывается царской водкой, причем в раствор переходят платиновые металлы, связанные с сульфидами, покрытыми пленками и полностью не разлагающимися при обработке перекисью водорода. Нерастворимый остаток после обработки царской водкой плавится для определения платиновых металлов, связанных с силикатной частью породы.

На основании рационального анализа устанавливается распределение платиновых металлов по следующим фракциям: 1) свободные платиновые минералы; 2) сумма платиновых металлов в шламах, 3) сумма платиновых металлов в магнитной фракции, 4) сумма платиновых металлов в немагнитной фракции.

На основании данного анализа устанавливается распределение платиновых металлов между минералогическими составляющими руды: 1) свободные платиновые минералы, 2) тонкие минералы (шлаг), 3) пентландит и пирротин, 4) халькопирит и пирит, 5) магнетит, 6) породообразующие минералы.

В шламовой фракции распределение платиновых металлов по минеральным компонентам прямым путем не определяется ввиду сложности такого анализа. Распределение платиновых металлов в шламовой фракции может быть принято то же, что и в кристаллической части. Это допустимо на том основании, что по химическому составу шламовая фракция не отличается существенно от кристаллической (установлено в результате специально сделанного анализа шламовой фракции).

Пользуясь этими данными, можно дать распределение платиновых металлов в исходной руде по минеральным фракциям, а именно: 1) свободные платиновые минералы, 2) платиновые металлы, связанные с сульфидной фракцией, 3) с магнетитом, 4) с минералами вмещающей породы.

При исследовании хвостов флотации методом рационального анализа используются в основном те же химические и технологические операции, что и при исследовании исходной руды. Рациональный анализ показал, что потери платиновых металлов в хвостах флотации происходят как за счет свободных платиновых минералов, так и за счет платиновых металлов, связанных с различными минеральными компонентами. Значительное количество платиновых металлов теряется в хвостах флотации в результате недоизвлечения сульфидных минералов, а также за счет платиновых металлов, связанных с минералами вмещающей породы.

## Выводы

1. При изучении вещественного состава руд большое значение имеет рациональный анализ, который позволяет установить распределение благородных металлов между минеральными компонентами руды и, таким образом, облегчает задачу выбора технологической схемы обработки руды.

2. Метод рационального анализа позволяет классифицировать потери благородных металлов в хвостах того или иного технологического процесса, установить причины недоизвлечения благородных металлов и наметить пути повышения извлечения их.

3. Для рационального анализа платиновых руд и продуктов обогащения вполне применима комбинация следующих технологических и химических операций: активная амальгамация, магнитная сепарация, отмучивание шламов, обработка кислотами и перекисью водорода.

4. Схема рационального анализа должна изменяться в зависимости от минералогического состава материала и содержания платиновых металлов.

## СИСТЕМА ЗОЛОТО — РТУТЬ<sup>1</sup>

### Работы по исследованию амальгам золота, выполненные до 1927 г.

Исследование амальгам золота имеет довольно длинную историю, но в то же время результаты опубликованных работ значительно расходятся.

Первые работы по вопросу о составе амальгам золота были опубликованы Зонненшейном, Кроккевиттом и Раммельсбургом [1].

Кроккевитт получил путем фильтрации через замшу кристаллы амальгамы, по составу близко отвечающие формуле  $\text{AuHg}_2$ , так как содержание золота в них составляло 32,72%. Впрочем, метод фильтрации через замшу в руках различных исследователей, в зависимости, по-видимому, от давления, под которым она производилась, давал различные результаты.

Так, Генри [2] получил остаток, содержащий 86% золота, а Мортис [3] указывает, что амальгамы, содержащие соединения ртути с золотом, при сильном давлении распадаются с выделением ртути и дают остаток, довольно близко отвечающий формуле  $\text{Au}_2\text{Hg}$ .

В дальнейшем препаративными методами амальгамы золота изучал Суза [4], доводивший амальгамы до постоянного веса при нагревании и предполагавший на основании этого, что существует соединение  $\text{Au}_9\text{Hg}$ .

Мерц и Вейт [5], нагревая золото в парах ртути, дали на основании этих опытов формулы соединений  $\text{Au}_9\text{Hg}$  и  $\text{Au}_8\text{Hg}$  и установили, что золото до температуры, близкой к плавлению чистого золота, удерживает 0,1% ртути.

Первые данные относительно растворимости золота в ртути находим у Генри [2]. Затем растворимость золота в ртути изучалась Казанцевым [6], получившим цифры, близкие к предыдущим, и установившим следующую растворимость золота в ртути:

Температура, °C	Растворимость, %
0	0,110
20	0,126
100	0,650

Сплавы золота с ртутью при сравнительно малом содержании ртути получал ряд исследователей, приписывавших им разнообразные формулы химических соединений.

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, сектор физ.-хим. анализа, X, 129—159, 1937.

Так, Генри [2] путем кристаллизации и отжимки получил сплав с содержанием 86% золота по весу.

Фей и Норз [7] (1901 г.) центрифугованием амальгамы выделили твердую фазу, отвечающую составу  $\text{Au}_4\text{Hg}$ .

Вильм [8] приготовил амальгамы золота с помощью амальгамы натрия, а затем обработал полученные амальгамы азотной кислотой. В результате операции им были получены кристаллы со следующим содержанием ртути: 11,45; 9,71 и 5,43%. Это дало повод некоторым авторам считать, что предел растворимости ртути в золоте (твердый раствор) соответствует приблизительно 10% Hg.

Следует отметить, что получение из амальгам подобных кристаллов твердого раствора ртути в золоте (с невысоким содержанием ртути) дало повод некоторым авторам к неверным выводам о существовании гексагональной модификации золота. Так, Честер [9] описывает подобные гексагональные призмы, увенчанные наверху пирамидой. Они были получены им из амальгамы, содержащей 5% золота и нагреваемой до 80° в течение нескольких дней с последующей обработкой при 30° разбавленной азотной кислотой. В этих кристаллах содержалось 6% ртути, что соответствует ненасыщенному твердому раствору ртути в золоте. Очевидно, гексагональная структура кристаллов соединения золота со ртутью после удаления ртути не существует. Твердый раствор ртути в золоте имеет кубическую структуру, но сохранил гексагональные формы внешнего ограничения. По-видимому, такой же случай представляют природные тетраэдры золота, описанные Л. Виноградским (Казань) в 1819 г. и наблюдавшиеся впоследствии другими авторами. Описание кристаллов золота призматического гексагонального габитуса, полученных обработкой амальгамы золота азотной кислотой, дано также Федоровым.

В 1933 г. нами в Гинцветмете изучались экземпляры гексагональных кристаллов золота, присланные лабораторией прииска. Они были получены из золотой амальгамы и представляли по своему габитусу комбинацию гексагональной призмы и бипирамиды. В этих кристаллах содержалось несколько процентов ртути, что, очевидно, и указывает на причины гексагонального габитуса, не предопределяя еще характера кристаллической решетки. Рентгеновское исследование этих кристаллов в лаборатории проф. С. Т. Конобеевского в Московском университете показало, что они сложены из мелких индивидов кубической структуры. Макфайл Смит [10] нашел косвенное подтверждение существования соединений золота с ртутью в своих опытах по диффузии золота в ртути, причем при вычислении коэффициента диффузии им была принята формула соединения  $\text{AuHg}_2$  (1914 г.).

Исследование системы термическим путем впервые было предпринято Парравано [11] (1918 г.), причем оно относилось к интервалу от 0 до 35% Au. Дальнейшие его работы, которые не были окончены, относятся к 1919 г. [11], когда им изучалась электропроводность сплава конца диаграммы, противоположного изучавшемуся термическим путем, в пределах от 0 до 10% Hg. Он нашел, что электропроводность уменьшается с повышением содержания ртути.

Другая попытка изучить систему методом термического анализа (по кривым охлаждения) была сделана Брелейем и Шнейдером [12]. Ими была предложена диаграмма системы; впрочем, уже работой Бриттона и Мак Бэйна [13] правая половина диаграммы почти целиком была опровергнута. Авторы [13], изучая растворимость золота и ртути, установили такие расхождения с предыдущей работой, как, например, расхождение в определении температуры начала выделения твердой фазы для сплава состава 85% Hg и 15% Au, изменяющее весь характер диаграммы, а именно: — 41° по Брелейю и Шнейдеру и +341° по Брит-

тону и Мак Бэйну. Растворимость золота в ртути при комнатной температуре по Брейлю и Шнейдеру равна 15% золота, тогда как работа Бриттона и Мак Бейна дает 0,2%.

Бриттон и Мак Бэйну изучали растворимость золота в ртути в пределах от 0 до 60% Au (до 410°), причем они нанесли свои наблюдения на диаграмму состояния как точки, отвечающие выделению первых кристаллов. Ими был найден небольшой максимум на кривой растворимости, отвечающий содержанию 14,6% золота при 342°, и понижение кривой до минимума, отвечающего 22% золота и температуре 320°.

Данные последней работы близко совпадают с нашей работой (1927 г.), не подтверждающей существования максимума при 14,6% золота и минимума, отвечающего 22% содержания его. Впоследствии работа Андерсона, выполненная методом растворимости, не подтвердила указанных максимума и минимума.

В дополнение к историческому обзору работ по изучению амальгам золота в интересах полноты нельзя не упомянуть о природных амальгамах.

Анализы природных амальгам [14] золота, приводимые различными авторами, довольно сильно колеблются, причем предельные цифры, по данным акад. В. И. Вернадского, следующие:

Hg	Au	Ag	Pt
57,4—61,0	34,2—41,6	0—5,0	0—0,1

### Исследование системы золото — ртуть методами термического и микрографического анализа<sup>1</sup>

#### Термический анализ

Как основной метод исследования принят термический анализ системы самопишущим пирометром акад. Н. С. Курнакова [15].

В качестве термопары применялась пара Au—Pt толщиной 0,15 мм [16]. Шкала пирометра градуировалась перед началом работы, а по окончании ее проверялась по температурам плавления сурьмы, цинка, свинца, олова, эвтектики олова — свинца, бензойной кислоты и нафталина. При исследовании были применены стеклянные приборы проф. Н. И. Степанова, несколько видоизмененные (для избежания возгона) А. Г. Бергманом [16].

В дополнительных исследованиях в качестве термопары применялась пара железо—константан с толщиной проволок 0,15 мм. Шкала пирометра перед началом работы градуировалась по температурам плавления хлористого свинца, калиевой селитры и олова.

Для настоящей работы золото очищалось повторным растворением в царской водке и осаждением щавелевой кислотой или гидразином, причем до осаждения щавелевой кислотой следы серебра удалялись несколькими миллилитрами бромистоводородной кислоты. Ртуть для работы употреблялась химически чистая или дважды перегнанная под вакуумом<sup>2</sup>.

После введения компонентов сплава приборы вакуумировались до 15 мм рт. ст. и запаивались. При нагревании сплавов выше 550° применялись приборы той же системы, но из тугоплавкого стекла.

<sup>1</sup> Экспериментальные работы И. Н. Плаксина, выполненные в Химическом институте Академии наук в 1927 г., и И. Н. Плаксина и М. А. Кожуховой, выполненные в НИСЗолото и ИОНХ Академии наук в 1934—1935 гг.—Прим. ред.

<sup>2</sup> Следует отметить, что в то время как в приборах тугоплавкого стекла ртуть совершенно не загрязняется и амальгамы, полученные в этих приборах, свободны от пленки, в приборах обыкновенного стекла после нагревания на поверхности ртути образуется весьма тонкая пленка серовато-черного цвета. В условиях данной работы это явление не влияло заметным образом с количественной стороны на результаты, но различное отношение сортов стекла к ртути при нагревании во всяком случае должно быть отмечено.

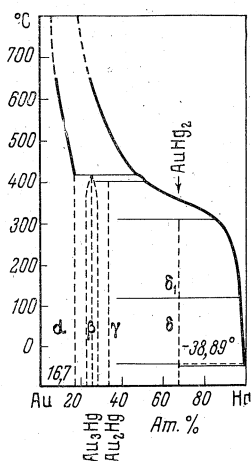


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Au — Hg

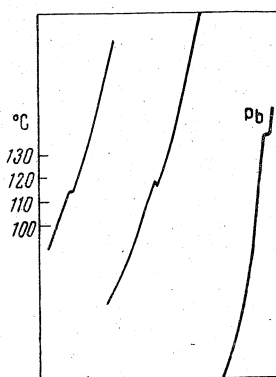


Рис. 2. Кривые охлаждения амальгам с 9,2 и 10 ат. % Au

Количество сплава, вводимого в прибор, достигало 78—83 г. Большое количество вводимого сплава являлось необходимым для точного установления весьма малых термических эффектов превращений изученной системы. В большей части случаев для наблюдения последних оказывалось достаточным количество сплава, равное 50—60 г.

В дополнительном исследовании количество сплава, вводимого в прибор, в соответствии с результатами первой работы почти во всех случаях равнялось 58 г.

Для выяснения явлений переохлаждения и контроля получаемых результатов широко использован метод кривых нагревания, что явилось весьма необходимым, особенно ввиду крайне незначительных термических эффектов гетерогенных превращений в этой системе.

В последних опытах первая серия сплавов перед записью кривых охлаждения и нагревания предварительно отжигалась при 300—400° в течение 10 суток.

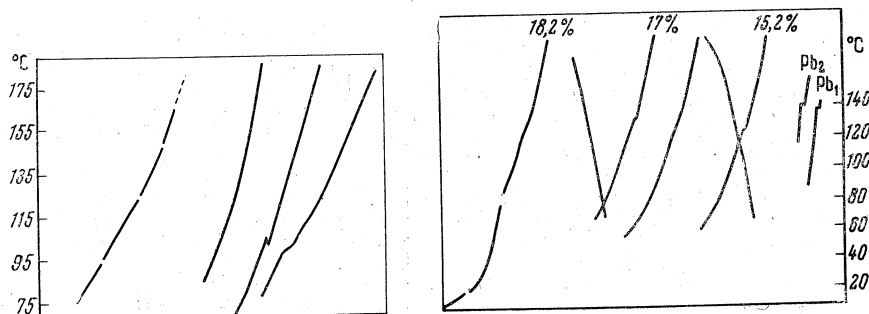


Рис. 3. Кривые охлаждения амальгам с 15,2—18,2 ат. % Au (Плаксин, 1927 г.)

Рис. 4. Кривые охлаждения и нагревания амальгам, содержащих 15,2; 17 и 18,2 ат. % Au (Плаксин, 1927 г.)

После их вторичного отжига, в течение такого же времени, записанные кривые охлаждения и нагревания оказались тождественными с первыми.

Возникшее вследствие этого предположение о возможности гомогенизации сплавов в весьма непродолжительное время было проверено записью вновь приготовленных сплавов, без отжига, лишь с предварительным нагревом сплава до  $500^{\circ}$  и затем записью кривых для этих же сплавов после нескольких дней отжига при  $300-330^{\circ}$ . Так как после отжига кривые охлаждения и нагревания оказались одинаковыми с полученными для тех же сплавов без предварительного отжига, то последующая работа проводилась только с предварительным нагревом их до  $450^{\circ}$ .

Нагрев производился в ванне из сплава Вуда или в электрической тигельной печи, причем приборчики с помещенными в них сплавами окружались изотермической воздушной оболочкой.

Применение указанной методики и аппаратуры дало возможность исследовать равновесие изученной системы и получить результаты, графически представленные на прилагаемой диаграмме состояния системы (рис. 1), построенной на основании результатов термического анализа (рис. 2—4).

Вид кривых охлаждения и нагревания (за соответствующими номерами) можно видеть на прилагаемых рис. 5—7, где изображены кривые, полученные в работе И. Н. Плаксина и М. А. Кожуховой (1935 г.).

На основании рис. 1—7 и результатов термического анализа при температурах выше  $0^{\circ}$ , приведенных ниже, следует, что температурные эффекты, полученные во второй работе, совпадают с температурными значениями для переходных точек первой работы (И. Н. Плаксин, 1927 г.).

№ амальгамы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание Au, ат.%	3,1	9,2	10,0	12,8	15,2	17,0	18,2	21,0	24,0
Температурный эффект, $^{\circ}\text{C}$									
1	125	124	124	123	123	120	124	124	120
2	180	272	285	307	310	308	312	312	308
3	—	—	—	—	—	323	327	335	341
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
№ амальгамы	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Содержание Au, ат.%	28,1	32,3	33,8	37,0	40,1	44,8	45,0	50,6	53,0
Температурный эффект, $^{\circ}\text{C}$									
1	122	124	126	123	122	123	122	122	122
2	312	313	314	312	310	311	308	310	312
3	351	357	361	369	376	390	387	403	404
4	—	—	—	—	—	—	—	—	412
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
№ амальгамы	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Содержание Au, ат.%	57,0	60,2	63,0	66,8	71,8	81,8	83,2	86,2	88,1
Температурный эффект, $^{\circ}\text{C}$									
1	123	120	122	122	—	—	—	—	—
2	310	310	310	310	—	—	—	—	—
3	403	402	401	402	402	401	402	—	—
4	421	421	420	420	419	421	420	458	488
5	430	460	487	515	—	—	—	—	—

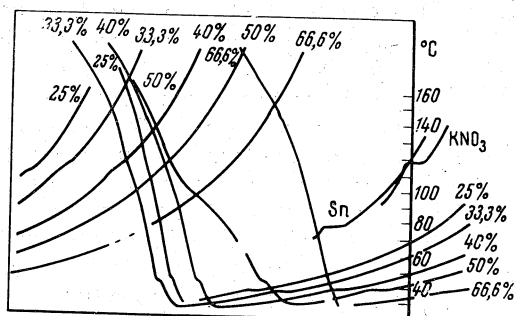


Рис. 5. Кривые охлаждения и нагревания амальгам, содержащих 25—66,6 ат. % Au (Плаксин, Кожухова, 1935 г.)

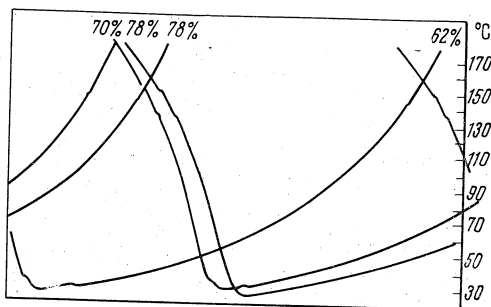


Рис. 6. Кривые охлаждения и нагревания амальгам, содержащих 62—78 ат. % Au (Плаксин, Кожухова, 1935 г.)

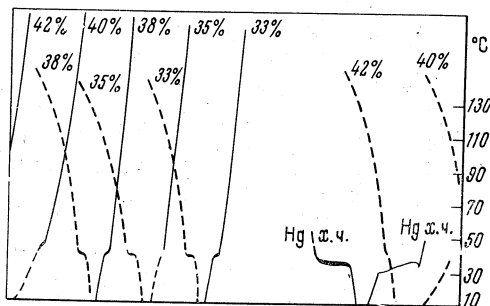


Рис. 7. Кривые охлаждения и нагревания при температурах ниже 0°

Во второй работе (И. Н. Плаксин и М. Л. Кожухова, 1935 г.) не было получено новых остановок, в то же время мы получили все остановки, установленные в первой.

Как видно на диаграмме (рис. 1), в данной системе имеются химические соединения, диссоциирующие ниже температуры плавления. Сое-

Содержание Au, ат. %    25    33,3    40    50    55    62    66,6    70    78

Температурный эффект,

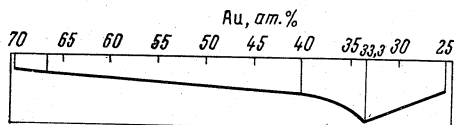
°C

1	123	122	123	126	112	124	122	116	—
2	310	313	317	301	312	312	313	—	—
3	—	—	—	406	—	400	402	397	397 (?)
4	—	—	—	422	434	428	434	429	429

динение с большим содержанием ртути близко отвечает рациональному составу формулы  $\text{AuHg}_2$ . Вблизи ординаты, соответствующей этому составу, проходит граница между жидкими (вернее — гетерогенными и твердо-жидкими) и твердыми амальгамами золота. При приготовлении слитка амальгамы сколько-нибудь значительных размеров состав его отклоняется от этой формулы и находится в промежутке между 40 и 33 ат. %  $\text{Au}$ , причем по составу слиток почти никогда не оказывается однородным, но все более богатым золотом в нижних своих частях.

Мелкие кристаллы, развивающиеся в верхней части слитка, по составу почти точно отвечают формуле  $\text{AuHg}_2$ . Небольшое количество свободной ртути, остающееся по остывании сплава с содержанием 33,3 ат. %  $\text{Au}$ , должно быть связано с явлением внутрикристаллической ликвации, которая возникает вследствие диссоциации и выпадения из гомогенного раствора выше  $310^\circ$  соединения  $\text{Au}_2\text{Hg}$ , частицы его затем обволакиваются затвердевающим  $\text{AuHg}_2$ .

Рис. 8. Таммановское построение длительности превращений при  $122^\circ$  в промежутке 70—25 ат. %  $\text{Au}$



Для определения формулы соединения с большим содержанием ртути как в первой, так и во второй работе была установлена продолжительность остановок превращения, происходящего при  $122^\circ$  и на основании этого произведено Таммановское построение (рис. 8). Как можно видеть на рис. 8, максимальная продолжительность остановок соответствует интервалу 36—32 ат. %  $\text{Au}$ , т. е. составу, отвечающему рациональной формуле  $\text{AuHg}_2$ .

Другим критерием для определения состава сплава, соответствующего первому химическому соединению, могло бы являться микрографическое исследование. Вследствие значительной мягкости амальгам и затруднений с травлением их микрографический метод для сплавов данного интервала встречает затруднения. Нагревание поверхности шлифов показывает, что в пределах от 50 до 40 ат. %  $\text{Au}$  имеет место неоднородность сплавов. Это дает возможность определить один из крайних пределов существования первого химического соединения — 40 или 38 ат. %  $\text{Au}$ .

Исследование системы при температурах ниже  $0^\circ$  также подтверждает эти наблюдения.

Второе соединение отвечает рациональному составу соединения  $\text{Au}_2\text{Hg}$ , существование которого подтверждается окончанием на ординате, отвечающей данному составу, гетерогенных превращений в системе, происходящих при разложении и образовании соединений с большим содержанием ртути, и ниже приводимыми результатами исследования системы микрографическим методом.

В определении формулы химического соединения с меньшим содержанием ртути по наличию превращений, связанных с первым соединением, и по длительности превращений, относящихся ко второму соединению, встречаются значительные затруднения. Это объясняется тем, что благодаря значительной трудности полной гомогенизации сплава остановки могут наблюдаться и в тех случаях, когда данное превращение не соответствует вполне равновесному состоянию сплава данного состава. С другой стороны, запись кривых при более высоких температурах (без введения компенсирующей противоположной электродвижу-

шей силы) приводит к регистрации термических эффектов превращений в весьма малом масштабе. Ввиду этого, а также и того, что термические эффекты превращений при 402 и 420° весьма малы, применение Таммановского построения для данного случая затруднительно и не приводит к достаточно убедительным результатам.

Большую ясность в этот вопрос вносит микрографическое исследование.

Как показывает диаграмма системы, соединение  $\text{AuHg}_2$  существует до верхнего температурного предела 310°.

При этой температуре данное соединение разлагается с образованием твердой фазы состава  $\text{Au}_2\text{Hg}$  и жидкой фазы, представляющей раствор последнего соединения в ртути.

До указанного предела кривая растворимости дает растворимость соединения  $\text{AuHg}_2$  в ртути. Выше этого предела и до 402° кривая растворимости дает растворимость  $\text{Au}_2\text{Hg}$ . При 402 и 420° происходят превращения в системе, которые могут быть объяснены с одним или двумя химическими соединениями. В случае допущения существования третьего соединения нужно признать, что превращение при 402° представляет распад соединения  $\text{Au}_2\text{Hg}$  с образованием  $\text{Au}_3\text{Hg}$ .

При 402 или 420° происходит разложение и второго соединения  $\text{Au}_2\text{Hg}$  на жидкий расплав, представляющий раствор золота в ртути, и на твердый раствор ртути в золоте максимальной концентрации, равной 16,7 ат. % Hg. Выше 420° равновесие в системе определяется кривой растворимости золота и линией солидуса.

Несколько изменяя постановку опыта, а именно нагревая внешнюю широкую пробирку непосредственно пламенем горелки (а не посредством ванны расплавленного вещества), удалось проверить эти явления и совершенно отчетливо наблюдать распадение твердого вещества при соответствующих температурах на жидкую фазу и на находящийся внутри нее «скелетик» твердого вещества.

Ртуть дает с золотом твердые растворы до процентного состава, отвечающего 16 ат. % Hg и 84 ат. % Au.

Соединение  $\text{AuHg}_2$  имеет полиморфное превращение при 122°, причем горизонтальная прямая данного полиморфного превращения на диаграмме (см. рис. 8) доходит в сторону золота до 70 ат. %, а со стороны ртути ограничивается кривой растворимости. Это полиморфное превращение имеет довольно значительный термический эффект, и продолжительность остановок на кривых охлаждения поддается измерению и сравнению. Как уже упоминалось выше, продолжительность остановок, отвечающих данному полиморфному превращению, максимальна для интервала от 22,5 до 36,1 ат. % Au, что дает возможность связать его с составом, отвечающим рациональному отношению 33, 3 ат. % Au и 66,6 ат. % Hg.

Для данного превращения установлен «термический гистерезис». Подобное запаздывание полиморфных превращений на кривых охлаждения и нагревания указывалось авторами и для других систем.

Как показали опыты, для данной системы превращения при нагревании и при охлаждении можно значительно сблизить, если давать сплаву чрезвычайно медленно охлаждаться.

Приближаясь при этом к условиям равновесия, можно значительно поднять переходную точку полиморфного превращения при охлаждении, достигнув наименьшей разницы между превращениями, равной 7°. За истинное значение для переходной точки принята температура превращения при медленном нагревании, равная 122°.

В связи с данным полиморфным превращением следует отметить перекристаллизацию золота, происходящую при нагревании в интервале 80—200° и отмеченную Розе в его работах по металлографии золота [17].

Превращение, прослеженное при  $402^{\circ}$  для сплавов от 51 до 78 ат. % Au, должно быть отнесено за счет соединения  $Au_2Hg$ . Гетерогенные превращения в системе на данном температурном уровне на основании данных термического анализа могут быть приписаны разложению второго соединения с образованием третьего соединения  $Au_3Hg$ . Хотя окончание их в сторону Au и не вполне совпадает с окончанием гетерогенных превращений, которые должны отвечать соединению  $Au_3Hg$ , но величина остановки при  $402^{\circ}$  уменьшается по сравнению с остановками при  $420^{\circ}$  и не достигает ординаты, представляющей границу твердых растворов ртути в золоте (рис. 6, сплав с 78 ат. % Au).

Образование двух или трех соединений, обладающих полиморфными превращениями, разделяет кривую растворимости (ликвидус) на 5 ветвей (выше  $0^{\circ}$ ), причем переходные точки отвечают: 1)  $122^{\circ}$  и 1,3 ат. % Au, 2)  $310^{\circ}$  и 13,5 ат. %, 3)  $402^{\circ}$  и 50,3 ат. %, 4)  $420^{\circ}$  и 55,5 ат. %.

#### Термический анализ при температурах ниже $0^{\circ}$

Настоящий раздел в первой работе выполнен при помощи чувствительного зеркального гальванометра типа Гартмана и Брауна со шкалой. Чувствительность гальванометра порядка  $10^{-6}$ . В качестве термопары взята пара медь — константан с толщиной проволок 0,25 мм. Холодный конец термопары находился в сосуде Дьюара.

Для охлаждения сплава применяли жидкий кислород, который наливали в стеклянный стаканчик, находящийся внутри другого, большего размера, на изолирующих подставках.

Внутри первого стакана находилась широкая пробирка (так же, как и в случае термического анализа при температурах выше  $0^{\circ}$ ), внутри ее ставили прибор Степанова или просто пробирку с исследуемой амальгамою.

Наливая небольшое количество жидкого кислорода, удавалось получить при кипении его равномерное охлаждение и при записи — вполне плавную кривую охлаждения. Запись показаний гальванометра производили через четверть минуты. По окончании охлаждения широкую пробирку с прибором переносили в систему двух закрытых пустых стаканов, после этого записывали кривую нагревания. Градуировку шкалы производили по температурам плавления (замерзания) воды, ртути и четыреххлористого углерода.

Все точки для гетерогенных превращений устанавливали на основании кривых нагревания и охлаждения. Кривые охлаждения и нагревания прослежены от 0 до  $-100^{\circ}$ .

Результаты произведенных определений представлены ниже и на вышеприведенной диаграмме состояния системы:

№ амальгамы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Содержание Au, ат. %	X. ч.	10,0	12,8	30,2	34,0	37,7	50,8	60,0	66,6
	Hg								
Температурный эффект, $^{\circ}C$									
1	—38,89	—39,0	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—36,6	—	—	—36,1	—36,0	—36,0	—36,0	—

Во второй работе исследование системы ниже  $0^{\circ}$  было произведено до  $-60^{\circ}$  при помощи фотографической записи регистрирующим пирометром. Для охлаждения амальгам применяли жидкий воздух. Для этого его наливали в сосуд Дьюара, находящийся в деревянном ящике со стружками. Прибор со сплавом помещали в сосуде Дьюара над жидким

воздухом, и при медленном понижении температуры записывали кривую охлаждения сплава.

Для записи кривой нагревания прибор со сплавом обертывали слоем ваты и подвергали нагреванию действием комнатной температуры. Исследование при температурах ниже  $0^{\circ}$  производили со сплавами, содержащими от 10 до 42 ат. % золота.

Вид кривых охлаждения и нагревания для сплавов с содержанием золота 33, 35, 38, 40, 42 ат. % приводится на рис. 7. Большая часть из них имеет остановку при  $-36^{\circ}$  или  $-39^{\circ}$ , что не дает возможности в большинстве случаев четко выделить две нижние остановки, описанные в первой работе, т. е. кроме остановки, соответствующей температуре плавления ртути, выделить также вторую при  $-36^{\circ}$ , соответствующую полиморфному превращению первого химического соединения.

Только часть результатов, полученных во второй работе, подтверждает последнее превращение. На кривых охлаждения и нагревания твердых сплавов, содержащих 40,42 и больше ат. % золота, превращение происходит при температуре  $-36^{\circ}$ , что указывает на существование превращения в твердой фазе, соответствующего описанному в первой работе.

Кроме того, надо заметить, что в промежутке от 33 до 40 ат. % происходит некоторое смещение температуры превращения в направлении повышения ее.

На основании указанного мы можем прийти к выводу, что в остальных сплавах с более высоким содержанием ртути обе остановки сливаются в одну, отвечающую температуре замерзания ртути.

Превращения, происходящие в золото-ртутных сплавах при низких температурах (до  $-100^{\circ}$ ), распадаются на две группы: превращения в жидкой фазе и превращения в твердой фазе. Превращения в жидкой фазе можно наблюдать от 0 до 33 ат. % Au. Они сводятся к тому, что температура замерзания жидкой фазы отличается от температуры замерзания чистой ртути на величину, меньшую точности определения (0,2%). Эвтектическая точка лежит вблизи ординаты чистой ртути и отличается от температуры замерзания чистой ртути на величину порядка  $0,1^{\circ}$ .

Превращения в твердой фазе кончаются вблизи ординаты, отвечающей содержанию 66,6 ат. % Au, а горизонтальная прямая, отвечающая на диаграмме данному превращению, ограничивается кривой растворимости.

Представляется интересным выяснить характер превращений, происходящих в твердой фазе при температуре  $-36^{\circ}$ . Разница в определении переходной точки для них по данным кривых охлаждения и нагревания является незначительной и составляет  $0,2^{\circ}$ . Эта точка отличается от температуры замерзания ртути на  $2,9^{\circ}$ .

Трудно данное превращение объяснить изменением агрегатного состояния свободной ртути, входящей хотя бы в диспергированном состоянии в твердую фазу, так как в этом случае не ясна причина повышения температуры превращения относительно чистой ртути (и свободной ртути в амальгамах с содержанием золота менее 33 ат. %).

Продолжительность остановок для данного превращения в амальгамах определенного состава и определенной массы при более или менее постоянной скорости охлаждения весьма постоянна и, как видно на диаграмме состояния, непрерывно возрастает в направлении к составу 33 ат. % Au и 66 ат. % Hg.

Данное превращение, видимо, должно быть связано с соединением  $\text{AuHg}_2$ , по-видимому, его следует рассматривать как второе полиморфное превращение данного состояния, обусловленное, вероятно, изменением его кристаллической решетки.

Изучение микроструктуры в отраженном свете велось при помощи металлографического микроскопа Рейхерта с горизонтальной оптической осью. Сплавы золота и ртути приготавливали в приборах проф. Н. И. Степанова или в эвакуированных стеклянных трубках из тех же материалов, которые служили для термического анализа.

Отжиг при  $100^{\circ}$  производили в кипящей перегнанной воде и при  $218^{\circ}$  в кипящем нафталине; отжиг при более высоких температурах — в горизонтальной электрической печи трубчатого типа, регулируемой при помощи терморегулятора Гереуса и при контроле температуры пирометром Сименс и Гальске. Для выяснения структуры применяли травление и рельефную полировку. Травление производили царской водкой разных степеней разбавления при слабом нагревании, разбавленной азотной кислотой, цианистым калием и слабым нагреванием. Нагревание производили в приборе (предложенном мною) нижеописанной конструкции.

Приводимые микрофотографии дают представление о главнейших результатах микрографического исследования системы (рис. 9—10).

Для определения границы твердого раствора были изучены сплавы золота с ртутью, содержащие от 14 до 20 ат. % ртути и отожженные в течение различного времени при 100 и  $218^{\circ}$ .

Сплавы золота и ртути, соответствующие этой области диаграммы, готовили следующим образом: золото отжигали в течение 12 ч при  $700^{\circ}$  и помещали вместе с точной навеской ртути в толстостенную пробирку. При соприкосновении ртути с отожженной пластинкой золота происходило быстрое смачивание последнего. Пробирки с золотом и ртутью запаивали, причем они предварительно эвакуировались до 250—350 мм рт. ст. и затем помещались для отжига в кипящую жидкость, в большинстве случаев — после сплавления.

В более поздних опытах пробирки стали наполнять азотом, так как в пробирках с воздухом поверхность сплавов покрывается корочкой окиси ртути, азот же, как известно [18], ни с золотом, ни с ртутью соединений не дает.

Микрофотографии (см. рис. 9, 10), полученные в нашей работе, дают представление о результатах микрографического исследования системы.

На микрофотографиях, полученных со шлифов сплавов, отожженных при  $100^{\circ}$  в течение 207 ч, можно наблюдать два компонента, один из которых, занимающий большую или меньшую часть поверхности отдельных шлифов, представляет твердый раствор, а другой — химическое соединение. Последний компонент занимает меньшую площадь поверхности шлифов, подвергнутых длительному отжигу. Микрофотография (рис. 9, а), полученная со шлифов, отожженных при  $218^{\circ}$  в течение 20—30 суток, показывает, что кристаллиты химического соединения занимают значительно меньшую площадь, т. е. с увеличением длительности отжига достигнута более полная гомогенизация сплавов.

Диффузия ртути в сплав происходит довольно медленно; кроме того, слой, образовавшийся на поверхности сплава и состоящий из кристаллитов химического соединения с большим содержанием ртути, создает при изготовлении шлифа полированием поверхности сплава неверное представление о значительном обогащении его кристаллитами с более высоким содержанием ртути. Ввиду этого мы перешли к изготовлению шлифов, пользуясь поперечным разрезом сплава в плоскости, перпендикулярной его поверхности.

На микрофотографии, сделанной со шлифа поперечного разреза сплава, ясно виден ход процесса диффузии ртути в пластинку золота.

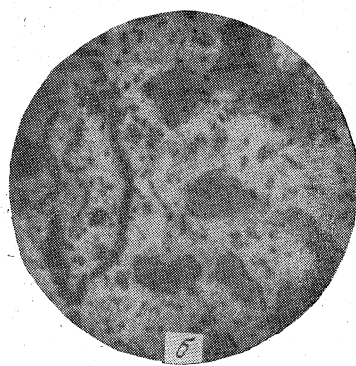
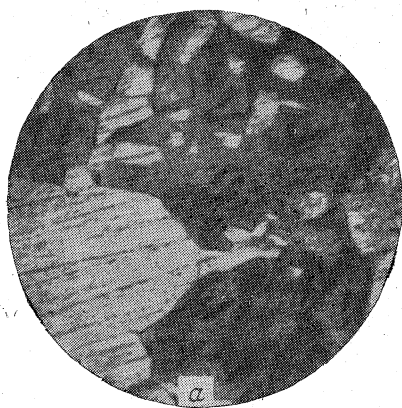


Рис. 9. Кристаллиты твердого раствора и  $\beta$ -фазы. Отжиг при  $218^\circ$  в течение 30 суток,  $\times 100$

Содержание Au, ат. %:

*a* — 19;

*б* — 70;

*в* — 66

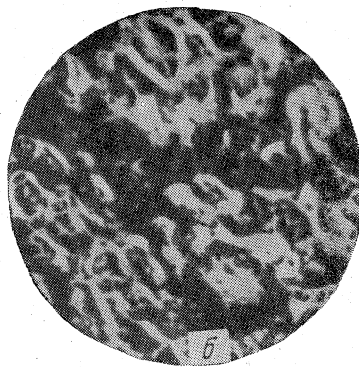
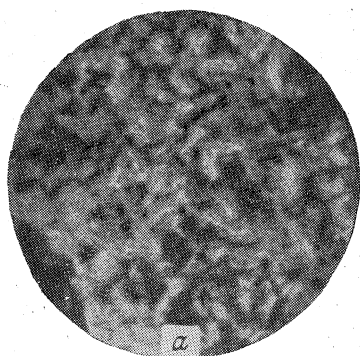


Рис. 10. Кристаллиты  $\gamma$ -фазы

Содержание Au, ат. %: *a* — 65,2 (отжиг при  $180^\circ$ , 24 ч после травления,  $\times 150$ ; *б* — 48,2 (без отжига,  $\times 260$ )

Сплавы в пределах от 100 до 84 ат. % Au обнаруживают однородное строение, характерное для твердого раствора.

На микрофотографиях со сплава, содержащего 20 ат. % Hg и отожженного в течение 20 суток при  $218^\circ$ , видно, что образование кристаллитов химического соединения за это время произошло примерно лишь

до половины сечения сплава. Внутренняя часть сплава состоит из кристаллитов твердого раствора ртути в золоте. Кроме того, необходимо отметить, что в данном случае при составе сплава, который отличается на 5% от состава, соответствующего соединению  $\text{Au}_3\text{Hg}$  (и на 3,5—4% от границы твердого раствора), меньше половины поверхности шлифа занято кристаллитами химического соединения, а более половины занято кристаллитами твердого раствора.

За сплавами, состоящими из кристаллитов твердого раствора  $\alpha$ -фазы и  $\beta$ -фазы с меньшим содержанием золота, следуют сплавы, состоящие из кристаллитов  $\beta$ -фазы. Сплав, содержащий 78 ат. %  $\text{Au}$ , состоит из однородных кристаллитов фазы, отвечающей по составу соединению  $\text{Au}_3\text{Hg}$ . Исследованный сплав был приготовлен сплавлением порошкообразного золота в вакуумированном сосуде (для термического анализа) с последующим отжигом.

Хотя вследствие своеобразного сложения кристаллитов (и отчасти мягкости объекта исследования) структура изучаемого сплава не вполне соответствует выводу о совершенной однородности, но тем не менее отсутствуют признаки значительного распада твердого раствора с накоплением по границам кристаллитов вновь выделившегося вещества. Только по границам немногих кристаллитов имеются признаки появления неоднородного строения.

Ввиду того, что выше была показана значительная неоднородность сплава, содержащего 80 ат. %  $\text{Au}$ , следует считать, что 78 ат. %  $\text{Au}$  представляют границу существования данной фазы.

На рис. 9, б представлена структура сплава, содержащего 70 ат. %  $\text{Au}$ . На фоне однородной  $\beta$ -фазы видны довольно значительные (по занимаемой площади) выделения более темного цвета, которые представляют структурную составляющую, обогащенную ртутью. Эти выделения расположены преимущественно по границе раздела отдельных кристаллитов, а также в виде кристаллизационных центров — внутри последних. На образце сплава, содержащем 73,5%, нельзя заметить выделений новой фазы. За границу  $\beta$ -фазы со стороны сплавов, обогащенных ртутью, следует принять 72,5 ат. %  $\text{Au}$ .

Рассмотренную  $\beta$ -фазу сплавов золота со ртутью, отвечающую соединению  $\text{Au}_3\text{Hg}$ , следует сопоставить с аналогичными фазами, которые встречаются в сплавах золота с кадмием и цинком, относящихся вместе с изучаемыми к числу сплавов типа латуни  $\text{AR}$ , где  $\text{A}$  — металл первой, а  $\text{R}$  — металл второй группы периодической системы. Изучение этих двух систем методом электропроводности позволило проф. П. Я. Сальдау [19] показать, что эти фазы представляют химические индивиды, которые характеризуются пересечением линий свойств на ординате, отвечающей рациональному составу  $\text{A}_3\text{R}$ , т. е. согласно классификации, установленной акад. Н. С. Курнаковым [20], представляют собой дальтониды.

При увеличении содержания ртути в сплаве быстро сокращается площадь светлой составляющей, соответствующей  $\beta$ -фазе. Несмотря на это, сохраняются отдельные кристаллиты, являющиеся остатками  $\beta$ -фазы, особенно в медленно охлажденных образцах. Это обстоятельство объясняется самим характером системы. На рис. 9, в представлен сплав с 66 ат. %  $\text{Au}$ , не подвергавшийся отжигу после сплавления. Основная часть его поверхности представляет однородную составляющую, соответствующую химическому соединению  $\text{Au}_2\text{Hg}$ . На фоне ее имеются светлые участки  $\beta$ -фазы, которые местами окружены узкими темными бордюрами, представляющими результат кратковременного взаимодействия.

При длительном отжиге сплава данного состава светлая составляющая почти исчезает и в случае сплава, содержащего 66,6 ат. %  $\text{Au}$  и

состоящего из кристаллитов химического соединения, наблюдается вполне однородная структура.

Совершенно однородная фаза, отвечающая содержанию 66,6 ат. % Au при травлении, оказывается сложеной из отдельных кристаллитов. Это строение ясно видно на рис. 10, а. Промежуток между 66,6 и 40 ат. % оказывается неоднородным и сложенным из двух фаз.

Довольно крупные кристаллиты фазы, отвечающей составу  $\text{Au}_2\text{Hg}$ , удается обнаружить для сплавов с содержанием выше 50 ат. %, причем они наблюдаются преимущественно для сплавов, подвергающихся медленному охлаждению при температурах, близких к  $400^\circ$ . Развитие их для данного интервала выше определенного состава можно объяснить тем, что в случае сплавов с содержанием золота выше 56 ат. % при охлаждении первоначально из расплава выделяются кристаллиты твердого раствора, которые служат центрами развития кристаллитов  $\text{Au}_3\text{Hg}$ . В некоторых случаях отчетливо видны темные бордюры вокруг светлых кристаллитов, происходящие из-за обеднения окружающей среды светлой составляющей вследствие образования  $\text{Au}_2\text{Hg}$ .

Светлая составляющая в сплавах неоднородного строения образует довольно тонко развитые сростки и перемежается с темными участками. Строение этих сростков значительно грубее в амальгамах, не подвергавшихся отжигу (см. рис. 10, б). Дальнейшее изучение микроструктуры в сторону ртути значительно затруднено мягкостью объекта исследования. На микрофотографиях, представляющих сплавы 40,6 и 37,2 ат. % Au, уже становится невозможным различить две структурные составляющие. Микрографическое исследование доведено до 37 ат. % Au.

Амальгами процентного состава 40% Au, особенно после отжига, обнаруживают ячеистую структуру, образованную сростками характера дендритов. При этом можно заметить обогащение белой структурной составляющей стенок ячеек, образованных стволами и ответвлениями дендритов.

Тот же характер строения наблюдается и для амальгам с содержанием золота 38,3 и 37,2 ат. %, они обнаруживают довольно однородное ячеисто-дендритовидное строение.

Для выяснения микроструктурных изменений при нагревании золото-ртутных сплавов нами был предложен прибор, который давал возможность наблюдать и фотографировать сплавы при нагревании, причем последнее регулировалось ползунковым реостатом и контролировалось пирометром.

Изучение характера микроструктурных изменений золото-ртутных сплавов при температурах их полиморфного превращения, происходящего при  $122^\circ$ , показало, что сплав, образованный двумя структурными составляющими, не дающими возможности при шлифовке создать совершенно однородную поверхность, обнаруживает при нагревании изменение одной из этих составляющих, дающей при этом темные участки на поверхности шлифа. Эта структурная составляющая увеличивается по своему относительному содержанию в сплаве в сторону ртути, что отождествляет структурное изменение сплава с полиморфным превращением, установленным для соединения  $\text{AuHg}_2$  термическим анализом системы. При температуре этого превращения последнее соединение находится в частично диссоциированном состоянии, чем и объясняется небольшое выделение паров ртути, конденсирующейся около шлифа и несколько затрудняющей наблюдения. По-видимому, последнее обстоятельство при изучении амальгам при условии неполной однородности температуры, а может быть, не в запаянных сосудах, окруженных изотермической воздушной средой, и дало повод для толкования данного превращения как распада соединения золота с ртутью.

## Исследование системы золото — ртуть методами растворимости и рентгеновского анализа

В недавнее время (1929—1931 гг.) Сэниером совместно с сотрудниками были опубликованы работы [21] по изучению растворимости золота в ртути в пределах до  $280^{\circ}$ . Эти исследования не внесли принципиальных изменений в характер кривой соответствующего участка диаграммы состояния, показав только несколько большую растворимость золота в ртути при высоких температурах, чем это следовало из предшествующих исследований по растворимости и термического анализа.

В 1932 г. Андерсоном [22] были опубликованы исследования, произведенные в той же лаборатории, как и работы Сэниера с сотрудниками, по растворимости золота в ртути для интервала  $290—390^{\circ}$ .

Пользуясь результатами своих опытов, он уточнил соответствующий участок верхней кривой (растворимости) диаграммы состояния, подтвердив переходную точку на кривой, соответствующую  $310^{\circ}$ .

Комбинируя данные других исследователей системы золото—ртуть со своей работой, Андерсон предложил диаграмму системы, весьма сходную по общему характеру и вполне совпадающую по температурным значениям для переходных точек с нашей диаграммой (1927 г.), но видоизменил ее интерпретацию, а также значение растворимости золота в ртути в исследованном им интервале. Основным отличительным признаком его варианта является то, что двум соединениям приписываются формулы  $Au_3Hg$  и  $Au_2Hg_3$ , а превращение при  $122^{\circ}$  приписывается разложению первого соединения с образованием второго; кроме того, превращение при  $310^{\circ}$  рассматривается как полиморфное превращение второго соединения.

Диаграмма, предложенная Андерсоном, вызывает возражения, так как она не объясняет ряда наблюдений и количественных определений, относящихся к системе. Очевидно, что она может рассматриваться как опыт применения выводов, построенных на весьма разнородном материале исследований ряда авторов.

Обе наши работы не подтверждают интерпретации термических превращений в системе, которую дает Андерсон. Это можно видеть из следующего:

во-первых, как указывалось выше, Андерсон считает, что термический эффект превращения, происходящего (по его мнению) при  $100^{\circ}$ , является результатом разложения первого химического соединения  $Au_2Hg_3$  с образованием второго химического соединения (которому он приписывает формулу  $Au_3Hg$ ) и с выделением жидкой фазы. Допустив правильность такого предположения, следовало ожидать выделения ртути из ее сплавов с золотом при  $100^{\circ}$  (или, по нашим определениям,  $122^{\circ}$ ), которое Андерсоном принимается за распад соединения, что не подтвердилось при наших наблюдениях в 1927 и 1935 гг.;

во-вторых, две остановки, имеющие место при  $402$  и  $420^{\circ}$ , принимаемые Андерсоном за одну, начинающуюся при  $402$  и заканчивающуюся при  $420^{\circ}$ , должны были бы (по Андерсону) представлять один общий участок кривой, который в случае значительного термического эффекта превращения должен был бы быть горизонтальным, а в случае небольшого — наклонным. Из прилагаемых выше микрофотографий видно, что они получаются, как две самостоятельные, ясно выраженные остановки (см. рис. 5—7).

В отношении состава химических соединений выше были высказаны необходимые соображения. Очевидно, что при наличии общей ясности в трактовке данной системы в дальнейшем следует уточнить некоторые вопросы, вытекающие из сопоставления всего известного. К числу таких, в первую очередь, относится определение границ отдельных фаз и

установление в их пределах сингулярных точек на линиях свойств, характеризующих отдельные химические соединения.

Ввиду затруднений, возникающих при применении метода электропроводности (ко всей системе), можно было бы ждать наиболее четкого ответа от рентгеновского исследования. Рентгенографические исследования этой системы опубликованы Пабстом [23] в 1929 г. и Стен Стенбеком [24] в 1933 г.

В рентгенографическом исследовании Пабста было установлено, что граница твердого раствора лежит между 14,8 и 15,8 ат. % Hg. Она указывает на существование трех химических соединений. Первые два (существующие при комнатной температуре) содержат значительное количество ртути, и структурная решетка их не определена. Одно из них соответствует формуле  $\text{AuHg}_2$  (33,3 ат. % Au), а другое —  $\text{Au}_2\text{Hg}_3$  (40 ат. % Au). Третье представляет гексагональную фазу с содержанием около 75 ат. % Au.

Автор отмечает, что отжимкой ртути можно перейти от состава, отвечающего формуле  $\text{AuHg}_2$ , к составу, отвечающему формуле  $\text{Au}_2\text{Hg}_3$ . Надо заметить, что это обстоятельство еще не вызывает сомнений в существовании первого соединения, так как выше указывалось на неоднородность слитка образующейся амальгамы. Кроме того, давно известно, что под действием давления пластичная и твердая амальгамы отдают часть ртути в большем количестве, чем это было констатировано Пабстом. Так, метод фильтрации через замшу у различных исследователей в зависимости от давления, как отмечалось выше, давал различные результаты. Кроккевитт [1] получил кристаллы амальгамы, содержащие 32,72 ат. % Au, т. е. по составу близко отвечающие формуле  $\text{AuHg}_2$ .

Между тем Генри получил остаток, содержащий 86 ат. %, т. е. близко приближающийся к границе твердого раствора, а Мортиллэ указывает, что амальгамы при сильном давлении распадаются с выделением ртути и дают остаток, подходящих по составу к формуле  $\text{Au}_2\text{Hg}$ . То же замечено и в отношении амальгам серебра.

В части определения состава химического соединения с небольшим содержанием золота (содержащего, по определению Пабста, около 75 ат. % Au) следует заметить, что различные представления о нем могут возникнуть в результате медленной диффузии ртути в золоте в случае сплавов указанного промежутка. Вследствие этого во внешнем слое образуется соединение ртути с золотом (или отвечающая ему фаза), в то время как во внутренней части металлического сплава остается еще область твердого раствора.

Последнее исследование Стен Стенбека указывает на существование в системе при обычной температуре шести фаз (в нашем исследовании термическим методом при различных температурах установлено шесть фаз). Граница твердого раствора ртути в золоте ( $\alpha$ -фаза, имеющая кубическую решетку с центрированными гранями) при обычной температуре устанавливается равной 16,7 %, т. е. почти совпадает с нашим исследованием и в большей мере отличается от работы Пабста.

Отсутствие рентгенографического исследования при более высоких температурах не дает возможности отождествить некоторые фазы с фазами, установленными для диаграммы системы в нашем исследовании.

Фазы, установленные Стен Стенбеком, обозначены им следующим образом:  $\alpha$  (твердый раствор Hg и Au),  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  и  $\mu$ . Автор исследования указывает, что ввиду высокой упругости пара и низкой температуры плавления ртути исследование системы связано с большими затруднениями, которые ему удалось преодолеть только частично, поэтому свое исследование он считает неполным. Кроме того, он отмечает, что гомогенизация сплавов удалась только при невысоких температурах. Выше 150° удавалось гомогенизовать только две фазы, наиболее бога-

тые золотом. В связи с этим в большинстве случаев на рентгенограммах получается спутанная структура двух соседних фаз. Это не дало также возможности установить пределы однородности отдельных промежуточных фаз. Из рентгенограммы видно, что фазы  $\delta$ ,  $\varepsilon$  и  $\mu$ , содержащие 67, 72 и 80 ат. % Hg, однородны. Исследование Стенбека подтверждает существование соединения  $\text{AuHg}_2$  и указывает на возможность существования двух других с содержанием 72 и 80 ат. % Hg. Получить изолированную рентгенограмму для  $\gamma$ -фазы не удалось. Линии этой фазы, весьма многочисленные на рентгенограммах, ослабевают или исчезают в пределах от 40 до 60 ат. % Hg пока не остается более бедная линиями  $\delta$ -фаза, содержащая 67 ат. % Hg. Соответственно этому возможно отождествить  $\gamma$ -фазу с соединением  $\text{Au}_2\text{Hg}$ . Стенбек считает, что в пределах между 40 и 60 ат. % Hg имеются две различные фазы  $\gamma$  и  $\delta$ . Предположение его о том, что  $\gamma$ -фаза может содержать 50 ат. % Hg, мы считаем не соответствующим изложенному. В части существования  $\beta$ -фазы он указывает, что сплавы с содержанием 22,8 и 25,8 ат. % Hg представляют наиболее плотное расположение атомов этой гексагональной фазы. Границы существования последней он определяет приблизительно равными содержанию 21,6 и 27,7 ат. % Hg.

Нами (Плаксин и Кожухова) был изготовлен для изучения границы растворимости ртути в золоте путем отжига при 218, 300 и 400° ряд сплавов, которые исследовались рентгеновским методом<sup>1</sup>. Для этого были приготовлены сплавы золота с содержанием 3, 8, 10, 17, 18, 20 ат. % ртути. Сплавы готовились вначале таким же способом, как указывалось выше — из листового золота пробы 999,9 и х. ч. ртути.

Из-за медленной диффузии ртути в золото и необходимости для гомогенизации сплавов, по данным Стен Стенбека [25], весьма длительного отжига — порядка девяти и больше месяцев (в чем мы и убедились, продержав сплавы при 218° в течение 60 суток и не достигнув гомогенизации) метод приготовления сплавов был изменен. Листовое золото заменено порошкообразным, полученным осаждением из раствора хлорного золота щавелевой кислотой. Гомогенизация сплавов достигнута примерно после 15—20-суточного отжига при 218°.

Получение рентгенограмм производилось в камере Престона, построенной на фокусирующем принципе Болина с медным излучением. Определение границы твердого раствора производилось обычным методом, путем определения кривой изменения постоянной решетки в гомогенной области твердого раствора и определения точек пересечения этой кривой с параметром решетки сплавов, лежащих в гетерогенной области  $\alpha+\beta$  диаграммы состояния.

Проведенное рентгеновское исследование показало, что предельная растворимость ртути в золоте находится в пределах от 16 до 17 ат. %. С повышением температуры от 218 до 400° растворимость ртути в золоте изменяется очень мало.

## Выводы

Как следует из рассмотрения результатов нашего исследования системы золото—ртуть и сравнения их с результатами работ, при выполнении которых применялись методы рентгеновского анализа и определения растворимости золота в ртути, данная система может быть охарактеризована следующим образом.

1. Золото дает со ртутью соединения, отвечающие формулам:  $\text{AuHg}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}$  и  $\text{Au}_3\text{Hg}$  (по номенклатуре Стен Стенбека — фазы  $\delta$ ,  $\gamma$  и  $\beta$ ).

<sup>1</sup> Рентгенограммы были получены в лаборатории Гинцветмета М. И. Захаровой.

2. Первое соединение  $\text{AuHg}_2$  существует до верхнего температурного предела  $310^\circ$ , выше происходит разложение его с образованием второго соединения  $\text{Au}_2\text{Hg}$  и выделением жидкой фазы.

3. При  $402^\circ$  происходит диссоциация второго соединения  $\text{Au}_2\text{Hg}$  с образованием соединения  $\text{Au}_3\text{Hg}$  и выделением ртути. Существование последнего соединения подтверждается нашими данными по определению длительности превращения, происходящего при  $402^\circ$ , результатами микрографического исследования и данными рентгеновского анализа Стен Стенбека и Пабста. На основании нашего микрографического исследования и данных Стен Стенбека следует считать, что это соединение образует со своими компонентами фазу, имеющую при комнатной температуре протяжение на диаграмме состояния в пределах от 78,0 до 72,5 ат. %  $\text{Au}$ . Окончательное решение вопроса о границах ее существования должно быть произведено применением других методов физико-химического анализа, как, например, определение электропроводности и температурного коэффициента сопротивления.

4. При  $420^\circ$  происходит диссоциация третьего соединения  $\text{Au}_3\text{Hg}$  на жидкий расплав и твердый раствор ртути в золоте ( $\alpha$ -фаза).

5. Ртуть дает твердый раствор в золоте максимальной концентрации 16,7 ат. %  $\text{Hg}$ .

6. Соединение  $\text{AuHg}_2$  имеет полиморфные превращения при  $122^\circ$  и при  $-36^\circ$ . Наличие первого из них в сплавах, не приведенных к равновесному состоянию (наличие двух модификаций соединения  $\text{AuHg}_2$ ), может объяснить присутствие при обыкновенной температуре структуры  $\epsilon$ -фазы, установленной Стен Стенбеком в смеси с  $\delta$ -фазой в сплавах, содержащих избыток ртути<sup>1</sup>.

7. Эвтектическая точка лежит вблизи ординаты чистой ртути, и температура ее почти совпадает с температурой плавления чистой ртути.

8. Образование трех соединений, одно из которых имеет полиморфные превращения, разделяет кривую растворимости (ликвидус) на 6 ветвей, причем переходные точки отвечают: первая  $-36^\circ$ , вторая  $122^\circ$  и 1,3 ат. %  $\text{Au}$ , третья  $310^\circ$  и 13,5 ат. %, четвертая  $402^\circ$  и 50,3 ат. %, пятая  $420^\circ$  и 55,6 ат. %.

9. В соответствии со всем указанным может быть построена диаграмма плавления, представленная на рис. 1.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. Н. С. Курнакову за ценные советы и разрешение произвести настоящую работу в лаборатории Академии наук и проф. А. Г. Бергману за многие ценные указания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. S. Sonnenschein.— J. prakt. Chem., 45, 87 (1848); Ann. chim. Pharmac., 68, 289 (1848); Jahresber über Fortschr. Chem., 63, 393 (1843), Z. Dtsch. geol. Ges., Grockewitt, 6, 24 (1854).
2. Henry R.— Philos. Mag., 4, N 9, 468 (1885).
3. L. de Mortillet. Les Amalgames, 44 (1904). Paris.
4. H. Souza.— Berlin Ber., 8, 1916 (1875).
5. K. Merz und Weith.— Berlin Ber, 1050 (1876); 14, 1440 (1881).
6. I. Fey, K. Hors.— Bull. Soc. chim., 30, 20 (1878); 1255 (1878).
7. T. K. Rose. Metallurgy of gold. Canada, Sherrett Gordon Plant, 41 (1915).
8. T. Wilm.— Z. anorg. Chem., 4, 325 (1893).
9. D. F. Chester. Amer. J. Sci., 16, 29 (1878).
10. G. Macphail Smith.— Z. anorg. Chem., 88, 616 (1914); Ann. Phys., 4, N 25, 2 (1918).
11. A. Parravano.— Gazz. chim. ital., 48, N 11, 123 (1918) Ibidem, 49(1) (1919).
12. R. Braley and I. Schneider.— J. Amer. Chem. Soc., 43, 740 (1921).
13. I. Britton and P. Mc. Bain.— J. Amer. Chem. Soc., 48, 593 (1926).

<sup>1</sup> Не исключена возможность, что ртуть удерживает в этих амальгамах указанную модификацию в растворенном состоянии.

14. В. И. Вернадский. История минералов земной коры. Изд-во АН СССР, 1, 291 (1927).
15. Н. С. Курнаков. — ЖРФХО, 36, 341 (1904).
16. А. Г. Бергман, Т. А. Генке. — ЖРХО, 85, 358 (1926).
17. Т. К. Rose. — J. Inst. Metals, 10, 162, (1913); Metallurgy of Gold., 16 (1915).
18. И. И. Жуков. — Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 3, 1 (1928).
19. П. Я. Сальдау. Метод электропроводности при высоких температурах и применение его для металлических сплавов в твердом состоянии. М., Отд. геологии и минералогии (1917).
20. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. Л., Изд-во АН СССР (1928).
21. I. Sunier and J. Gramke. — J. Chem. Soc., 51, 1703 (1929); I. Sunier and H. J. Whinier. — J. Chem. Soc., 52, 1842 (1930).
22. I. S. Anderson. — J. Phys. Chem., 36, N 8, 2145 (1932).
23. I. Pabst. — Z. phys. Chem., 3, 443 (1929).
24. Sten Stenbeck. — Z. anorg. und allg. Chem., 214, N 1, 16 (1933).
25. Sten Stenbeck. — Z. anorg. und allg. Chem., 214, N 1, 12 (1933).

## СИСТЕМА ПЛАТИНА — РТУТЬ<sup>1</sup>

Совместно с Н. А. СУВОРОВСКОЙ

Как известно, платина относится к числу тех металлов, которые непосредственно со ртутью не реагируют. Тем не менее целый ряд исследователей пытался получить амальгамы платины и теми или иными методами подойти к изучению их природы.

В 1797 г. Мусин-Пушкин [1], исходя из свойства комплексных солей платины легко восстанавливаться при нагревании, получил амальгаму платины посредством растирания хлороплатината со ртутью.

В 1834 г. Бетгер [2] описал метод получения амальгамы платины путем взаимодействия хлороплатината аммония с амальгамой натрия. Полученную таким образом амальгаму он нагревал и обрабатывал азотной кислотой с целью изучения вида и состава получающихся при этом продуктов.

В 1857 г. Кайете в своей работе, посвященной изучению влияния водорода в момент выделения на амальгамацию, коснулся чрезвычайно интересного вопроса о возможности получения амальгам металлов, не амальгамирующихся в обычных условиях, например железа, алюминия, платины. Автор считает, что можно амальгамировать эти металлы, используя особые свойства водорода в момент выделения. Он описывает следующий опыт получения амальгамы платины: в сосуд, содержащий ртуть и подкисленную воду, погружались два платиновых электрода и пропускался ток. Отрицательный полюс приводился в соприкосновение со ртутью: в этих условиях наблюдалась амальгамация катода. Основываясь на своих наблюдениях, Кайете всецело приписывал этот эффект активирующему действию водорода в момент выделения.

Джауль [3] в своей работе «О некоторых амальгамах» дал описание получения амальгамы платины осаждением платины на ртути вследствие электролитического разложения хлорной платины. Джауль приводил данные о составе, удельном весе и внешнем виде полученных им амальгам.

Шуманн [4], получивший амальгаму платины растиранием натриево-амальгамы с увлажненной платиновой чернью, пытался исследовать ее дилатометрическим методом. В результате этих исследований автор сделал вывод, что амальгама состоит из многих кристаллических модификаций, подвергающихся превращению.

Все перечисленные работы, а также и работы многих других исследователей (Энглера, Треба, Хоккин, Тайлора, Крухколла и др.) ограни-

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, сектор по изучению платины, 18, 67—76, 1945.

чивались главным образом изучением препаративной стороны вопроса, почти не касаясь изучения природы полученных соединений.

Впервые образование химического соединения при взаимодействии платины со ртутью было показано в работе И. Н. Плаксина и М. А. Кожуховой [5] путем рентгеновского исследования полученного сплава ртути с платиной. При этом на дебаеграмме сплава платины с 25 ат. % ртути после весьма длительного отжига установлены новые линии, отличные от таковых на дебаеграммах платины, ртути, а также и твердого раствора ртути в платине. Благодаря наличию большого числа линий и иного их положения было констатировано образование новой фазы, представляющей интерметаллическое соединение (по номенклатуре данной работы — фазы  $\beta$ ).

Указанные работы по установлению препаративных методов получения амальгам платины получили дальнейшее практическое приложение для целей извлечения платины из руд и концентратов [6] и для опробования их методом амальгамационной пробы [7].

Авторы настоящей работы поставили перед собой задачу не только получить амальгамы платины, в состав которых компоненты входят в различных соотношениях, но также изучить как явления, происходящие при этом, так и свойства получаемых амальгам.

### Экспериментальная часть

Приготовление амальгам платины. Амальгамы платины получали из чистой порошкообразной платины и из чистой ртути, которые помещали в сосуд с водой, подкисленной серной кислотой. Путем электролитического разложения поверхность платины активировали водородом.

Анод применяли платиновый, катод (во избежание нежелательной амальгамации его) в большинстве случаев — угольный.

В результате амальгамации, протекавшей в этих условиях чрезвычайно быстро, получали более или менее гомогенную массу, цвет которой изменялся от черного до цвета металлической ртути. Консистенция массы также изменялась от твердой до жидкой.

В большинстве случаев полученные амальгамы не были совершенно гомогенны. Ввиду этого амальгамы подвергали отжигу. Для исключения возможности потери ртути и окисления ее амальгама предварительно помещалась в сосуд Степанова — Бергмана, который затем эвакуировался и запаивался. Отжиг проводился при различных температурах от 6 до 200 °C.

В результате наблюдений можно сказать, что при высокой температуре, в особенности в случае амальгам с большим содержанием ртути, происходило разложение амальгам с выделением ртути.

Отжиг при высокой температуре для гомогенизации амальгам платины не рекомендуется. Для получения гомогенных амальгам, по-видимому, следует применять отжиг в течение длительного времени при невысоких температурах.

### Химический анализ амальгам платины

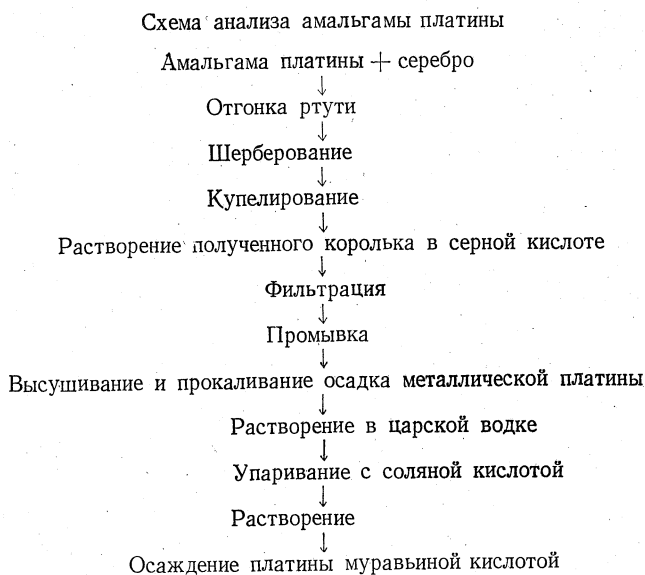
Состав полученных амальгам определялся точными навесками компонентов. Наблюдения показали, что в процессе приготовления амальгам может происходить некоторое изменение концентрации компонентов вследствие механических потерь. Ввиду этого в целом ряде случаев производили химический анализ полученных амальгам.

В этом направлении было предпринято методическое исследование, в результате которого установлен метод анализа амальгам платины. Пришлось отказаться как от растворения амальгамы в азотной кислоте, так и от простой отгонки ртути с улавливанием ее на поверхности золотой пластины, хотя оба эти метода являются наиболее простыми в экспериментальном отношении. Как в первом, так и во втором случае получали весьма колеблющиеся результаты. Более надежными оказались следующие два метода.

В первом методе навеску амальгамы осторожно прокаливали для удаления ртути, затем растворяли в царской водке, упаривали досуха, многократно обрабатывали соляной кислотой, остаток растворяли в воде; после осторожной нейтрализации содой платину из раствора или непосредственно осаждали муравьиной кислотой в виде металлической, или вначале получали хлороплатинат аммония, из которого затем выделяли платину.

Второй метод применяли в случае амальгам с большим избытком ртути, главным образом при изучении данной системы методом растворимости платины в ртути.

Ниже приводится схема метода.



Термический анализ амальгам платины. Изучение системы как термическим, так и другими методами физико-химического анализа сопряжено с большими трудностями, которые вытекают главным образом из свойств компонентов. Это обусловливается высокой упругостью пара и низкой температурой плавления ртути.

Для термического анализа были использованы указанные выше запаянные сосуды. Заполнение их амальгамой производили через боковую трубку, после чего прибор эвакуировали и запаивали.

Термопару вводили через среднюю трубку. В качестве термопар применялись или Pt—PtRh или Ni—NiCr. Градуировку термопары производили по температурам плавления Sn, Pb, Al, Zn.

Запись кривых нагревания и охлаждения амальгам различного состава в температурном интервале 25—700° производили пирометром акад. Н. С. Курнакова по дифференциальному методу.

В качестве эталона применяли или металлическую платину, или окись магния. Нагрев производили в тигельной электрической печи сопротивления.

В результате применения дифференциального метода термического анализа установлены температурные эффекты, приведенные на диаграмме (рис. 1) и ниже:

№ амальгамы	1	2	3	4	5	6	7
Содержание Pt, ат. %	21,75	24,7	30,5	31,5	48,8	50,0	51,33
Температурный эффект, °C							
1	159,1	162,8	—	—	136,5	160,0	100,75
2	236,5	—	260	240	—	—	247
3	—	—	—	—	485,1	470	433,8

№ амальгамы	8	9	10	11	12	13
Содержание Pt, ат. %	61,9	66,9	71,6	71,7	74,1	77,0
Температурный эффект, °C						
1	148,5	—	—	—	—	—
2	—	—	—	224,64	—	—
3	—	413,6	469,3	433,68	443,3	496

Вследствие особых свойств платиновых амальгам исследование превращений построено на основании кривых нагревания. Обратные превращения в изучаемой системе из-за пассивирования поверхности платины происходят, по-видимому, весьма медленно и неполно.

Вследствие малой величины термических эффектов иногда наблюдались довольно значительные колебания температуры превращения. Вторым обстоятельством, осложняющим термический анализ, является трудность получения вполне гомогенизированных сплавов. С этим моментом столкнулся ряд исследователей в работах с амальгамами золота.

Результаты термического анализа дали возможность констатировать наличие трех превращений, происходящих при нагревании амальгам платины.

Первое превращение происходит при 159,1° в пределах содержания платины в амальгаме от 21,75 до 61,9 ат.%; второе — при 236,5° и содержании платины от 21,75 до 71,7 ат.% и третье — при 485,1° и содержании платины от 48,8 до 77,0 ат.%.

Все термические эффекты весьма малы, ввиду чего применить построение Таммана для определения химического состава получающихся интерметаллических соединений невозможно.

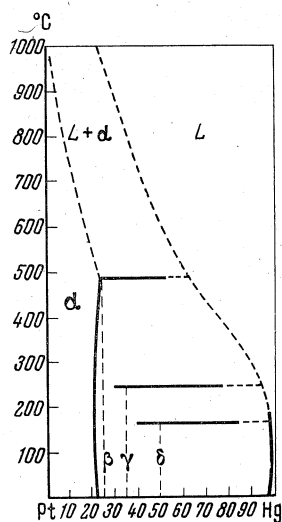
Как показало дальнейшее исследование, микрографическое изучение настоящей системы было сопряжено с большими трудностями, из-за чего основным путем для характеристики фазовых превращений, установленных по результатам термического анализа, является рентгеновский анализ.

Рентгеновский анализ амальгам платины. Рентгеновское изучение системы платина — ртуть, точно так же, как и аналогичное исследование системы золото — ртуть, вследствие специфических свойств компонентов проведено неполностью.

Рентгеновское исследование производилось по методу Дебая — Шеррера. Съемка рентгенограмм была проделана на трубке завода «Светлана» с медным анодом  $\lambda_{\alpha} = 1,539 \text{ \AA}$  и  $\lambda_{\beta} = 1,385 \text{ \AA}$  при напряжении 40 кВ и силе тока 14 мА. Экспозиция, необходимая для получения четкой рентгенограммы, оказалась равной 50—60 ч. Съемка производилась от столбика в камере Дебая при  $2R = 57,3 \text{ мм}$ .

Сплавы с содержанием ртути 3,98; 5,92; 9,32; 10,8 и 22,98 ат.% дают на рентгенограммах линии  $\alpha$ -фазы (платиновая фаза) и представляют собой твердые растворы ртути в платине.

Рис. 1. Диаграмма состояния системы платина — ртуть



Сплав с содержанием 28,0 ат. % ртути дает линии  $\alpha$ -фазы и новую  $\beta$ -фазу.

Ряд других рентгенограмм, полученных для амальгам платины с большим содержанием ртути, указывает на образование совершенно новых фаз  $\gamma$ ,  $\delta$ , представляющих собой интерметаллические соединения платины со ртутью. Кроме того, был исследован рентгенографическим методом сплав, содержащий 48,45 ат. % платины: 1) неотожженный, 2) отожженный при 170° и 3) отожженный при 300—320°. По соответствующим рентгенограммам можно видеть образование новых фаз в результате превращений, установленных термическим анализом при 159,1 и 236,5°.

Таким образом, по данным рентгеновского анализа устанавливается граница твердого раствора ртути в платине при содержании около 23 ат. % ртути и подтверждаются все основные выводы, сделанные в результате термического анализа, о наличии превращений в изучаемой системе.

Изучение микроструктуры платино-ртутных сплавов. Изучение микроструктуры платино-ртутных сплавов в отраженном свете велось при помощи металлографического микроскопа Рейхерта с горизонтальной оптической осью.

Следует отметить, что изучение микроструктуры не дало положительных результатов. Приготовление шлифов сопряжено с очень большими затруднениями. Во-первых, в силу того, что платина не амальгируется непосредственно, амальгамация пластин платины (наиболее удобных для изготовления шлифов) давала объекты весьма неоднородного состава. Во-вторых, вследствие мягкости и специфических свойств материала амальгамы, приготовленные из порошкообразной платины, во время приготовления шлифов выделяли ртуть и, следовательно, меняли свой состав. Тем не менее микрофотографии с качественной стороны подтвердили наличие кристаллитов твердого раствора и нескольких фаз, более богатых ртутью.

Изучение растворимости платины и ртути. Для установления на диаграмме линии выделения первых кристаллов (кривой растворимости) было предпринято изучение растворимости платины в ртути.

Ртуть, применявшуюся для изучения растворимости, тщательно очищали, пропускали по каплям из бюретки в бутылку, наполненную разбавленной азотной кислотой (1 часть азотной кислоты на 6 частей воды). Затем ртуть промывали несколько раз горячей водой, после чего очищали еще отгонкой под вакуумом.

Для очистки платины<sup>1</sup> и получения ее в порошкообразном виде производили растворение в царской водке, раствор выпаривали досуха, остаток дважды обрабатывали соляной кислотой, после выпаривания полученную хлорную платину растворяли в горячей воде. Из раствора осаждали хлороплатинат аммония, который затем взбалтывали с водой; к смеси прибавляли муравьиную кислоту, в результате чего восстанавли-

<sup>1</sup> В состав ее входило: 99,84 ат. % платины, 0,06 ат. % иридия и 0,1 ат. % благородных металлов.

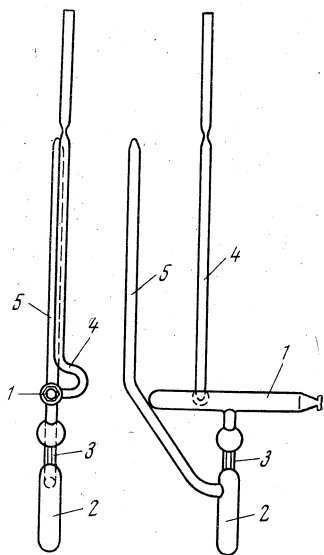


Рис. 2. Прибор для определения растворимости платины в ртути

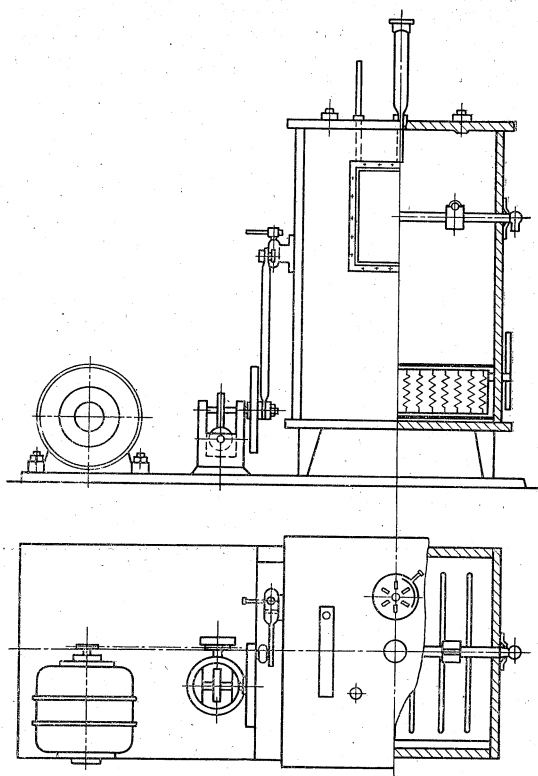


Рис. 3. Термостат-агитатор

балась металлическая платина. Платину после высушивания и прокаливания просеивали через специально изготовленное сито 140 меш. Эта операция имела целью получение однородного материала и устранение крупных кристаллов, могущих препятствовать фильтрации. Из очищенных таким образом реагентов приготавливали амальгамы по описанному выше методу.

Нами было испробовано несколько типов приборов для изучения растворимости платины в ртути; наиболее часто применялся прибор, изображенный на рис. 2.

Прибор изготовлен из стекла и состоит из трубки 1, в которую помещается амальгама платины для предварительной агитации, и трубки 2, куда через капилляр 3 отфильтровывается раствор платины в ртути. К трубкам 1 и 2 припаяны трубочки 4 и 5 для эвакуации воздуха.

Агитация осуществлялась или в шкафу-термостате, или в специально сконструированном термостате-агитаторе (рис. 3). Он представляет собой шкаф, сделанный из этернита. Размеры рабочего пространства 520×370×340 мм. Термостат имеет четыре параллельно включаемые нагревательные обмотки, причем включение трех осуществляется в зависимости от требуемой температуры специальными рубильниками. Нагревательные обмотки сверху покрыты железным листом с прорезями. В верхней части термостата имеется кружок с отверстиями, открыванием и закрыванием которых регулируется скорость охлаждения и нагрева термостата.

Время, требуемое для разогрева до нужной температуры, составляет около 1 ч. Регулирование температуры производится контактным термометром (типа Бекмана).

Агитация в термостате осуществляется следующим образом. Внутри термостата находится вал с двумя колодками для закрепления приборов, которые закрепляются двумя дужками, закрываемыми откидными винтами с гайками. Вал приводится в качательное движение шатуном с кривошипом от редукторной передачи. Потребная мощность мотора 0,25 кв, число качаний—25 в минуту. Благодаря наличию прорези в кривошипе можно регулировать амплитуду качания.

Для удобства наблюдений в передней стенке термостата имеется окно. В верхней части термостата имеются два отверстия для термометров и щели, закрываемые специальными крышками из этернита.

Избыток чистой платины и 3 мл чистой ртути смешивали в сосуде, куда помещали разбавленную серную кислоту и пропускали ток от аккумуляторной батареи. Платина амальгамируется под действием выделяющегося водорода на поверхность. Полученную амальгаму высушивали фильтровальной бумагой, а затем в вакуум-эксикаторе. Высушивание при повышенной температуре нами не применялось во избежание нежелательных химических изменений.

Приготовленную таким образом амальгаму платины помещали в трубку 1 сосуда для фильтрации (см. рис. 2), а отверстие ее затем запаивали. Через узенькую трубку 4, припаянную к трубке 1, водяным насосом эвакуировали воздух до 6—7 мм.

Прибор закрепляли в термостате таким образом, что нижняя часть его—трубка 2 находилась в вертикальном положении. Всю систему приводили в качательное движение. Термостат нагревали до желаемой температуры. Агитация продолжалась 2 ч, затем прибор переворачивали таким образом, что трубки 4 и 5 выступали в прорези крышки термостата. Трубку 4, припаянную к трубке 1, заполненной амальгамой, отламывали, и фильтрацию амальгамы через капилляр 3 осуществляли под давлением входящего воздуха.

Эвакуация воздуха имеет значение не только для создания давления при фильтрации, но также и для устранения возможности окисления ртути. Окисление нежелательно вследствие влияния его на определение растворимости и вследствие того, что твердая окись ртути может мешать процессу фильтрации.

В некоторых случаях отламывали кончик трубки 5 и присоединяли ее к водяному насосу, вследствие чего создавалось уменьшенное давление в вертикальной части сосуда 2 и происходила фильтрация. Затем трубку 2 с раствором платины в ртути отрезали, взвешивали и помещали в специальную реторту для отгонки ртути.

По окончании отгонки вынутые из реторты и охлажденные пробы вторично взвешивали. Как показали наши наблюдения, вес получаемой при этом платины несколько преувеличен, ввиду чего дальнейший путь анализа был проведен различными способами.

В одних случаях полученную после отгонки ртути сырую платину растворяли в фарфоровой чашке в царской водке; для полного удаления платины стеклянную трубку также обрабатывали царской водкой. Раствор выпаривали досуха, остаток несколько раз обрабатывали соляной кислотой и хлорную платину растворяли в горячей воде. Из раствора платину непосредственно осаждали муравьиной кислотой в виде металлической платины или вначале получали хлороплатинат аммония, из которого затем выделяли платину.

В других случаях применялся пробирный анализ.

При очень малой концентрации платины применялся колориметрический метод определения иодистым калием. Нами было проведено более 40 опытов по изучению растворимости платины в ртути до 200°.

Отдельные опыты давали значительные отклонения, главным образом вследствие механических дефектов (например, попадание осколков стек-

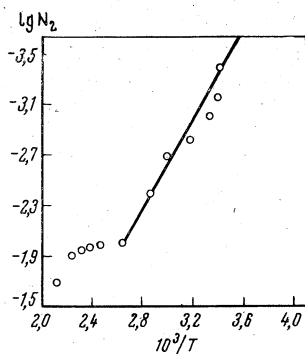


Рис. 4. Растворимость платины в ртути в зависимости от температуры

ла при отламывании трубки). На условия фильтрации чрезвычайно влияет величина диаметра капилляра. Экспериментально было установлено, что для определенных температурных интервалов следует брать капилляр вполне определенного диаметра. Примененные нами капилляры имели диаметр от 0,24 до 0,4 мм.

Результаты изучения растворимости приведены в таблице.

На рис. 4 результаты приведены в виде  $\lg N_2$  (где  $N_2$  — растворимость для различных значений  $10^3/T$ ).

Из кривой растворимости (см. рис. 4) видно, что экспериментально установленные величины растворимости до  $160^\circ$  удовлетворительно совпадают с прямой, представляющей зависимость логарифма растворимости от температуры.

Растворимость платины в ртути

Температура, $^\circ\text{C}$	Вес амальгамы, г	Растворимость, ат. %	Температура, $^\circ\text{C}$	Вес амальгамы, г	Растворимость, ат. %
16,5	38,8603	0,0205	86,0	33,4010	0,9040
17,5	39,1996	0,0513	101,0	36,4288	0,9800
20,0	38,6162	0,0321	131,5	35,4072	1,0400
24,0	39,3396	0,1020	144,0	37,9236	1,0800
39,5	38,7270	0,1510	167,0	36,9930	1,1200
54,0	37,0176	0,2020	171,0	36,1863	1,2000
71,0	38,3304	0,9100	200,0	19,3834	1,7700

Начиная с температуры выше  $160^\circ$ , т. е. выше гетерогенного превращения, установленного в нашем предшествующем исследовании системы при  $159,1^\circ$ , существует иная зависимость растворимости от температуры, характеризующая следующую ветвь кривой растворимости.

## Выводы

Сопоставление результатов проведенных термического, рентгеновского и микрографического анализов, а также установление растворимости платины (в пределах до  $200^\circ$ ) дают возможность сделать главные выводы о характере системы платина — ртуть и установить наличие в ней твердого раствора ртути в платине максимальной концентрации до 23 ат. % Hg и трех интерметаллических соединений (по рентгеновскому анализу фазы  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ) с приближенным указанием границ последних; для  $\beta$  — от 73 до 76, для  $\gamma$  — от 60 до 70 и для  $\delta$  — от 45 до 55 ат. % Hg.

Химические соединения  $\delta$ ,  $\gamma$  и  $\beta$  разлагаются при нагревании соответственно выше температур:  $159,1^\circ$ ,  $236^\circ$  и  $485,1^\circ$  с выделением при этом жидкой фазы, представляющей растворы продукта диссоциации в избытке ртути.

Соединение  $\beta$  при нагревании дает твердый раствор и соответствующую жидкую фазу, представляющую раствор платины в избытке выделившейся ртути.

Результаты, полученные при изучении растворимости платины в ртути, позволяют построить кривую растворимости, так как установлено, что растворимость платины при обыкновенной температуре ( $17^\circ$ ) равна 0,02, при  $200^\circ$  она составляет 1,77 ат. %. Наличие в данной системе трех соединений, разлагающихся при нагревании, дает на кривой растворимости три переходные точки и разделяет ее на четыре ветви.

На рис. 1 приведена диаграмма системы, которую мы можем предложить на основании проведенного исследования. На этой диаграмме границы существования фаз на горизонтальном протяжении диаграммы, а также установление ординат интерметаллических соединений остаются в некоторой степени условными и требуют дальнейшего уточнения.

Большой интерес представляет дальнейшее уточнение ординат соответствующих химических соединений. Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что это может быть сделано путем детального изучения системы рентгеновским анализом весьма длительно отоженных сплавов.

Результаты данной работы позволяют считать, что рациональный состав: первого соединения ( $\beta$ -фаза), образующего твердый раствор со своими компонентами, приближается к 75 ат. % Pt и 25 ат. % Hg ( $Pt_3Hg$ ), второго ( $\gamma$ -фаза) — к 66,7 ат. % Pt и 33,3 ат. % Hg ( $Pt_2Hg$ ) и третьего ( $\delta$ -фаза) — к 50 ат. % Pt и 50 ат. % Hg ( $PtHg$ ).

Диаграммы состояния систем, образуемых ртутью с золотом [8], серебром [9] и платиной, обнаруживают общие характерные особенности, весьма сближающие между собой амальгамы благородных металлов. Сопоставление последних с диаграммами других металлических систем [10—15], образуемых ртутью, позволяет объединить их в одну группу, к которой в некоторой степени приближается также система ртуть — олово [16, 17].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 5, 19 (1927).
2. R. Böttger. — J. prakt. Chem., 1, 302 (1834).
3. Joule. — J. Chem. Soc. London, 1 (1863).
3. J. W. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, XVI (1937).
5. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова. — Изв. сектора платины. ИОНХ АН СССР, 13, 97 (1936).
6. И. Н. Плаксин. Металлургия золота, серебра и платины, ч. 1. Metallurgizdat, 86 (1935).
7. И. Н. Плаксин, С. М. Штамова. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 11, 141 (1933).
8. И. Н. Плаксин. — Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 10, 129 (1938).
9. A. J. Murphy. — J. Inst. Metals, 46, 2, 507 (1931).
10. G. Tammann und Stassfurth. — Z. anorg. Chem., 143, 357 (1925).
11. Н. С. Курнаков. — ЖРХО, XXXI (1899).
12. G. Grube. — Z. anorg. Chem., 49, 72 (1906).
13. N. A. Puschin. — Z. anorg. Chem., 36, 201 (1903).
14. R. Fr. Mehl. — J. Amer. Chem. Soc., 50, 381 (1928).
15. F. Simon. — Z. phys. Chem., 110, 188 (1924).
16. S. Stenstenbeck. — Z. anorg. und allg. Chem., 214, 1, 15 (1933).
17. M. Gayler. — J. Inst. Metals, 60, 1, 379 (1937).

В случае образования сплавов из двух компонентов, из которых один находится в жидком, а другой в твердом состоянии, процесс смачивания является первой стадией взаимодействия, предшествующей диффузии жидкого металла в твердый.

В процессе амальгамации смачивание также является первой стадией, после которой происходит диффузия ртути в твердый металл и образование сплавов амальгируемого металла со ртутью. Успешность процесса амальгамации поэтому прежде всего зависит от того, как быстро поверхность металла будет смачиваться ртутью.

При амальгамации золота смачивание его ртутью находится в зависимости от следующих факторов: 1) состава фаз, твердой и жидкой и 2) состояния поверхности твердой и жидкой фазы.

Метод, примененный в настоящей работе к изучению смачивания золота ртутью, состоит в определении краевого угла смачивания, образуемого каплей ртути на поверхности золота.

Как известно, краевой угол определяется выражением, в которое входят три значения поверхностного натяжения

$$B = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}}.$$

В случае истинного равновесия (при отсутствии трения о поверхность) эта величина определяет природу поверхности твердого тела и является функцией разности свободных энергий ( $\text{эрг/см}^2$ ) на границе: твердый металл, третья фаза (жидкость или газ) и жидкий металл. Очевидно, краевой угол является функцией: 1) состава твердого и жидкого металлов и 2) состояния их поверхностей.

Экспериментальные работы по изучению краевого угла дают возможность или одновременно учитывать изменение этих двух факторов, определяющих величину поверхностного натяжения, или элиминировать один из них.

В данной работе для выяснения влияния состава фазы на краевой угол изучалось: 1) изменение краевого угла смачивания ртутью в системе золото — серебро; 2) изменение краевого угла смачивания чистого золота жидкой фазой амальгамы в зависимости от содержания в ней золота, серебра, меди и цинка; 3) влияние состояния поверхности твердой и жидкой фаз на изменение краевого угла смачивания.

Выбор указанного состава твердой фазы объясняется наименьшей адсорбцией кислорода или наименьшим окислением поверхности сплавов данного состава, что дает возможность избежать той степени пассивирования, которая имеет место в случае благородных металлов, а также в случае некоторых благородных металлов, как платина и другие металлы платиновой группы [1], которые смачиваются ртутью лишь в случае активации их поверхности водородом или очищения ее каким-нибудь другим способом (например, свежий, кристаллический излом, полученный под ртутью).

Изучение указанных случаев смачивания дает возможность не только составить ясное представление о первой стадии процесса амальгамации, но и дать ей количественную характеристику.

Работы последнего времени по системе золото — ртуть [2] и серебро — ртуть [3] показали, что в результате диффузии ртути сначала образуются твердые растворы, а затем химические соединения.

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, сектор по изучению платины, 13, 95—111, 1936.

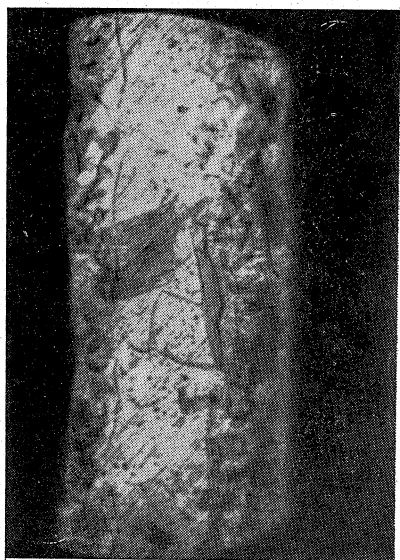


Рис. 1. Диффузия ртути в золото

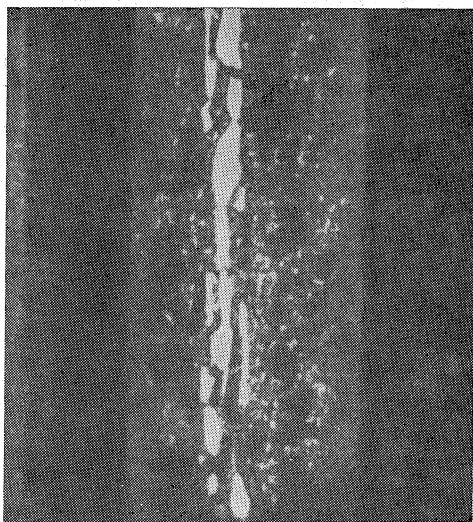


Рис. 2. Микрофотография сплава платины с 25 ат. % Hg

В настоящее время нами после весьма длительного отжига золотой пластинки с 20 ат. % ртути получены сплавы, снимки с поперечных шлифов которых дают ясное представление о процессе диффузии ртути в золото (рис. 1).

Скорость диффузии ртути в серебре ниже, чем в золоте, и оказывается еще меньшей для платины, чем и следует объяснить то, что до последнего времени не изучены сплавы платины со ртутью.

В работе, которая велась нами по изучению системы платина—ртуть, получен сплав платины с 25 ат. % ртути, дебаеграмма<sup>1</sup> которого указывает как по положению линий, так и по их количеству на появление новой фазы, а микрофотография поперечного шлифа (рис. 2) — на характер процесса диффузии ртути в платину.

Все эти данные дают основание рассматривать смачивание благородных металлов ртутью как первую стадию, за которой следует диффузия ртути, приводящая к образованию новой структурной решетки бинарного сплава.

Исследования Тамманна и Арнтца [4] показали, что распространение капли ртути на поверхности золота и серебра проходит две основные стадии: 1) смачивание, в течение которого форма капли изменяется из шарообразной в чечевицеобразную; этот переход характеризуется растеканием капли; 2) распространение ртути, происходящее посредством диффузии ее в металл.

Соответственно этому первоначальная чечевицеобразная форма капли изменяется и кроме чечевицеобразной шляпки образуется венец (тонкая кольцевая пленка ртути), который у краев делается матовым. Последнее матовое кольцо венца представляет тот участок поверхности, под которым происходит диффузия ртути в верхних слоях металла. Соответственно этому в нашем исследовании было обращено особое внимание на изменение краевого угла смачивания в зависимости от времени контакта, представляющее наибольший интерес для определения.

<sup>1</sup> Рентгенограммы получены М. И. Захаровой в лаборатории Цгинцвегмета.

## Краевой угол смачивания ртутью сплавов в системе золото — серебро

Изучение краевого угла смачивания производилось методом [5] проектирования капли ртути, нанесенной на пластинку золота, с помощью параллельного пучка света от вольтовой дуги на экран, на котором очерчивались ее контуры.

Измеренный краевой угол для удобства выражался через  $\cos$  и обозначался как  $\cos \theta$ .

Для изучения влияния состава твердой фазы готовили сплавы из х. ч. золота и серебра путем сплавления под слоем буры. Состав сплавов по золоту был взят следующий: 2—5—10—20—40—60—80—90%. Полученные корольки прокатывали в полоски толщиной 0,2—0,3 см, которые промывали в 50%-ной соляной кислоте, а затем в спирте и в эфире и отжигали при 700° в течение 3—5 ч. После этого пластинки шлифовали, полировали и перед опытом подвергали кратковременному прокаливанию на горелке.

Каплю ртути весом 0,05 г наносили на поверхность пластинки, которая находилась в стеклянной ювенте с водой. Каплю, как описано выше, проектировали на экран, зарисовывали и после этого измеряли ее краевой угол.

ТАБЛИЦА 1

Краевой угол смачивания ртутью в системе золото—серебро

Продолжительность контакта ртути со сплавом, мин	Au х. ч.	98% Au	95% Au	90% Au	80% Au	60% Au
1	35/0,819*	40/0,766	90/0	130/—0,643	130/—0,643	130/—0,643
2	25,5/0,903	25/0,906	83/0,122	127/—0,602	127/—0,602	124/—0,602
10	12/0,978	18/0,951	51/0,629	127/—0,602	122/—0,530	120/—0,500
60	5/0,996	4/0,998	9/0,988	120/—0,500	105/—0,259	100/—0,174

Продолжительность контакта ртути со сплавом, мин	40% Au	20% Au	10% Au	5% Au	2% Au	Ag х. ч.
1	130/—0,643	93/—0,052	74/0,276	68/0,375	52/0,616	91/—0,017
2	124/—0,599	80/0,174	70/0,342	62/0,469	41/0,755	79/0,191
10	105/—0,259	60/0,500	53/0,602	32/0,848	27/0,891	58/0,530
60	86/0,70	19/0,946	16/0,961	14/0,970	10/0,935	38/0,788

Здесь и далее в числителе — угол  $\theta^\circ$ , в знаменателе —  $\cos \theta$ .

В табл. 1 представлены измеренные значения краевого угла для чистого золота и серебра и их сплавов для различной длительности контакта ртути с металлической поверхностью. Как можно видеть, наибольшая смачиваемость наблюдается у чистого золота, которое смачивается весьма быстро. Чистое серебро при мгновенном соприкосновении с ртутью не смачивается. Для смачивания его необходим 2-минутный контакт.

Введение в сплав с серебром нескольких процентов золота значительно повышает смачиваемость.

В случае контакта не более 2 мин краевой угол имеет наименьшее значение для сплавов в пределах 40—90% золота. При удлинении контакта минимальное значение смачивания сохраняется в более узких пределах, и при часовом контакте минимум представлен точкой, соответствующей 10%-ному содержанию серебра в сплаве.

Такого рода изменение вида кривой с увеличением длительности контакта, по-видимому, следует объяснить различной скоростью диффузии ртути в поверхностном слое сплавов данного интервала.

### Влияние состава жидкой (или гетерогенно-жидкой) амальгамы на краевой угол смачивания золота

Из экспериментальных работ [6], а также из практики амальгамационных фабрик известно, что ртуть, содержащая небольшие количества меди, цинка, свинца, серебра и золота, лучше смачивает золото, нежели ртуть чистая.

В настоящем разделе работы изучалось влияние меди, цинка серебра и золота, присутствующих в амальгаме в качестве примесей, на краевой угол смачивания золота.

Изучение краевых углов смачивания на чистом золоте вызвано тем, что, как установлено выше, краевой угол смачивания чистого золота наибольший по сравнению с серебром и золото-серебряными сплавами и что, кроме того, данный случай представляет наибольший практический интерес.

Методика приготовления пластинок и предварительная их обработка были такие же, как и в предыдущем разделе при изучении влияния состава твердой фазы.

#### 1. Смачивание золота медными амальгамами

Для изучения влияния присутствия меди в жидкой фазе на краевой угол смачивания золота были приготовлены медные амальгамы с различным содержанием меди: 10—5—1—0,5—0,2—0,1—0,05%.

Для опытов взяты амальгамы с содержанием меди 5% и ниже, так как амальгамы, содержащие 10% меди, твердые.

Все опыты проводились в идентичных условиях, пластинки золота брались одинакового размера — 0,3 см<sup>2</sup>, вес капель ртути 0,05 г.

Результаты определения краевого угла, косинуса его и времени полного смачивания приводятся в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Влияние состава жидкой фазы на краевой угол смачивания золота (Hg—Cu)

Продолжительность контакта медных амальгам с золотом, мин	0,5% Cu	0,2% Cu	0,1% Cu	0,05% Cu	Hg х. ч.
1	79/0,191	47/0,682	36/0,809	23/0,921	35/0,819
2	40/0,766	20/0,940	20/0,940	15/0,966	25,5/0,903
10	9/0,988	7/0,993	4/0,998	4/0,998	12/0,978
20	9/0,988	5/0,996	4/0,998	4/0,998	4/0,998
60	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998

Примечания: 1. Для амальгамы с содержанием Cu (в ат.%) 5 и 1 угол  $\theta = 130^\circ$ , а  $\cos \theta = -0,643$ .

2. Время полного смачивания (в мин) для 0,5% Cu — 15; 0,2% Cu — 10; 0,1 и 0,05% Cu — 5; Hg х. ч. — 10.

Амальгамы с большим содержанием меди ( $\approx 1\%$ ) при нанесении их на пластинку золота с течением времени покрываются буровой пленкой окисла меди, причем форма капли сохраняется в продолжении всего времени наблюдения (24 ч).

Диффузия ртути в золото происходит через нижнюю поверхность капли спустя 2—3 ч после нанесения капли для 5%-ной амальгамы и через 30—60 мин для 1%-ной амальгамы.

По мере уменьшения содержания меди в амальгамах начиная с 0,5% пленка окислов меди на поверхности капли становится менее заметной, капля растекается по пластинке золота и смачивание его происходит быстрее, чем даже смачивание чистой ртутью.

Из табл. 2 следует, что  $\cos \theta$  при кратковременном контакте возрастает до 0,1% меди, после чего происходит его уменьшение. В соответствии с этим изменяется и время полного смачивания пластинок. Так, пластинка золота смачивается чистой ртутью в течение 10 мин, а с содержанием меди в пределах 0,05—0,1% полное смачивание пластинок происходит в течение 5 мин, — в 2 раза быстрее, чем чистой ртутью. При содержании 0,2% меди полное смачивание происходит в течение такого же времени, как и чистой ртутью (10 мин).

При содержании 1% меди и выше смачивания почти не происходило, и  $\cos \theta$  ( $130^\circ$ ) в продолжение всего времени наблюдения (24 ч) оставался постоянным. Угол  $130^\circ$  взят условно. Капля сохраняет свою первоначальную форму до конца наблюдения. Форма же капли, а следовательно, угол  $\theta$  и  $\cos \theta$  могут получиться разные вследствие вязкости амальгамы.

## 2. Смачивание золота цинковыми амальгамами

Изучение влияния цинка, содержащегося в жидкой фазе, на краевой угол смачивания золота производилось с цинковыми амальгамами, полученными путем растирания точных навесок цинка марки Кальбаум и химически чистой ртути.

Были приготовлены амальгамы с содержанием цинка 10—5—1—0,5—0,2—0,1—0,05%. Так как 5%-ная цинковая амальгама очень вязкая, а 10%-ная — твердая, то для изучения смачивания были взяты амальгамы с содержанием цинка в пределах 0,05—5%.

Результаты произведенных наблюдений представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Влияние состава жидкой фазы на краевой угол смачивания золота (Hg—Zn)

Продолжительность контакта с золотом, мин	0,05% Zn	Hg х. ч.	Продолжительность контакта с золотом, мин	0,05% Zn	Hg х. ч.
1	23/0,921	35/0,819	20	4/0,998	4/0,998
2	18/0,951	25,5/0,903	60	4/0,998	4/0,998
10	4/0,998	12/0,978			

Примечания: 1. Для амальгамы с содержанием Zn (в %) 5; 1; 0,5; 0,2; 0,1 — угол  $\theta = 130^\circ$ , а  $\cos \theta = -0,643$ .

2. Время полного смачивания для 0,05% Zn — 7 мин, а для Hg х. ч. — 10 мин.

Как легко видеть, содержание цинка в амальгаме в пределах до 0,05% увеличивает краевой угол и ускоряет полное смачивание пластинок. При содержании цинка от 0,1% и выше смачиваемость совсем

ТАБЛИЦА 4

Влияние состава жидкой фазы на краевой угол смачивания золота

Продолжительность контакта амальгамы с золотом, мин	0,17% Au	0,8% Au	Hg х. ч.
1	10/0,985	20/0,940	35/0,849
2	7/0,993	12/0,978	25,5/0,903
10	4/0,998	4/0,998	12/0,978
20	4/0,998	4/0,998	4/0,998
60	4/0,998	4/0,998	4/0,998

Примечание. Время полного смачивания (в мин) для 0,17 и 0,8% Au — 3, для Hg х. ч. — 10.

прекращается. Амальгамы с содержанием 0,1—5% цинка вялые, при нанесении капли на поверхность пластинки не наблюдается изменения ее формы. С течением времени капли, начиная снизу, покрывается серой пленкой окиси цинка.

В отличие от медных амальгам диффузии ртути в золотую пластинку через нижнюю поверхность капли с течением времени не наблюдается.

### 3. Смачивание золота амальгамами золота

Для изучения влияния золота, содержащегося в амальгаме, были приготовлены амальгамы золота двух видов:

- 1) амальгамы, содержащие золото в форме раствора (0,17%);
- 2) амальгамы, содержащие одновременно растворенное и диспергированное золото (выше 0,17%).

Амальгамы готовили растиранием тонкого порошка золота, полученного восстановлением щавелевой кислотой из раствора хлорного золота.

Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что содержание золота в амальгамах в форме раствора увеличивает смачиваемость золота и уменьшает время полного смачивания пластинок в 3 раза.

Амальгамы, в которых золото находится как в форме растворенного, так и в форме диспергированного димеркурида, не дают дальнейшего изменения смачиваемости.

### 4. Смачивание золота амальгамами золота и серебра

Для установления влияния совместного присутствия золота и серебра в жидкой фазе на краевой угол смачивания золота готовились золото-серебряные амальгамы: 1) из золота, полученного, как указывалось выше, в виде тонкого порошка восстановлением щавелевой кислотой из раствора хлорного золота, и 2) из серебра, восстановленного из раствора сернокислого серебра муравьиной кислотой.

Для опытов были взяты 4 золото-серебряные амальгамы с содержанием в них золота и серебра 0,17—0,8—2—5%.

Результаты измерений краевого угла приведены в табл. 5. Как следует из полученных данных, смачиваемость золота увеличивается при введении в амальгаму золота и серебра в количестве 0,17%, при этом полное смачивание пластинки ускоряется в 3 раза.

Дальнейшее увеличение содержания золота и серебра в амальгаме не влияет на изменение краевого угла смачивания.

ТАБЛИЦА 5

Влияние состава жидкой фазы на краевой угол смачивания золота (Hg—Au—Ag)

Продолжительность контакта амальгамы с золотом, мин	0,17% Au+Ag	0,8% Au+Ag	2% Au+Ag	5% Au+Ag	Hg х. ч.
1	21/0,934	20/0,940	17/0,956	17/0,956	35/0,819
2	16/0,961	15/0,966	12/0,978	15/0,966	25,5/0,903
10	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998	12/0,978
20	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998
60	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998

Примечание. Время полного смачивания (в мин) для 0,17% Au+Ag равно 6; для 0,8; 2 и 5% Au+Ag — 3; для Hg х. ч. — 10.

### Влияние состояния поверхности твердой и жидкой фазы на изменение краевого угла смачивания

#### 1. Изменение краевого угла смачивания ртутью в системе золото — серебро при подготовке поверхности сплавов под бензолом

Изменение краевого угла смачивания в системе золото—серебро (см. табл. 1) представляет результат измерений, произведенных в обыкновенных для практики условиях.

На поверхности металлов и сплавов, как известно, под действием кислорода воздуха образуется пассивирующий слой, который может замедлять смачивание ртутью, а в некоторых случаях совершенно прекращает последнее. Согласно этому представлению о состоянии поверхности сплавов, нами было изучено изменение краевого угла смачивания в системе золото—серебро при подготовке поверхности сплавов под бензолом, т. е. при частичном устранении действия кислорода на их поверхность.

ТАБЛИЦА 6

Изменение краевого угла смачивания ртутью в системе золото—серебро при подготовке поверхности сплавов под бензолом

Продолжительность контакта с ртутью, мин	Au х. ч.	98% Au	95% Au	90% Au	80% Au
1	21/0,934	12/0,978	35/0,819	85/0,087	73/0,292
2	7/0,993	10/0,935	35/0,819	83/0,122	63/0,454
10	4/0,998	4/0,998	33/0,839	71/0,326	38/0,788
60	4/0,998	4/0,998	20/0,940	18/0,951	17/0,956

Продолжительность контакта с ртутью, мин	60% Au	40% Au	10% Au	5% Au	2% Au	Ag х. ч.
1	65/0,423	48/0,669	39/0,777	30/0,865	14/0,970	27/0,891
2	58/0,530	35/0,819	34/0,829	28/0,883	11/0,982	19/0,946
10	32/0,848	27/0,891	25/0,906	26/0,899	7/0,993	17/0,956
60	20/0,940	21/0,934	21/0,934	21/0,934	4/0,998	4/0,998

Аналогично первому разделу настоящей статьи были получены сплавы золота с серебром различного количественного состава. Сплавы шлифовали под бензолом и после 15-минутного пребывания в бензоле переносили в кювету с водой, причем были соблюдены все предосторожности во избежание соприкосновения с кислородом воздуха. На поверхность шлифа наносили ртуть, краевой угол измеряли обычным методом.

Результаты полученных значений для краевых углов смачивания и соответствующие им косинусы приведены в табл. 6.

Из этой таблицы прежде всего следует, что по сравнению с табл. 1 краевые углы смачивания имеют соответственно гораздо меньшие численные значения. В данном случае смачивание происходит быстрее, нежели в предыдущем, что доказывает применимость выше изложенных взглядов к данному случаю.

Отрицательные значения для косинусов, полученные в первом случае при смачивании ртутью сплавов с содержанием золота 60—80 и 90%, в настоящем случае переходят в положительные.

Порядок расположения сплавов по изменению величин краевых углов соответствует расположению в табл. 1, т. е. зависимость величины краевого угла от состава сплава остается прежней.

## 2. Удаление пассивирующего слоя с поверхности сплавов посредством активации водородом

В связи с предыдущим разделом, в котором установлено пассивирующее действие, оказываемое кислородом воздуха на поверхность золота, серебра и их сплавов, было сделано предположение о возможности удаления этого слоя посредством активации водородом при выделении последнего при электролизе.

Были поставлены опыты в следующих условиях.

Отшлифованные пластинки сплавов золота с серебром подвешивали в качестве электродов в электролитическую ванну, в которую наливали 1%-ный раствор серной кислоты. В течение 10 мин пропускали ток силой в 0,5 а, после чего пластинку, служившую катодом, снимали и переносили в кювету. Капля ртути, помещенная на пластинку, быстро растекалась.

ТАБЛИЦА 7

Удаление пассивирующего слоя с поверхности сплавов Au—Ag водородом

Продолжительность контакта с ртутью, мин	Содержание Au в сплаве, %	Смачивание		
		в обычных условиях	после отжига в атмосфере водорода	после активации посредством электролиза
1	20	103/—0,225	100/—0,174	22/0,927
2		90/ 0,000	92/—0,0135	13/0,974
10		62/ 0,469	65/ 0,423	10/0,935
60		17/ 0,956	16/ 0,961	4/0,998
1	40	125/—0,574	125/—0,574	22/0,927
2		120/—0,500	120/—0,500	17/0,956
10		100/—0,174	107/—0,292	13/0,974
60		96/—0,105	100/—0,174	4/0,998
1	80	130/—0,643	135/—0,707	28/0,883
2		127/—0,602	125/—0,574	23/0,921
10		122/—0,530	120/—0,500	15/0,966
60		105/—0,259	106/—0,276	11/0,982

В табл. 7 помещены краевые углы смачивания ртутью некоторых сплавов золота с серебром после активирования их поверхности указанным методом.

Из приведенных результатов видно, что капля ртути почти вся растекается по пластинке в течение 10 мин. Здесь также, хотя и в очень уже слабой степени, сохраняется зависимость величин краевых углов смачивания от состава сплавов.

На основании полученных результатов снятия пассивирующей пленки было предположено, что действие основано на восстановлении слоя окислов при выделении водорода.

Поэтому дальнейшие опыты были видоизменены. Шлифы запаивали в ампулки, наполненные водородом из аппарата Киппа, и отжигали при 110° в течение 5 ч. Затем на них наносили каплю ртути и измеряли краевой угол.

Оказалось, что активирования поверхности подобным методом не происходит. Краевые углы имеют те же значения, как и при смачивании в обычных условиях (см. табл. 1). Данные по этим опытам приведены в табл. 7.

Таким образом, возможность предположенного активирования поверхности при непосредственном восстановлении водородом не подтвердилась, и объяснить этот факт оставалось только непосредственным активирующим действием водорода в момент выделения. Для подтверждения этого предположения был сделан микроанализ шлифа, подверженного действию водорода, выделяющегося при электролизе. При этом половина шлифа перед электролизом заливалась парафином. Для опыта был взят шлиф сплава, содержащего 90% Au. Ток пропускался в течение 30 мин.

На шлифе были видны два поля: более темное, не подвергнутое действию восстанавливающегося на нем водорода, и более светлое, освобожденное от слоя окислов.

Таким образом, непосредственное наблюдение поверхности сплава показывает очищение поверхности, приводящее к снятию пассивирующей пленки и подготавливающее ее к смачиванию ртутью. Отсутствие поверхностной пленки дает возможность ртути несравненно быстрее диффундировать как в направлении, нормальном к поверхности, так и в плоскостях, параллельных последней.

### 3. Удаление пассивирующего слоя с поверхности жидкой и твердой фазы серной кислотой

Для изучения удаления пленки окислов были взяты медные амальгамы с содержанием меди от 2 до 0,05 и 0,5%-ная серная кислота.

Наблюдения производились через промежутки времени, принятые во всех предыдущих опытах. Все полученные результаты приведены в табл. 8.

Наряду с наблюдениями над смачиванием золота медными амальгамами в растворе серной кислоты были проведены непосредственные наблюдения над действием серной кислоты на поверхность чистой ртути и чистого золота, что также дано в табл. 8. Здесь же для сравнения приведены результаты смачивания золота ртутью в нейтральной среде и в 0,5%-ном растворе  $H_2SO_4$ .

Приведенные результаты показывают, что применение серной кислоты устраняет пленку окислов на поверхности медных амальгам и вследствие этого ускоряет во много раз смачивание золота амальгамами и чистой ртутью по сравнению со смачиванием в нейтральной среде (особенно эта разница заметна в случае амальгам с большим содержанием меди).

ТАБЛИЦА 8

## Удаление пассивирующего слоя серной кислотой

Продолжительность контакта золота с амальгамой, мин	Hg х. ч.		2% Cu	1% Cu	0,5% Cu	0,2% Cu	0,1% Cu	0,05% Cu
	Вода	0,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
1	55/0,574	20/0,940	52/0,616	45/0,707	34/0,829	29/0,875	26/0,899	25/0,906
2	40/0,766	10/0,985	47/0,682	13/0,731	23/0,921	20/0,940	13/0,974	15/0,966
10	4/0,998	4/0,998	26/0,899	8/0,990	4/0,998	4/0,998	4/0,998	4/0,998
60	—/—	—/—	4/0,998	4/0,998	—/—	—/—	—/—	—/—

Улучшение смачивания ртутью также происходит в случае смачивания золота ртутью в 0,5%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Это улучшение должно быть объяснено удалением с поверхности золота пассивирующей пленки, что в качестве одного из факторов влияет также и на улучшение смачивания медными амальгамами.

## Выводы

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Образование амальгам состоит в смачивании поверхности амальгируемого металла и в последующей диффузии ртути, образующей твердый сплав с данным металлом. При этом небольшое количество металла растворяется в ртути. Наличие на поверхности металла пленки окислов или адсорбированных газов мешает смачиванию ртутью.

2. При нанесении капли ртути на поверхность золотой или серебряной пластинки (Тамман и Арнтц) она в течение первых минут имеет шарообразную форму, а затем переходит в чечевицеобразную; после этого вокруг чечевицеобразной пленки распространяется тонкая ртутная пленка (венец) при медленном изменении формы чечевицы в более плоскую.

3. Краевой угол смачивания ртутью сплавов, как это показано (Плаксин и Кожухова) для бинарных сплавов золота и серебра, зависит от состава твердой и жидкой фазы. Соответственно этому может быть построена диаграмма состав — свойство.

4. При изучении влияния состава твердой фазы в системе золото—серебро на краевой угол смачивания ртутью установлено, что:

а) наибольшее значение  $\cos \theta$  имеет чистое золото (0,996), т. е. оно обладает наибольшей смачиваемостью;

б)  $\cos \theta$  для чистого серебра при контакте до 1 мин имеет отрицательный знак (—0,17), т. е. чистое серебро при таких условиях не смачивается. При более продолжительном контакте начиная с 2 мин  $\cos \theta$  для чистого серебра приобретает положительное значение, т. е. серебро при более длительном контакте смачивается ртутью;

в) из взятых для изучения сплавов золота с серебром с содержанием золота 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90% наибольшее значение для  $\cos \theta$  имеют сплавы с содержанием золота 2, 5, 10, 20 (40)%. Для сплавов с содержанием золота (40), 60, 80, 90%  $\cos \theta$  имеет отрицательное значение, т. е. эти сплавы не смачиваются ртутью в продолжение всего времени наблюдения (60 мин).

5. При изучении влияния состава жидкой фазы на краевой угол смачивания золота в дистиллированной воде (нейтральная среда!) установлено, что:

1) при смачивании золота медными амальгамами медь в количестве 5—0,6% затрудняет смачивание; при этом в продолжение часа  $\cos \theta = -0,643$ , т. е. золото не смачивается. Диффузия ртути в золото начинается через 2—3 ч при содержании меди в амальгаме 5% и через 30—60 мин — при содержании меди 1%.

Содержание меди в амальгаме меньше, чем 0,5%, улучшает смачиваемость золота. При этом в случае содержания меди 0,5—0,2% в амальгаме и при контакте до 5 мин смачивание золота происходит в несколько меньшей степени, чем чистой ртутью; при более продолжительном контакте смачивание происходит так же, как чистой ртутью.

Медные амальгамы с содержанием меди 0,2% при контакте больше, чем 5 мин, смачивают золото в той же степени, как и чистая ртуть; медные амальгамы с содержанием 0,1—0,05% смачивают в 2 раза быстрее, нежели чистая ртуть. Так, полное смачивание пластинки чистой ртутью происходит в течение 10 мин; при содержании 0,1 и 0,05% меди в амальгаме — в течение 5 мин;

2) при смачивании золота цинковыми амальгамами, в случае присутствия цинка 5—0,1%, смачивания золота не происходит в течение 60 мин ( $\cos \theta = -0,643$ ), в отличие от медных амальгам диффузии ртути в золото не замечено в течение 24 ч.

Цинковые амальгамы с содержанием цинка 0,05% смачивают золото в 1,4 раза быстрее, чем чистая ртуть;

3) при смачивании золота амальгамой, содержащей золото в растворе и в диспергированном состоянии, смачивание ускоряется в 3 раза;

4) смачивание ускоряется также золото-серебряными амальгамами при концентрации золота и серебра 0,17% — в 1,7 раза, а при более высоких концентрациях (до 5%) — в 3 раза.

6. Изучение смачивания сплавов, поверхность которых подготовлена полированием под бензолом, показывает более интенсивное смачивание ртутью и сокращение области сплавов, не подвергающихся смачиванию. Это показывает на пассивирование поверхности золото-серебряных сплавов по отношению к смачиванию ртутью, а также х. ч. золота и серебра при действии кислорода воздуха и воды.

7. При действии водорода в момент выделения происходит удаление пассивирующей пленки с поверхности золото-серебряного сплава, и поверхность активизируется по отношению к смачиванию ртутью.

Изменение поверхности сплава, происходящее при выделении водорода во время электролиза, установлено фотографическим путем.

8. Понижение смачивания золота медными амальгамами в щелочной и нейтральной среде объясняется в значительной мере образованием пленки окислов на поверхности амальгамы, содержащей медь.

В растворе серной кислоты происходит удаление слоя окислов с поверхности медной амальгамы, вследствие чего в случае амальгамации в кислом растворе присутствие неблагородных металлов в амальгаме не вызывает того понижения смачивания, которое наблюдается в аналогичных случаях при амальгамации в нейтральной и щелочной среде.

Кроме того, в растворе серной кислоты (0,5%) происходит удаление с поверхности золота пассивирующей (оксидной) пленки, вследствие чего увеличивается  $\cos \theta$  смачивания ртутью.

9. Изучение краевого угла смачивания дает возможность сопоставить ряд факторов, определяющих величину процента извлечения металла амальгамацией с величиной краевого угла. Это определяет в ряде случаев количественную физико-химическую характеристику ряда условий извлечения амальгамацией золота и других металлов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин. Металлургия золота, серебра и платины, ч. 1. Metallurgizdat, 86 (1935).
2. И. Н. Плаксин.— ЖРФХО, 61, 4, 321 (1929).
3. A. J. Murphy.— J. Inst. Metals, 46, N 2, 507 (1931).
4. G. Tamman und F. Arnzt.— Z. anorg. Chem., 192, 45 (1930).
5. П. А. Ребиндер. Физико-химия флотационных процессов. М.—Л., Metallurgizdat, 23 (1933).
6. C. J. Auer. Thesis. Min. Dept Mass. Inst. Technol., 206 (1901).

### О ВЛИЯНИИ ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ НА КРАЕВОЙ УГОЛ СМАЧИВАНИЯ ЗОЛОТА РТУТЬЮ<sup>1</sup>

Воздействие на свойства жидкой металлической фазы может значительно изменить условия смачивания, так как присутствие в ртути тех или иных примесей сильно влияет на ее поверхностное натяжение, а следовательно, и на величину краевого угла смачивания. Кроме этого, весьма существенным обстоятельством, зависящим от присутствия примесей в жидкой металлической фазе, является образование пленок на поверхности ртути, которые возникают вследствие окисления неблагородных металлов, содержащихся в ней.

Кроме состава жидкой металлической фазы на смачивание влияют физические условия, при которых оно происходит. К категории этих условий относятся потенциал поверхности и температура. Монография академика А. Н. Фрумкина по электрокапиллярным явлениям [1] и последующие его работы [2] разъясняют связь между потенциалом поверхности и поверхностным натяжением. В развитие учения об электрокапиллярных явлениях и в порядке приложения его к вопросам амальгамации в основу одного из разделов нашей работы положено изучение зависимости краевого угла и времени полного смачивания золота и его сплавов от потенциала.

Температура поверхности представляет другой существенный физический фактор, влияющий на величину краевого угла смачивания. Влияние температуры на смачивание ртутью со стороны количественной характеристики систематически не изучалось и известно по отдельным наблюдениям и замечаниям, касающимся плохой работы золотоизвлекательных установок в зимнее время, и отдельным качественным наблюдениям [3].

Если амальгамация протекает в водном растворе, то состав его, характеризующий третью фазу, влияет на величину краевого угла как непосредственно, согласно термодинамической зависимости его от поверхностного натяжения, так и через посредство химического воздействия на пленку примесей, адсорбирующихся на поверхности раздела двух жидких фаз. Ввиду наличия ряда работ по зависимости поверхностного натяжения ртути от потенциала поверхностного слоя и состава водной фазы рассмотрим некоторые результаты, полученные в исследованиях по указанному вопросу.

Липпманом [4] на основании опытов по определению поверхностного натяжения ртути в водном растворе соляной кислоты было установлено, что поверхностное натяжение ртути зависит исключительно от ее потенциала и что состав раствора влияет на поверхностное натяжение

<sup>1</sup> Сб. «Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами». ОНТИ, 1937.

ртути (чистой! — И. П.) в той мере, в какой он определяет ее потенциал.

Позднее Липпман [5] показал на основании теории двойного слоя Гельмгольца, что заряд поверхности ртути пропорционален ее потенциалу, т. е.  $\epsilon = -CE$ . Зависимость между поверхностным натяжением, разностью потенциалов и зарядом может быть представлена следующим уравнением

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = -\epsilon,$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе ртуть — раствор;  $E$  — потенциал поверхности ртути;  $\epsilon$  — заряд обкладки двойного слоя, которая лежит на ртути.

Из приведенного уравнения следует, что в случае катодной поляризации ртути ( $E < 0$ ) поверхностное натяжение ее будет возрастать, если она заряжается положительно (т. е.  $\epsilon > 0$ ). В случае, если ртуть заряжается отрицательно ( $\epsilon < 0$ ), то поверхностное натяжение понижается. При некотором значении  $E$  заряд поверхности  $\epsilon = 0$ , т. е. поверхность ртути не заряжена, и поверхностное натяжение достигает максимума.

Графическое изображение поверхностного натяжения в зависимости от потенциала представляет электрокапиллярную кривую.

Интегрированием второго уравнения после подстановки в него значения  $\epsilon$  (из первого) получаем

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{C}{2} E^2.$$

Таким образом, максимум электрокапиллярной кривой получается при нулевом потенциале поверхности ртути.

В дальнейшем взгляды Липпмана были дополнены и в известной мере видоизменены Оствальдом, Пашеном и особенно Гуи [6]. При этом было установлено, что восходящая ветвь электрокапиллярной кривой значительно круче нисходящей (рис. 1) и что поверхностное натяжение зависит: 1) от потенциала ртути, 2) в случае потенциалов, лежащих влево от максимума кривой, — также от состава раствора. При больших абсолютных значениях потенциала состав раствора не влияет на величину поверхностного натяжения.

На приведенном рис. 1 можно видеть, что верхняя кривая представляет изменение поверхностного натяжения ртути в 10%-ном водном растворе КОН. Она имеет максимум при значении потенциала (потенциалы для различных кривых измерялись относительно общего вспомогательного электрода) около  $-0,3$  в. Остальные кривые измерены для растворов, полученных прибавлением к предыдущему соответственно по 1% следующих солей: KCl, KBr, KCNS и  $K_2S$ .

Во всех приведенных случаях электрокапиллярных кривых можно видеть восходящую и нисходящую ветви. При катодной поляризации ртути поверхностное натяжение ртути сначала возрастает, а затем понижается, причем поверхность ртути при значениях потенциала левее максимума (восходящая ветвь) заряжена положительно, а при значениях, соответствующих нисходящей ветви, — отрицательно. Не только состав водного раствора, но также и концентрация его оказывает влияние на вид электрокапиллярной кривой. На рис. 2 показано несколько кривых, полученных в работе А. Н. Фрумкина для растворов  $KNO_3$  различных концентраций.

Надо заметить, что положение максимума электрокапиллярной кривой зависит от состава жидкой металлической фазы (в нашем случае — амальгамы). Это показано, например, для случая амальгам таллия.

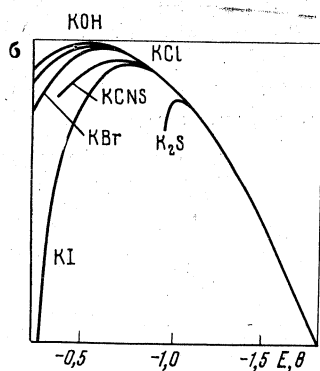


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые для ртути в водных растворах различных электролитов (по Гуи)

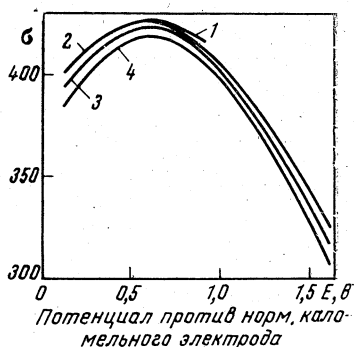


Рис. 2. Электрокапиллярные кривые для ртути в растворах  $\text{HNO}_3$  различной концентрации (по Фрумкин)

Концентрация,  $N$ , %: 1—0,001; 2—0,01; 3—0,1; 4—1

Как известно из теории электрокапиллярных явлений, рассмотренные выше особенности, наблюдаемые при соприкосновении металла с раствором, объясняются образованием двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз вследствие неодинакового распределения в них разноименных зарядов, возникающего при определенном соотношении упругости растворения металла и осмотического давления его ионов в растворе. Так как заряды различных знаков взаимно притягиваются, то они вследствие этого скопляются на границе раздела ртути и раствора.

В образовании двойного слоя принимают участие как ионы ртути и электролитов, содержащихся в растворе, так и адсорбируемые на поверхности раздела нейтральные молекулы и, в частности, молекулы воды.

В понижении поверхностного натяжения ртути при образовании двойного слоя преобладающее значение имеет отталкивание, возникающее в двойном слое между зарядами одного знака. Вследствие этого отталкивания создается давление, стремящееся растянуть поверхность раздела и вследствие этого уменьшающее поверхностное натяжение. Наряду с этим имеет также значение и термическое давление ионов, адсорбируемых на поверхности раздела металлической и водной фазы.

Для изучения влияния потенциала металлических фаз на краевой угол смачивания золота ртутью были поставлены опыты, в которых ртуть, наносимая на пластинку золота, являлась катодом. Для этого пластинку золота погружали в кювету с водой и на ее поверхность наносили каплю ртути, в которую погружали проволоку, соединенную с отрицательным полюсом генератора. Источник постоянного тока в условиях опытов давал разность потенциалов до 6,5 в. После присоединения катода ртуть начинала равномерно и быстро растекаться по пластинке и амальгамировать ее. Весь процесс заканчивался в 3—3,5 мин — в 2 раза быстрее, чем в обычных условиях (без присоединения катода).

Подобного рода опыты были поставлены при изменении вольтажа в пределах от 0,3 до 6,5 в, причем во всех случаях получены близкие результаты ускорения смачивания (табл. 1). Продолжительность амальгамации пластинки совпадает почти во всех случаях, за небольшими исключениями, которые можно объяснить отклонением, происходящим вследствие ошибки самого эксперимента.

ТАБЛИЦА 1

Влияние потенциала на краевой угол смачивания золота

Продолжи- тельность контакта золота с ртутью, мин	Без присоединения источника тока		Ртуть соединена с катодом					
			0,2 в		0,5 в		2 в	
1	43/0,731*	—	25/0,906	—	25/0,906	—	18/0,951	—
2	25/0,906	8**	20/0,940	4**	19/0,946	3,5**	17/0,956	4**
10	—/—	—	—/—	—	—/—	—	—/—	—
60	—/—	—	—/—	—	—/—	—	—/—	—

Продолжи- тельность контакта золота с ртутью, мин	Без присоеди- нения источника тока		Ртуть соединена с катодом						Ртуть соединена с анодом
			4 в		5 в		6,5 в		
1	43/0,731*	—	25/0,906	—	27/0,891	—	28/0,883	—	65/0,423
2	25/0,906	8**	19/0,946	4**	18/0,951	3,5**	20/0,940	4**	55/0,574
10	—/—	—	—/—	—	—/—	—	—/—	—	52/0,616
60	—/—	—	—/—	—	—/—	—	—/—	—	45/0,707

										Не опре- делено**
1	43/0,731*	—	25/0,906	—	27/0,891	—	28/0,883	—	65/0,423	
2	25/0,906	8**	19/0,946	4**	18/0,951	3,5**	20/0,940	4**	55/0,574	
10	—/—	—	—/—	—	—/—	—	—/—	—	52/0,616	
60	—/—	—	—/—	—	—/—	—	—/—	—	45/0,707	

\* В числителе — угол  $\theta^\circ$ , в знаменателе —  $\cos \theta$ .

\*\* Время полного смачивания, мин.

Изменение  $\cos \theta$  в зависимости от изменения отрицательного потенциала ( $-0,3 \div -6,5$  в) происходит в небольших пределах. Оно происходит вполне закономерно и указывает на максимум  $\cos \theta$ , отвечающий 2 в. В обе стороны от этого максимума происходит небольшое понижение  $\cos \theta$ , причем изменение величины угла смачивания превышает возможную ошибку измерения. При более длительном контакте последняя особенность обнаруживается в меньшей степени, чем при коротком.

В следующем варианте опытов (по изучению влияния потенциала на смачивание) ртуть являлась анодом. Для этого в нее погружали проволоку, соединенную с положительным полюсом. При этом оказалось, что ртуть, будучи приведена в контакт с положительным полюсом, не смачивает золота, и капля в течение 1—2 ч может сохранять свою форму. По истечении двухчасового контакта наблюдения не производили. Для характеристики продолжительности активации поверхности золотой пластинки она помещалась в кювету, и к ней в течение 20 мин присоединялся катод. После 20 мин контакт нарушался, на пластинку помещали каплю ртути и измеряли краевые углы смачивания пластинки ртутью через обычные промежутки времени. В табл. 2 приведены результаты смачивания ртутью золота после того, как прекращен контакт ртути с

ТАБЛИЦА 2

Влияние потенциала на краевой угол смачивания золота

Продолжительность контакта золота с ртутью, мин	Без присоединения источника тока			После окончания контакта с катодом в течение 20 мин при потенциале 4 в		
	угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	время полного смачивания, мин	угол $\theta^\circ$	$\cos \theta$	время полного смачивания, мин
1	43	0,731	—	35	0,819	—
2	25	0,906	8	25	0,906	8,5

отрицательным полюсом генератора. Сравнение этих результатов с данными, приведенными в табл. 1, показывает, что смачивание происходит так же, как оно происходило без подведения анода. При рассмотрении полученных результатов следует указать две возможные причины улучшения смачивания и ускорения диффузии ртути в поверхностном слое. Первая в соответствии с общей теорией электрокапиллярных явлений состоит в поляризации поверхности ртути; вторая заключается в активации поверхности золота, которая происходит в то время, когда оно является катодом. Наряду с этим происходит комбинированное действие двух указанных факторов в результате местного повышения поверхностного натяжения ртути по границе соприкосновения ее с золотом. По последнему периметру проходит граница между поверхностью ртути, характеризующейся высоким перенапряжением водорода, и поверхностью золота, на которой перенапряжение водорода достигает значительно меньшей величины. В результате изменения равновесия в двойном слое к этой границе поверхности капли должна притекать ртуть вследствие различной величины поверхностного натяжения на различных участках поверхности капли.

Сравнение предлагаемой теории смачивания золота ртутью при поляризации поверхности металлических фаз с полученным нами экспериментальным материалом дает возможность прийти к следующим выводам о причинах ускорения диффузии ртути в поверхностном слое и увеличения  $\cos \theta$ .

Как показывают опыты, ускорение диффузии ртути достигается при небольшой разности потенциалов и увеличивается при возрастании последней. Это — результат снятия оксидной пленки, пассивирующей поверхность золота. Для удаления пленки не требуется сколько-нибудь значительной разности потенциалов между электродами, и дальнейшее увеличение последней не вызывает повышения активации поверхности золота.

Вследствие аналогичного снятия оксидной пленки ускоряется диффузия ртути по поверхности золота, находящегося в растворе кислоты или цианистой соли.

Надо заметить, что ускорение распространения ртути по металлической поверхности в значительно меньшей степени связано с различным перенапряжением водорода на металлических поверхностях, чем смачивание. Распространение ртути объясняется диффузией в верхнем слое металла и тем, что по существу ускорение диффузии зависит от отделения поверхностной пленки, которая как бы сковывает верхний слой металла, увеличивающийся в объеме при пропитывании ртутью. Для этого оксидная пленка должна быть разрушена, что может быть достигнуто не только полным снятием ее, но даже таким понижением прочности, которое дает ей возможность потерять свою целостность и перестать оказывать давление на расширяющийся слой металла, вступающий в химическое взаимодействие с ртутью.

Улучшение первой стадии взаимодействия, состоящей в смачивании, в связи с повышением потенциала происходит в довольно ограниченных пределах до  $-2$  в. Причиной небольшого максимума  $\cos \theta$  при  $-2$  в надо считать наилучшие условия для активации поверхности золота, соответствующие указанной разности потенциалов. Причиной небольшого понижения смачивания, происходящего с дальнейшим ростом отрицательного потенциала, следует считать более интенсивное выделение водорода, задерживающее движение периметра смачивания.

Основными причинами увеличения  $\cos \theta$  нужно считать понижение поверхностного натяжения ртути, происходящее вследствие отрицательной поляризации, и активацию поверхности золота на участках, прилегающих к периметру смачивания.

Следовательно, улучшение смачивания ртутью, в случае присоединения катода к поверхности одной из металлических фаз, следует объяснить поляризацией поверхности ртути (которая в случае присоединения анода вызывает явление обратного порядка), различным перенапряжением водорода на поверхности двух металлических фаз и удалением оксидной пленки в результате активации смачиваемой поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса, Техиздат (1919).
2. А. Н. Фрумкин.— *Z. phys. Chem.*, **34**, 109 (1924); **34**, 111 (1924); **7**, 235 (1928).
3. T. T. Read.— *J. Chem. Metallurg. and Mining Soc. S. Africa*, **7**, 94 (1906).
4. J. H. Lippman. *Ann. chim. et phys.*, **5**, 494 (1875).
5. J. H. Lippman. *C. r. Acad. sci.*, **95**, 686 (1882).
6. T. R. Ostwald. *C. r. Acad. sci.*, **22**, 114, 211, 343, 657 (1892); I. P. Pashen. *Ann. chim. et phys.*, **29**, 145 (1903); **9**, 29 (1906).

## II. ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА

И. Н. Плаксин очень много внимания уделял гидрометаллургическим методам переработки полезных ископаемых как наиболее экономичным и эффективным. Целый ряд исследований посвящен основным стадиям этого процесса: переводу в раствор ценных компонентов, выщелачиванию и выделению металлов из раствора металлическими осадителями — процесс «цементации».

Можно выделить три основных направления исследований И. Н. Плаксона в этой области:

- 1) разработка теоретических основ процессов;
- 2) интенсификация существующих методов выщелачивания и цементации;

3) изыскание новых прогрессивных путей реализации этих процессов.

Оригинальны исследования И. Н. Плаксона с сотрудниками, посвященные влиянию полупроводниковых свойств различных минералов на их взаимодействие с растворителями и изучению изменения скорости растворения под влиянием «посторонних» ионов, входящих в состав жидкой фазы.

Впервые по предложению И. Н. Плаксона найдены и изучены пути интенсификации извлечения благородных металлов цианированием с применением повышенного давления воздуха и кислорода. Можно сказать, что данные исследования И. Н. Плаксона и его школы явились новой вехой в развитии гидрометаллургических процессов.

И. Н. Плаксин шел не только по пути усовершенствования процессов выщелачивания, изыскивая возможности интенсификации обычных методов (например, цианирования), но и применения принципиально новых способов и реагентов, к которым может быть отнесена тиомочевина, показавшая себя эффективным растворителем золота и серебра при отсутствии токсических свойств обычно используемого цианида. Исследования И. Н. Плаксона и М. А. Кожуховой по применению этого реагента заслуживают большого внимания.

В области осаждения металлов из растворов И. Н. Плаксин и его школа выполнили ряд исследований, позволивших установить термодинамические и кинетические параметры выделения некоторых металлов из растворов металлическими осадителями (процесс «цементации»), а также сделать практические предложения по оптимизации процесса.

Таким образом, вклад И. Н. Плаксона и его школы в развитие и усовершенствование гидрометаллургических методов трудно переоценить.

## ПРОБЛЕМЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА<sup>1</sup>

Развитие металлургии состоит, в частности, в переходе к процессам, протекающим при низких температурах и повышающим процент извлечения металла за счет сокращения числа стадий передела.

Гидрометаллургические процессы отвечают этим условиям, однако они достаточно длительны и требуют громоздкого оборудования, а следовательно, и больших заводских зданий. Необходимость и возможность интенсификации этих процессов доказана многими исследованиями и работами.

Извлечение благородных металлов гидрометаллургическим путем может быть повышено путем видоизменения процессов: 1) выщелачивания и окисления; 2) обезвоживания в сгустителях (свободное отстаивание пульпы); 3) осаждения металлов из растворов и пульп, требующих повторного сгущения перед фильтрацией, которая связана с большим расходом энергии.

Определяющим условием извлечения по способу амальгамации является смачивание, поэтому основное внимание должно быть обращено на подготовку поверхности извлекаемого минерала и воздействие на физические свойства жидкостей, участвующих в процессе.

### Реконструкция золотоизвлекательных предприятий за счет интенсификации методов извлечения

За последнее время физико-химические и механические условия процессов выщелачивания изучены многими исследователями, что вносит значительную ясность в понимание путей интенсификации этих процессов.

Изучение процесса растворения золота, проведенное советскими и иностранными исследователями, выяснило значение диффузионных явлений при растворении металла.

Как известно, растворение золота, серебра и их сплавов в цианистых растворах происходит при наличии в растворе щелочного цианида и кислорода. Поверхность растворяющегося металла или его сплава окружена слоем раствора с пониженной концентрацией веществ, расходуемых на растворение. Понижение концентрации хотя бы одного из этих веществ ниже оптимального значения замедляет процесс растворения и может прекратить его вовсе. Пополнение цианидом и кислородом происходит путем диффузии этих реагентов из остальной части раствора, не соприкасающейся с поверхностью растворяющегося металла. Диффузия ионов растворителя  $\text{CN}^-$  и молекул окислителя  $\text{O}_2$  при цианировании зависит от характера процесса растворения (неподвижное состояние, агитация растворяющегося тела, перемешивание раствора и т. д.). Вне диффузионного слоя концентрация молекул кислорода и ионов цианида выше, а комплексных цианистых ионов золота ниже, чем внутри слоя.

В 1934 г. Уайт на основании физических представлений о диффузии в пленке на границе раздела твердой и жидкой фаз теоретически обосновал метод подсчета оптимальной концентрации цианида в насыщенном кислородом при обычном контакте с воздушной атмосферой раствора в зависимости от различных условий растворения. Наряду с совершенно убедительными положениями, заимствованными из диффузионной теории, концепция Уайта не была обоснована экспериментально, и количественные выводы гидравлических подсчетов вследствие абстрактности принятой методики расходятся с действительностью.

<sup>1</sup> Золотая промышленность, 7, 26—29, 1940.

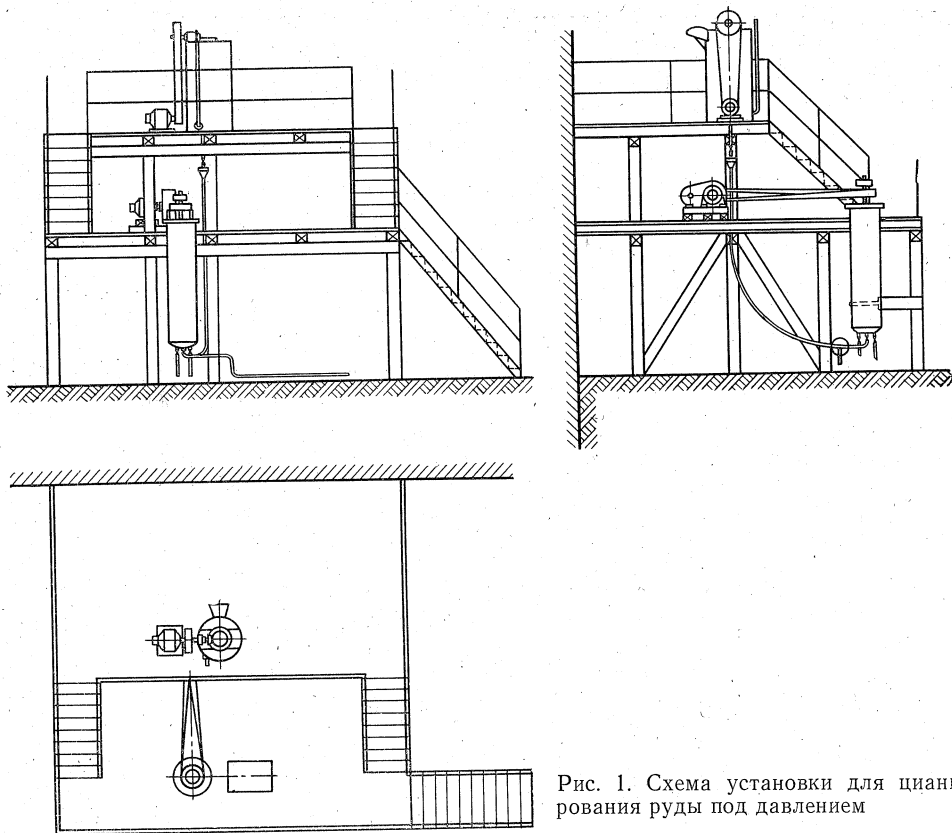


Рис. 1. Схема установки для цианирования руды под давлением

В 1937 г. И. Н. Плаксиным и А. П. Зефиловым были показаны и основаны условия перехода к совершенно новым скоростям выщелачивания золота из руд и концентратов при ускорении процесса цианирования в пределах от 12 до 36 раз в случае применения давления воздуха до 8 ат.

В том же году была показана возможность цианировать руды под давлением при отношении  $ж : т = 2 : 1$ , заканчивая процесс в течение 1—2 ч вместо 24—36 ч, затрачивавшихся раньше на процесс агитации.

К аналогичным выводам пришла бригада кафедры металлургии благородных металлов Минцветметзолото, проводившая в 1939 г. цианирование флотационного концентрата под повышенным давлением в такой же установке, как и на Балейской фабрике (рис. 1).

Результаты показали полную возможность закончить цианирование концентрата под давлением воздуха 6—8 ат в течение 2 ч вместо 2 суток, т. е. интенсифицировать выщелачивание золота в 24 раза. Если учесть возможность устранения щелочной агитации, то сокращение времени обработки получится еще большее. Наряду с этим не было обнаружено заметного повышения расхода цианида и, что является весьма существенным, доказана возможность цианирования под давлением с таким низким разжижением пульпы, как отношение  $ж : т = 1 : 1$ . Цианирование под давлением позволило извлекать из концентрата 92—93% золота, что в отдельных случаях превышает извлечение золота в обычных условиях цианирования.

Весьма значительный эффект дает накислоороживание растворов даже без применения повышенного давления. Принудительное накислоороживание растворов с восполнением содержания кислорода до соответ-

ствующего парциальному давлению кислорода в окружающей атмосфере впервые применено в Южной Африке Прентисом. С этой целью производится накачивание воздуха под давлением в 6 ат в котлы, через которые проходят цианистые растворы перед поступлением в чаны с обрабатываемой рудой.

Предварительное накислоороживание цианистых растворов, поступающих на предприятиях Нурз Майн и Кроун Майн в перколяцию, а на предприятии Моддерфонтейн Ист — в агитацию, ускоряет растворение золота, в результате чего сокращается время обработки, снижается расход цианида в среднем на 6,1% и увеличивается производительность чанов.

Процесс Прентиса решает только задачу предварительного восполнения дефицита кислорода в растворах и не может значительно интенсифицировать диффузионные процессы в течение всего времени контакта растворов с рудой. Более стабильные условия для поддержания высокой концентрации кислорода в растворах могут быть созданы при накислоороживании чистым кислородом, пропускаемым через раствор или пульпу. Как показывают наши работы, применение кислорода при цианировании ускоряет процесс выщелачивания в 24 раза и более и в некоторых случаях позволяет растворить упорную фракцию золота, не поддающуюся извлечению в обычных условиях выщелачивания.

В самое последнее время под руководством автора проведено несколько работ по интенсификации цианирования путем применения накислоороженных растворов при перколяции. Так, в дипломной работе студентки Минцветметзолото Е. Б. Степановой показана возможность выщелачивания золота при перколяции руды в течение 2 суток вместо 6, затрачиваемых золотоизвлекательной фабрикой; при этом достигается повышение извлечения золота на 15%. В работе, проведенной на той же фабрике студентами Степановой и Царевым, показана возможность значительного улучшения процесса перколяции даже при простой продувке воздуха, повысившей извлечение на 7%.

Надо заметить, что и интенсифицированные процессы цианирования не всегда легко разрешают задачу извлечения упорной фракции золота гидromеталлургическим путем. Так, при цианировании кочкарского флотационного концентрата установлена возможность извлечения золота только при весьма высоком давлении кислорода, составляющем 25 ат.

Повышение процента извлечения золота при накислоороживании может быть весьма наглядно показано на примере цианирования продуктов обработки кочкарской руды. Результаты перколяции песковой фракции показали ускорение растворения золота и повышение извлечения на 16,3%.

Интересно отметить, что в хвостах перколяции остается труднорастворимое золото, в основном покрытое черной пленкой.

Еще больший эффект получается при цианировании пробы флотационного кочкарского концентрата, полученной нами в 1939 г. Извлечение золота в течение 24 ч повышается с 30% при обычном цианировании (измельчение — 325 меш) до 86,1% при давлении кислорода 7 ат и даже до 90,5% при давлении 25 ат.

Приведенные результаты цианирования свидетельствуют о том, что при повышенном содержании кислорода значительно увеличивается извлечение золота, которое содержит замедляющие растворение примеси. Нашими исследованиями установлено некоторое возрастание скорости окисления сульфидных минералов в цианистых растворах при высоком парциальном давлении кислорода. Повышенное давление (особенно начиная с 25 ат) вызывает окисление пленок сульфидных минералов на поверхности золота с окислением до сульфидов и сульфатов с последующим образованием растворимых комплексных цианистых и роданистых

соединений. Экспериментальной работой инженера Л. Д. Плаксиной, проведенной в лаборатории благородных металлов Минцветметзолото, установлено весьма значительное ускорение растворения в цианистых растворах сплавов золота с теллуром при повышении концентрации кислорода в растворе с одновременным определением степени концентрации щелочи.

Как общее правило, скорость растворения золота, концентрация и парциальное давление кислорода находятся в прямой пропорциональной зависимости; при графическом изображении угловой коэффициент в значительной степени определяется составом растворяющегося металла. Эта закономерность, однако, существенно меняется, когда растворяется чистое золото или сплав золота с серебром (или другим металлом). В этом случае все процессы, интенсифицирующие поступление кислорода к поверхности металла, весьма слабо воздействуют на скорость растворения. Между тем растворение самородного золота или искусственно приготовленного сплава с серебром или медью при тех же условиях чрезвычайно ускоряется. Когда же растворяется золото, выделенное из руды, зависимость возрастания скорости растворения от повышения концентрации кислорода графически выражается кривой линией, приближающейся к некоторой прямой, но не совпадающей с ней. Это объясняется неоднородностью структуры самородного золота. Такое золото вследствие зональности распределения компонентов и уменьшения за время растворения поверхности соприкосновения с раствором переходит в последний в количествах, не сохраняющих строгой пропорциональности скорости растворения.

Таким образом, повышение концентрации кислорода в растворе совершенно иначе сказывается при растворении самородного золота и сплавов золота, чем в случае растворения химически чистого золота. Этим объясняется отличие между результатом наших работ, впервые установивших эффект цианирования под давлением, и последующих работ Тронева и Бондина, которые, несмотря на растворение порошка чистого золота при таких высоких давлениях, как 50 ат, не могли подтвердить эффект увеличения скорости выщелачивания из руд, что было установлено нами.

В последние годы интенсификацией цианирования посредством значительного повышения концентрации кислорода занялись и иностранные исследователи. В работе Фаренволда и Ньютона, опубликованной в 1939 г., подтверждаются принципиальные положения наших работ о возможности значительно ускорить растворение золота в цианистых растворах, повышая парциальное давление кислорода. Одновременно авторы этого исследования установили точки перегиба на кривых скорости растворения золота из руд, которые совершенно не соответствуют всему известному по этому вопросу.

На основании всех проведенных работ по интенсификации цианистого процесса следует широко внедрять достигнутые результаты в производственную практику.

Развитие флотации на золотых предприятиях позволяет рекомендовать флотационным фабрикам весьма компактные установки для цианирования под давлением, требующие небольшого компрессора на 7—8 ат. Совсем небольшой расход воздуха для создания давления внутри агрегата чрезвычайно упрощает организацию воздушного хозяйства. Остаточное давление после агитации может быть использовано для последующей фильтрации на рамном фильтре (типа Меррилла) со смывом кека с поверхности рам. Эффективность такой установки не раз уже была подтверждена подсчетами. В настоящее время следует закончить проектирование и приступить к постройке производственной установки небольшой производительности.

Применение кислорода в гидрометаллургических процессах требует выпуска компактных небольших установок для производства кислорода. Когда это требование будет удовлетворено, кислородные процессы получат широкое распространение в золотой промышленности.

### **Интенсификация процессов амальгамации**

Применяемые на предприятиях золотой промышленности гравитационные методы обогащения создают запасы гравитационных концентратов с содержанием платины, а в некоторых местах существуют и самостоятельные рудные и россыпные платиновые концентраты. Большая потребность в изыскании наиболее рентабельного способа извлечения золота из этих концентратов требует интенсификации процессов амальгамации.

Зарубежная практика дает нам много примеров применения при амальгамации разнообразных химических реагентов. Так, для амальгамации концентрата в бочках наряду со слабой серной кислотой и свинцовыми солями применяются хлористый аммоний (в Сил Харбор), марганцевокислый калий (вводится за 20 мин перед заливкой ртути) и бихромат калия (в количестве 200 г/т). Бихромат калия на фабрике Бендиго добавляется одновременно с ртутью и гашеной известью для амальгамации золота, покрытого пленкой окислов железа.

Совместное или самостоятельное извлечение платины при обработке рудных и шлиховых концентратов должно быть осуществлено активной амальгамацией с применением серной кислоты и цинковой амальгамы.

Другим изученным в последнее время нами способом является интенсификация смачивания ртутью под действием поляризации. Как было показано в наших работах, при отрицательной поляризации по двум причинам улучшается смачивание и ускоряется диффузия ртути в поверхностном слое смачиваемого металла вследствие: 1) поляризации поверхности ртути в соответствии с общей теорией электрокапиллярных явлений и 2) активации поверхности золота, которая происходит в то время, когда катодом служит золото.

При совместном действии указанных факторов ускоряется растекание жидкого металла по твердому вследствие соприкосновения в водной среде металлических поверхностей с весьма различным перенапряжением водорода. Изменение равновесия в двойном слое и освобождение золота от оксидной пленки, пассивирующей поверхность этого металла, вызывает приток ртути к границе раздела, так как поверхностное натяжение на различных участках поверхности ртути неодинаково.

Предварительные экспериментальные результаты по установлению влияния поляризации поверхности ртути на  $\cos \theta$  и продолжительность смачивания были получены нами в работах 1935 г. Дальнейшее развитие теории процесса электроамальгамации (или иначе — электрокапиллярной амальгамации) и приложение ее к практическим целям дано в работах Шепарда и наших.

Последние работы в этой области, проведенные нами и другими исследователями (Щекин, Савари), дают возможность интенсифицировать амальгамацию при обработке руд многих месторождений.

### **Интенсификация процессов обезвоживания**

Гидрометаллургические и обогатительные фабрики, в особенности работающие в условиях сурового климата, весьма нуждаются в компактной аппаратуре, которая одновременно эффективно отмывала бы растворенное вещество от твердой части пульпы.

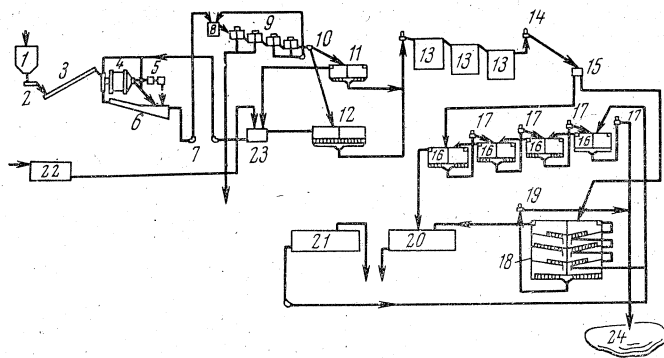


Рис. 2. Схема фабрики Кактус

1 — бункер; 2 — питатель (с противовесом); 3 — ленточный конвейер; 4 — шаровая мельница Марси № 67; 5 — две отсадочные машины Денвера; 6 — классификатор Дорра; 7 — песковый насос; 8 — контактный чан Денвера; 9 — четыре флотационные машины Фагергрена; 10 и 15 — ящичные распределители; 11 — сгуститель Дорра; 12 — сгуститель Дорра с центральным приводом; 13 — три агитатора Дорра; 14 и 19 — насосы Доррко; 16 — четыре сгустителя Дорра; 17 — четыре насоса Доррко; 18 — промывной многоярусный сгуститель Дорра; 20 — чан с золотосодержащим раствором; 21 — чан с обеззоленным раствором; 22 — два чана с водой; 23 — чан оборотной воды; 24 — прудок для хвостов

Первое техническое достижение наших золотоизвлекательных фабрик в этой области состоит в освоении двухъярусных сбалансированных сгустителей.

Эффективная и компактная промывка пульпы без большого расхода энергии при фильтрации может быть достигнута на многоярусном промывном сгустителе. Аналогичный сгуститель запроектирован Гипрозолото.

Практика использования многоярусного сгустителя при непрерывной противоточной декантации свидетельствует о целесообразности освоения его в производственном масштабе.

Применение таких сгустителей на некоторых предприятиях за границей (в 1938 г. на фабрике Кактус в Калифорнии) позволило с успехом применить систему непрерывной противоточной декантации. Схема фабрики Кактус показана на рис. 2 (флотационная секция фабрики и последующее цианирование флотоконцентрата). Обезвоживание и промывка концентрата производятся параллельно в двух секциях, в одной из которых происходит противоточная декантация в четырех сгустителях, а другая представляет собой четырехъярусный промывной сгуститель. Сравнение работы обеих секций показывает, что объединение промывной и обезвоживающей установок в одном аппарате дает возможность при весьма компактной аппаратуре использовать общеизвестные преимущества непрерывной противоточной декантации. Применение четырехъярусного промывного сгустителя повысило отмывку золота с 96,1 до 96,6%, т. е. на 0,5%. Промывка в четырехъярусном сгустителе на 25% снижает стоимость обработки по сравнению с непрерывной противоточной декантацией. Для установки сгустителя требуется на 75% меньше площади, а объема здания — на 50—60%; кроме того, установочная мощность моторов сокращается на 75%. Для районов с холодным климатом существенное значение имеет значительное уменьшение излучающей поверхности здания.

Этот опыт применения промывного сгустителя в гидрометаллургии должен быть в особенности принят во внимание советскими золотоизвлекательными предприятиями.

Дальнейшее усовершенствование процессов обезвоживания должно заключаться в применении центрифугирования к обезвоживанию пульпы. В лаборатории благородных металлов Минцветметзолото создана новая конструкция центрифуги, позволяющей производить непрерывную выгрузку обезвоженного кека с содержанием влаги для крупнозернистого песка — 7, для мелкого — 12—14 и для глинистого материала — около 20%.

### Интенсификация осаждения золота и серебра из растворов

Улучшение процессов осаждения металла из растворов после выщелачивания имеет весьма существенное значение в гидрометаллургическом процессе. До последнего времени процессы выщелачивания привлекают к себе большое внимание исследователей, между тем как осаждение из раствора имеет несколько не меньшее значение, чем само выщелачивание.

Успех полного осаждения зависит от качества применяемых осадителей. Контроль качества наиболее распространенного осадителя, каким является цинковая пыль, можно осуществить при помощи седиментометрического анализа в четыреххлористом углероде, который предотвращает слипание частиц и дает точные и сопоставимые результаты.

Действие осадителя дополнительно объяснено работами И. Н. Плаксына и А. И. Синельниковой по сравнению осаждающего действия цинковой пыли при взбалтывании с раствором и при просачивании последнего через слой пыли на поверхности фильтра. Эффективное осаждение достигается в момент весьма кратковременного просачивания раствора. Длительная агитация с цинковой пылью не дает той полноты осаждения, какая получается при просачивании через слой цинковой пыли.

Советские и иностранные исследователи проявляют большой интерес к применению методов непосредственного осаждения в связи с тем, что установки для вторичного обезвоживания пульп перед осаждением из растворов слишком громоздки, а фильтрация обходится очень дорого. Предложенными за последнее время способами в этом отношении являются метод осаждения древесным углем с последующей флотацией и метод непосредственного осаждения цинковой амальгамой.

Два основных типа схем для комбинированного процесса: цианирование — осаждение углем из цианистой пульпы и флотация были предложены проф. Чэпманом в докладе Американскому институту горных инженеров и металлургов.

Упрощенная схема состоит в одностадиальной флотации и применении к бедным рудам и старым хвостам (илам). Недостаток этого варианта заключается в сравнительно большом расходе древесного угля при более низком проценте извлечения (вследствие потери с флотационными хвостами части угля с высоким содержанием в нем золота).

Схема последовательной двустадийной флотации дает более высокий процент извлечения золота и может применяться для руд с более высоким содержанием, так как этим снижается расход угля, а следовательно, уменьшается потеря золота в хвостах флотации (которые во второй стадии значительно беднее, чем в первой). Повышение извлечения при введении второй стадии флотации по отношению к первой схеме составляет от 3,3 до 16,9%.

Расход древесного угля при более низком содержании золота составляет 1 кг/т; при повышении содержания до 15 г/т он возрастает в пределах 1,5—3,5 кг/т.

Для успеха процесса не следует применять пульпы высокого разжижения.

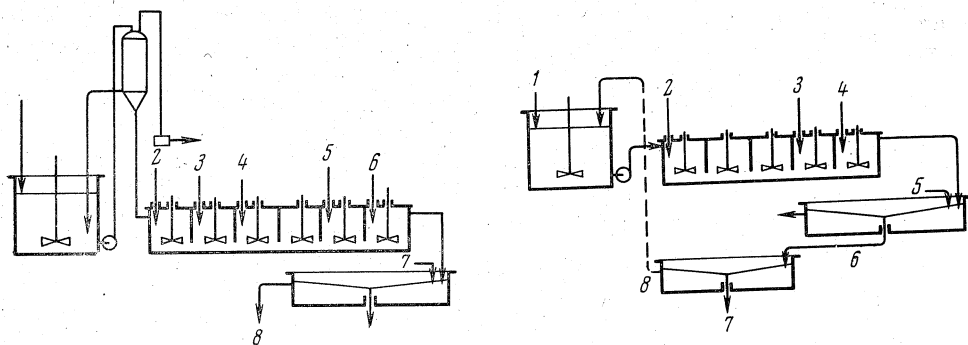


Рис. 3. Схема процесса цианирования золота — осаждение углем из цианистой пульпы — флотация, предложенного Милле, Крау и Хаун

1 — пульпа с цианистым раствором; 2 — азотнокислый свинец; 3 — щелочной гидросульфит; 4 — суспензия цинка; 5 — соль закисного железа; 6 — медный купорос; 7 — флотационные реагенты; 8 — хвосты

Рис. 4. Схема процесса цианирования серебра

1 — пульпа с цианистым раствором; 2 — свинцовая соль и цинковая пыль; 3 — соль закисного железа; 4 — медный купорос; 5 — флотационные реагенты; 6 — грубые концентраты; 7 — переочищенный концентрат; 8 — хвосты очистной флотации в агитатор для цианирования

Экономические условия осуществления процесса позволяют применять его при низкой концентрации цианида в растворе, так как потеря раствора с рабочей концентрацией цианида на 1 т руды составляет 1—3 м<sup>3</sup>, в то время как при обычном процессе (с обезвоживанием хвостов) теряется только 0,3—0,5 м<sup>3</sup> слабого раствора, весьма разбавленного в результате промывки. Кроме того, золото лучше осаждается на угле при низких концентрациях цианида. Вследствие этих особенностей метод применим к глинистым рудам, которые допускают низкие концентрации цианида в растворе в пределах от 0,003 до 0,01 %.

Надо заметить, что к извлечению серебра этот процесс неприменим.

Продолжительность флотации активированного угля приблизительно втрое меньше, чем сульфидных минералов. Содержание угля в концентрате находится в пределах 28—82 %.

Угольный концентрат может быть обработан: 1) плавкой на металлургическом заводе, 2) озолением, 3) брикетированием и плавкой и 4) обжигом с последующим цианированием.

Другой комбинированный процесс (Л. Д. Милле, Т. В. Крау и Д. С. Хаун) компании Меррилла состоит в осаждении золота из пульпы цинковой пылью с последующей флотацией осадка. Пульпа подготавливается к осаждению путем удаления кислорода посредством механической деаэрации или химическим способом (щелочным гидросульфитом). Затем вводится цинковая пыль совместно со свинцовой солью.

Во избежание последующего растворения осажденного металла свободный цианид связывается добавлением соли закисного железа, и цинковая пыль активируется медным купоросом.

После этого производится флотация осадка вместе с золотосодержащими сульфидными минералами с применением в качестве реагентов амидного ксантата калия, крезиловой кислоты и соснового масла. Схема процесса представлена на рис. 3. При цианировании серебра остается в пульпе мало кислорода, поэтому можно обойтись без обескислороживания пульпы. Этот вариант схемы показан на рис. 4.

Процесс, предложенный И. Н. Плаксиным (Авторское свидетельство, № 3195, 1939 г.), состоит в непосредственном осаждении золота из пульпы

действием цинковой амальгамы. В противоположность рассмотренному в этом процессе отпадают операции флотации и переработки осадка, так как непосредственно получается золото-цинковая амальгама, весьма легко поддающаяся переработке на лигатурное золото.

Для непосредственного осаждения золота цинковой амальгамой, как показывают наши работы 1939—1940 гг., необходима несколько более высокая концентрация раствора по щелочи (0,05%) и цианиду (0,08%). В отношении полноты осаждения достигнуты весьма высокие показатели при осаждении непосредственно из растворов и из пульп.

Процесс изучен в лаборатории в применении к цианированию руд нескольких месторождений.

При достаточной концентрации цианида и щелочи осаждение золота из пульпы полностью заканчивается в течение 2—3 ч. Если вести осаждение из пульпы при концентрации реагентов, соответствующей оптимальной концентрации при выщелачивании, то время осаждения удлиняется, что особенно сказывается в течение последнего периода осаждения.

В связи с процессами непосредственного осаждения из пульп возникает необходимость изучения условий регенерации цианида непосредственно из пульп после осаждения из них металла.

#### **СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА В ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ: ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СИНЕРОДИСТЫХ СОЛЕЙ ЦИНКА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА, ЕДКОГО НАТРА И ИЗВЕСТИ<sup>1</sup>**

Совместно с Н. А. СУВОРОВСКОЙ

Влияние состава жидкой фазы на скорость растворения золота в цианистом растворе определяется рядом факторов, среди которых весьма существенное значение имеют физико-химические свойства поверхности раздела твердой и жидкой фаз, зависящие от состава раствора.

#### **Влияние на скорость растворения золота комплексных синеродистых солей меди, цинка и железа**

В результате практических наблюдений констатируется влияние на скорость растворения золота присутствия в цианистом растворе щелочных синеродистых солей цинка, меди, железа, а также извести и едкого натра.

Так, Гамильтон [1] отмечал ухудшение растворяющей способности заводского раствора при последующем контакте с рудой вследствие увеличивающегося накопления в растворе вредных для процесса веществ. Джулиан и Сمارт [2] считают, что примеси оказывают наибольшее влияние на скорость растворения серебра.

Ливер и Вульф [3] исследовали влияние цинка и меди на скорость растворения золота. Однако на основании их работы нельзя сделать определенных выводов об изменении скорости растворения золота в зависимости от накопления в цианистом растворе упомянутых металлов.

В приложениях к вопросу о цианировании золотых руд данный вопрос рассмотрен в работе Плаксина и Суворовской [4].

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, сектор физ.-хим. анализа, 10, 187—209, 1938.

Ввиду отсутствия систематического изучения указанных вопросов с точки зрения влияния состава жидкой фазы на скорость растворения в данной работе изучена скорость растворения в цианистом растворе, содержащем синеродистые соли меди, цинка и железа, известь и едкий натр в различных концентрациях. Для проведения этих наблюдений из чистого листового золота или сплава его с другими металлами вырезывали пластины одинакового размера, которые укрепляли на стеклянном крючке в колбе с цианистым раствором исследуемого состава. Колбу помещали в термостат, в котором поддерживалась температура 25°. Опыты в присутствии щелочной синеродистой соли цинка дали следующие результаты (табл. 1):

ТАБЛИЦА 1

Влияние KCN и цинка на скорость растворения золота

№ опыта	Концентрация KCN, %	Концентрация Zn, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	0,322	0,054	0,26
2	0,322	0,111	0,21
3	0,322	0,206	0,16
4	0,322	0,311	0,14
5	0,322	0,510	0,10

На основании опытов, приведенных в табл. 1, можно отметить прямую зависимость между падением скорости растворения золота и ростом концентрации цинка в растворе. В этих опытах цинк вводится в цианистый раствор в виде нестойкого комплексного цианистого соединения. Разложение его может происходить по реакции.



Изменение таких факторов, как щелочность раствора или разбавление его, может вызвать разложение комплексной соли цинка, связанное с изменением концентрации ионов  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{--}$  и  $\text{Zn}(\text{CN})_3^-$  и выделением свободного цианида. Этим объясняется растворяющее действие данного комплекса в отношении золота, что подтверждено исследованиями Шервуда и Нугеля [5, 6]. Медь для изучения ее влияния на скорость растворения золота вводили в цианистый раствор в виде кристаллического комплексного соединения  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$ , получавшегося путем растворения цианистой меди в цианистом калии и последующей концентрации данного раствора (до начала кристаллизации).

Ввиду хорошей растворимости в обычных растворителях полученного таким методом комплексного соединения меди перекристаллизация его была затруднена, и некоторое количество свободного цианида вводилось вместе с комплексной солью меди.

Чтобы избежать действия избытка цианида, большая часть опытов по установлению зависимости между скоростью растворения золота и содержанием меди в цианистом растворе проводилась при высоких концентрациях последнего, порядка 0,2—0,3%, имея в виду в данном случае выводы работ Маклорена о зависимости между концентрацией раствора и скоростью растворения чистого золота и Плаксина и Шибаява — по сплавам. Согласно наблюдениям указанных авторов, скорость растворения пластинок золота, неподвижных по отношению к цианистому раствору, увеличивается вместе с ростом концентрации цианида до известного предела (0,2—0,25%); дальнейшие повышения концентрации раствора не увеличивают скорости растворения.

ТАБЛИЦА 2

Влияние KCN и меди на скорость растворения золота

№ опыта	Концентрация KCN, %	Концентрация Cu, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	0,3440	0,05	0,99
2	0,3590	0,108	0,81
3	0,3886	0,216	0,76
4	0,4132	0,430	0,72
5	0,5165	0,525	0,33
6	0,1820	0,0480	0,89
7	0,1967	0,1030	0,78
8	0,2007	0,1785	0,79
9	0,2003	0,3670	0,74
10	0,2164	0,4470	0,70

Цифры, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о весьма закономерном снижении скорости растворения золота с увеличением концентрации меди.

При растворении сплава, содержащего 15,01% меди и 84,99% золота, в растворе, где присутствует медь, получены следующие результаты (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Влияние цианида и меди на скорость растворения золота

№ опыта	Концентрация Cu, %	Концентрация цианида, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	0,059	0,2335	0,75
2	0,1152	0,2356	0,71
3	0,3527	0,2780	0,65
4	0,6830	0,2336	0,56

Со сплавами золота и серебра, содержащими 88,12% золота, были поставлены опыты по изучению скорости растворения золота в растворе, содержащем цинк (около 0,1%) и щелочь в различных концентрациях. Результаты приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Влияние щелочи и цинка на скорость растворения золота

№ опыта	Концентрация щелочи, %	Концентрация Zn, %	Концентрация цианида, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	—	—	0,2952	0,71
2	0,01685	0,1350	0,2950	0,65
3	0,04774	0,1040	0,3001	0,44
4	0,1033	0,1063	0,3001	0,61
5	0,2977	0,1107	0,2903	0,59
6	0,5220	0,1063	0,2356	0,44
7	0,8060	0,1063	0,3078	0,55
8	0,9660	0,1000	0,3001	0,44

Влияние щелочи, вводимой в виде едкого натра, на скорость растворения золота было изучено на тех же сплавах. Полученные результаты приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Влияние щелочи на скорость растворения золота

№ опыта	Концентрация щелочи, %	Концентрация цианида, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	Нет	0,3047	0,24
2	0,0107	0,3114	0,18
3	0,0512	0,3047	0,17
4	0,1068	0,3047	0,16
5	0,3034	0,3114	0,16
6	0,4910	0,3114	0,13
7	0,8000	0,3180	0,11

Из табл. 5 видно, что с увеличением концентрации щелочи в растворе скорость растворения золота уменьшается.

В табл. 6 приведены результаты аналогичных опытов растворения в присутствии цинка, взятого в концентрации 0,3%, и в присутствии различных количеств щелочи.

ТАБЛИЦА 6

Влияние щелочи на растворение золота в присутствии в растворе 0,3% цинка

№ опыта	Концентрация NaOH, %	Концентрация Zn, %	Концентрация цианида, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	0,0140	0,3560	0,3000	1,05
2	0,0578	0,3110	0,2950	1,09
3	0,3250	0,3040	0,2960	1,37
4	0,5230	0,3330	0,3000	1,11
5	0,7830	0,3124	0,3000	0,93
6	0,9600	0,3140	0,3000	1,12
7	—	0,2930	0,2950	0,72

Опыты по определению растворения золота в растворе KCN, содержащем одновременно цинк и щелочь, продолжались в течение 6 ч при 25° (табл. 7).

Принимая во внимание, что щелочная синеродистая соль цинка способна растворять золото и может разлагаться под влиянием щелочи с выделением свободного цианида, можно считать, что некоторые колебания в скорости растворения золота зависят от этих свойств соединений цинка.

Первые три опыта табл. 7 дают представление о разложении щелочью синеродистой соли цинка, с чем связано повышение скорости растворения золота; в последних четырех наблюдается понижение скорости растворения золота в результате возрастания концентрации щелочи и действия цинка.

ТАБЛИЦА 7

Влияние совместного присутствия цинка (0,1%) и NaOH на скорость растворения золота

№ опыта	Концентрация NaOH, %	Концентрация Zn, %	Концентрация цианида, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	Нет	0,1031	0,291	0,19
2	0,1	0,1025	0,291	0,16
3	0,048	0,1003	0,292	0,19
4	0,095	0,0983	0,293	0,20
5	0,269	0,0913	0,293	0,18
6	0,479	0,0983	0,296	0,14
7	0,764	0,0957	0,278	0,09
8	0,914	0,0941	0,265	0,13

Для изучения скорости растворения золота в присутствии железа последнее вводили в раствор в виде химически чистой железистосинеродистой соли (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Влияние железа на скорость растворения золота

№ опыта	Концентрация NaCN, %	Концентрация Fe, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	0,1490	Нет	0,74
2	0,1426	0,2165	0,46
3	0,1524	0,3441	0,55
4	0,1475	0,4774	0,65
5	0,1415	1,05	0,49

Присутствие железа в растворе, как мы видим из опытов, приведенных в табл. 8, создает некоторое понижение скорости растворения золота, то же удастся констатировать и в случае опытов со сплавом золота и серебра с содержанием 88,12% золота (табл. 9).

ТАБЛИЦА 9

Влияние железа на скорость растворения золота из сплава (88,12% Au)

№ опыта	Концентрация NaCN, %	Концентрация Fe, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	0,2378	—	0,72
2	0,3063	0,052	0,67
3	0,3355	0,180	0,80
4	0,3063	0,52	0,58
5	0,2991	0,79	0,48

В качестве причин, вызывающих понижение скорости растворения золота в присутствии щелочных синеродистых солей меди, цинка и железа, можно предположить: 1) возникновение на поверхности золота в

результате взаимодействия с цианистым раствором, содержащим различные соли, пленок, изолирующих золото от соприкосновения с цианистым раствором и препятствующих растворению его; 2) изменение потенциала на поверхности раздела твердой и жидкой фаз.

Для выяснения изменений, которые происходят на поверхности золота и его сплавов при действии цианистых растворов, содержащих щелочные синеродистые соли меди, цинка и железа, проведены следующие наблюдения над поверхностью растворяющихся пластин: золотую пластину подвергали действию чистого цианистого раствора, после чего часть ее закрывали, а другую часть подвергали действию цианистого раствора, содержащего примеси. Во втором случае часть пластины после исследования и промывки спиртом и эфиром закрывали, а другую подвергали взаимодействию с цианистым раствором, после чего изолировали, а первую часть приводили в контакт с цианистым раствором, содержащим те или иные соли.

В результате этих наблюдений выяснилось, что при действии растворов, содержащих медь (рис. 1), цинк (рис. 2) и железо (рис. 3) на поверхности образуется темная пленка, отделенная резкой границей от светлой части шлифа, подвергнувшегося действию чистого цианистого раствора.

На рис. 1, а показана микрофотография пластины, часть которой подверглась действию цианистого раствора, содержащего комплексное соединение меди, с концентрацией последней, равной 0,3%; на рис. 1, б, в — при концентрации меди 0,05 и на рис. 1, г — при концентрации 0,03%.

На рис. 2, а, б даны микрофотографии таких же пластин, частично подвергшихся действию раствора цианистого калия, содержащего цинкосинеродистую соль.

На рис. 3 приведена микрофотография пластины после обработки цианистым раствором, содержащим железистосинеродистую соль.

Таким образом, исследование пластин показало образование пленок на золоте даже в случае низких концентраций (0,03 и 0,05%) меди, цинка и железа. Возможность образования пленок при растворении золота в растворе  $K_2Zn(CN)_4$  указана в 1897 г. Шервудом [5], причем он предполагал, что происходит выделение  $Zn(CN)_2$ .

Качественный анализ пленок, образующихся на поверхности пластин, показывает, что в состав их входит медь в том случае, если в растворе находится ее синеродистая комплексная цианистая соль; цинк и железо — в случае присутствия соответствующей комплексной соли одного из этих металлов.

Такого рода пленки должны в некоторой степени затруднять растворение золота и вызывать понижение скорости, установленное нашими опытами.

В работе Н. А. Изгарышева и Н. А. Суворовской [7] приведены многочисленные измерения потенциалов золота в цианистых растворах, содержащих комплексные цианистые соединения меди, цинка и железа, а также щелочь. В результате этих измерений экспериментаторами установлено, что потенциал золота весьма нестойко вследствие возникающих явлений активирования и пассивирования. В пленках, образующихся на поверхности золота в присутствии цианистых растворов рассмотренных комплексных солей, потенциал золота непрерывно изменяется с ростом их концентрации, делаясь более положительным.

## Влияние на скорость растворения гидратов окисей натрия и кальция

Влияние щелочи на скорость растворения золота в цианистом растворе неоднократно констатировалось исследователями цианистого процесса.

Проф. Пазухин занимался исследованием влияния извести на скорость растворения золота. Он констатировал, что при некоторых условиях растворение золота замедляется. Джон и Бейерз [8] в 1932 г. изучали изменение потенциала золота в цианистом растворе, содержащем известь, стремясь связать изменение этой величины с изменением скорости растворения золота в присутствии извести. В 1933—1934 гг. Барский, Сваинсон и Хедлей [9] исследовали влияние щелочи на скорость растворения золота.

Однако количественная характеристика этого явления далеко не полна и не имеет достаточно ясного объяснения. Ввиду этого была изучена зависимость скорости растворения золота, серебра и сплавов этих металлов в цианистом растворе от концентрации едкого натра (табл. 10, 11, 14) и извести (табл. 12, 13).

Результаты опытов, приведенные в табл. 10—13, указывают на зависимость скорости растворения золота от концентрации щелочи.

Скорость растворения этих металлов понижается при увеличении концентрации щелочи в растворе.

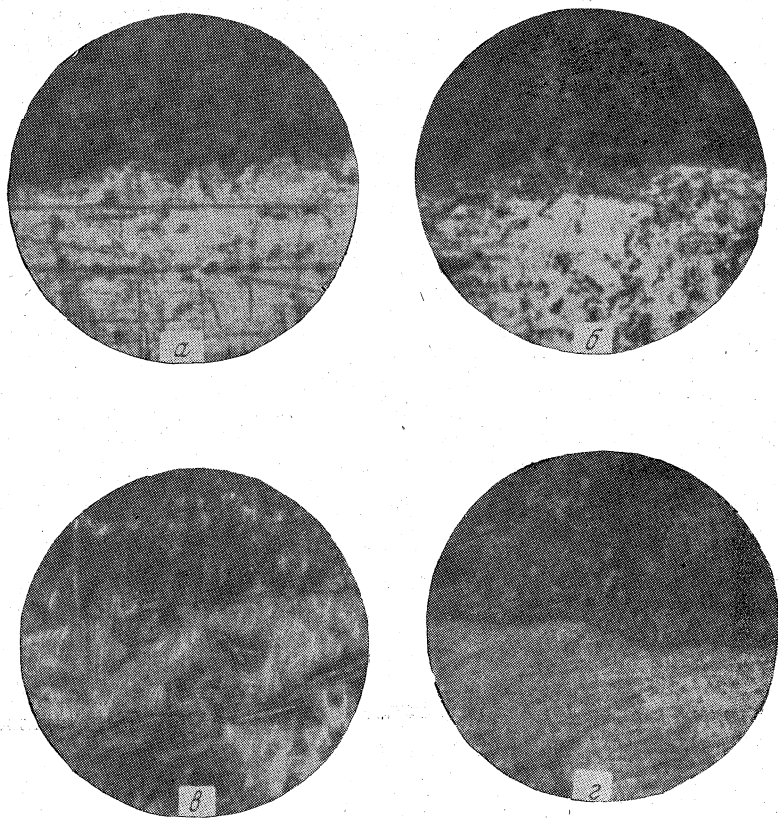


Рис. 1. Микрофотографии пластины золота после обработки раствором  $\text{NaCN}$ , содержащим медь

Содержание меди, %: а — 0,3; б, в — 0,05; г — 0,03

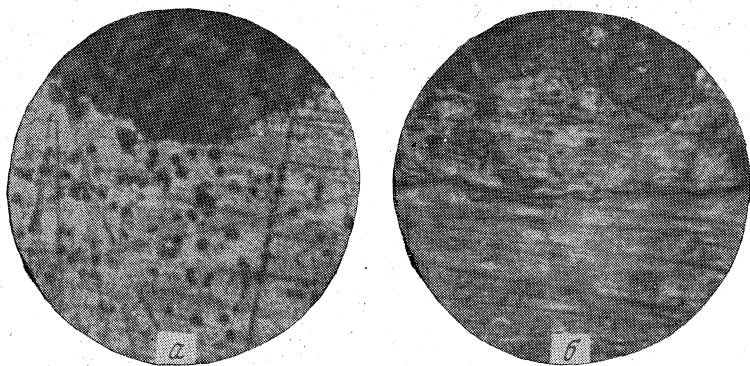


Рис. 2. Микрофотографии пластины золота после обработки NaCN с содержанием цинка 0,3% (а) и 0,05% (б)



Рис. 3. Микрофотография пластины золота после обработки NaCN с концентрацией 0,03% Fe

Определения потенциала золота [7] в цианистом растворе, содержащем едкий натр, показали, что щелочность оказывает некоторое влияние на его величину.

Самым вероятным объяснением падения скорости растворения золота с ростом концентрации щелочи в растворе является предположение, что в этом случае, как и в случае присутствия в растворе комплексных солей цинка, меди и железа, на частичках металла осаждается тонкая пленка, возникающая в результате взаимодействия гидрата окиси натрия или кальция с поверхностью растворяющегося металла. Рис. 4, а наглядно это подтверждает.

Менее явственно видна на поверхности золота пленка, образующаяся в результате присутствия извести (рис. 4, б) в цианистом растворе.

Однако, сравнивая фотографию поверхности, полученную в этом случае, с фотографией поверхности золотой пластины, обработанной чистым раствором цианистого натрия, можно констатировать затемнение полированной поверхности.

Все описанные выше опыты относятся к растворению золотых пластин, неподвижных по отношению к цианистому раствору, но и в случае движения пластин возможно отметить падение скорости растворения золота (табл. 15—18).

ТАБЛИЦА 10

Изменение скорости растворения золота в присутствии различных количеств едкого натра

№ опыта	Концентрация NaOH до опыта, %	Концентрация NaOH после опыта, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	Нет	—	1,195
2	0,0661	0,061	0,952
3	0,13	0,130	1,017
4	0,20	0,163	0,877
5	0,26	0,219	0,9312
6	0,33	0,292	0,4053
1	Нет	Не определялась	1,145
2	0,13	То же	0,850
3	0,26	» »	0,463
4	0,33	» »	0,3652

ТАБЛИЦА 11

Влияние едкого натра на скорость растворения золота и серебра при обработке сплавов этих металлов

№ опыта	Навеска введенного NaOH, %	Концентрация NaOH в растворе после опыта, %	Количество (мг/см <sup>2</sup> ) растворившегося металла	
			золото	серебро
1	Нет	—	1,223	1,17
2	0,05	0,034	0,8005	0,3781
3	0,10	0,0653	0,9539	0,3255
4	0,20	0,1431	0,9539	0,2727
5	0,30	0,2244	0,9062	0,2023

ТАБЛИЦА 12

Влияние извести на скорость растворения золота

№ опыта	Количество введенной извести, %	Концентрация извести в растворе после опыта, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	Нет	—	1,87
2	0,06	0,042	1,60
3	0,13	0,13	1,60
4	0,20	—	1,45
5	0,26	—	1,03
1	Нет	—	1,72
2	0,066	0,011	1,07
3	0,133	0,031	1,03
4	0,200	0,053	0,99

ТАБЛИЦА 13

Влияние извести на скорость растворения золота и серебра при обработке сплавов этих металлов

№ опыта	Количество введенной извести, %	Концентрация извести в растворе после опыта, %	Количество (мг/см <sup>2</sup> ) растворившегося металла	
			золото	серебро
1	Нет	—	1,228	1,17
2	0,05	0,03	0,9150	0,3387
3	0,10	0,067	0,8357	0,2923
4	0,20	0,075	0,8462	0,3079
5	0,30	0,1381	0,2771	0,1627

ТАБЛИЦА 14

Влияние едкого натра на скорость растворения серебра

№ опыта	Количество NaOH, введенного в раствор, %	Концентрация NaOH в растворе после опыта, %	Количество растворившегося серебра, мг/см <sup>2</sup>
1	0,05	0,0309	0,4339
2	0,1	0,05611	0,2405
3	0,3	0,3657	0,1613

ТАБЛИЦА 15

Влияние извести на скорость растворения золота при движении; длительность растворения 6 ч

№ опыта	Количество введенной в раствор извести, %	Концентрация извести после опыта, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
1	Нет	Не определялась	22,26
2	0,1		20,00
3	0,15		29,21
4	0,30		15,55
5	0,40		9,00
1	0,05	0,02709	23,24
2	0,3	0,1015	20,99
3	0,5	0,1029	32,05
4	1,0	0,1124	5,36

ТАБЛИЦА 16

Влияние едкого натра на скорость растворения золота при движении

№ опыта	Количество введенного NaOH, %	Концентрация NaOH в растворе после опыта, %	Количество растворившегося золота, мг/см <sup>2</sup>
---------	-------------------------------	---	---

Длительность растворения 3 ч

1	0,05	—	8,98
2	0,1	0,035	5,86
3	0,5	—	4,75
4	1,0	1,2	5,84

Длительность растворения 6 ч

1	0,1	0,0657	15,69
2	0,5	0,356	14,40
3	0,75	0,619	25,27
4	1,0	0,9055	16,43

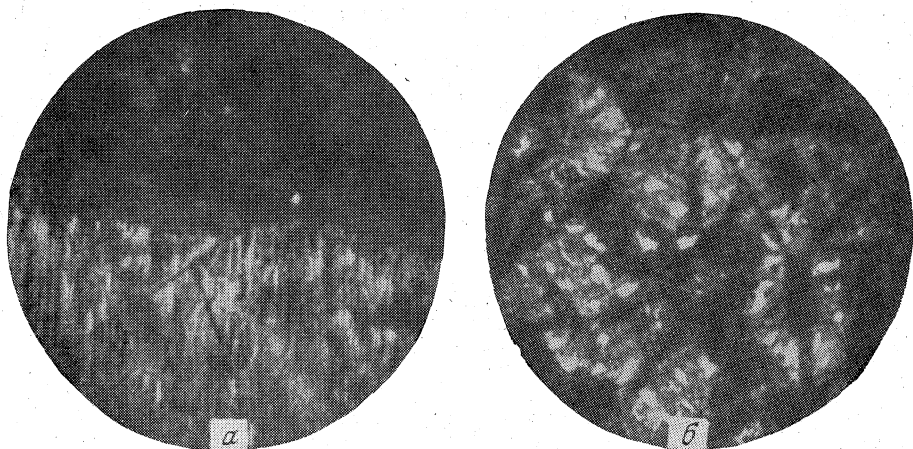


Рис. 4. Микрофотография пластины золота, одна часть которой обработана чистым цианистым раствором, а другая — цианистым раствором, содержащим едкий натр (а) или известь (б)

Сравнивая опыты, проведенные при движении, с опытами, проведенными с неподвижными пластинками, можно констатировать, что падение скорости растворения золота при движении не отличается законо-

ТАБЛИЦА 17

Влияние извести на скорость растворения золота и серебра при движении сплавов этих металлов; длительность растворения 3 ч

№ опыта	Количество введенной извести, %	Концентрация извести после опыта, %	Количество (мг/см <sup>2</sup> ) растворившегося металла	
			золото	серебро
1	0,05	0,02979	8,32	1,91
2	0,10	0,0677	7,35	1,40
3	0,30	0,1400	2,77	0,59

ТАБЛИЦА 18

Влияние едкого натра на скорость растворения золота и серебра из сплавов этих металлов при движении

№ опыта	Количество NaOH, введенного в раствор, %	Концентрация NaOH в растворе после опыта, %	Количество (мг/см <sup>2</sup> ) растворившегося металла	
			золото	серебро
1	Нет	—	7,63	1,425
2	0,0735	0,0503	7,10	1,425
3	0,1509	0,1199	3,47	0,725
4	0,2517	0,2039	3,69	0,866

мерностью, имеются большие колебания скорости растворения золота, что объясняется установленным фактом образования на золоте пленок. Трение, возникающее при движении, вызывает частичное нарушение целостности пленки, вещества, адсорбированного на поверхности золота.

## Выводы

1. Изучен ряд случаев зависимости скорости растворения металла и сплава от состава жидкой фазы. При этом установлено, что щелочные синеродистые соли меди, цинка и железа, а также гидраты окиси натрия и кальция понижают скорость растворения золота и его сплава с серебром в цианистом растворе.

2. Наиболее активно в этом направлении действуют щелочные синеродистые соли меди и цинка. При увеличении концентрации меди в растворе происходит непрерывное падение скорости растворения золота. Точно так же и в присутствии цинка в растворе происходит понижение скорости растворения, возрастающее с повышением концентрации щелочной синеродистой соли цинка. В присутствии цинка, при увеличении концентрации едкого натра до 0,1%, скорость растворения золота увеличивается за счет разложения цинковосинеродистой комплексной соли и образования свободного цианида. При дальнейшем увеличении концентрации щелочи влияние последней становится преобладающим и скорость растворения золота понижается.

3. Присутствие в цианистом растворе железа создает тенденцию к понижению скорости растворения.

4. Понижение скорости растворения в присутствии меди, цинка, железа и щелочи происходит вследствие образования пленок на поверхности золота, соприкасающейся с цианистым раствором, содержащим медь, цинк, железо, окись кальция и едкий натр. Образование пленок доказано фотографическим путем и качественным анализом.

5. Наиболее плотная пленка образуется на поверхности золота при взаимодействии с комплексной цианистой солью меди и наименее плотная в случае взаимодействия с железистосинеродистой солью. Это объясняется меньшей стойкостью медной соли, переходящей в комплексные соединения с меньшим содержанием цианида, способные разлагаться с выделением цианистой меди.

6. Несомненно также изменение потенциала золота, находящегося в зависимости от состава цианистого раствора.

7. Сравнение влияния едкого натра и извести на скорость растворения золота дает возможность констатировать более постоянное и закономерное действие в случае присутствия гидрата окиси натрия.

8. Наиболее стойкие пленки образуются на поверхности металла в случае присутствия в растворе гидрата окиси натрия. Менее устойчивые пленки получаются при растворении золота в присутствии извести.

9. Исследование скорости растворения золота и серебра в цианистых растворах различного состава представляет практическое значение для явлений, происходящих при цианистом процессе извлечения золота из руд.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hamilton. Manual of cyanidation. N. Y., 8 (1920).
2. H. F. Julian, E. Smart. Cyaniding gold and silver ores. London, 1913 (1921).
3. E. S. Leaver, J. A. Woolf. Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg Engrs, 85, 453 (1929).
4. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская.— Сов. золотопром., 3—4, 52 (1935).
5. W. J. Sharwood. Engng and Mining J., 64, 396 (1897).
6. K. Nügel. Metallurgie, 5, 611 (1908).
7. Н. А. Изгарышев, Н. А. Суворовская. Сб. научно-исслед. работ по металлургии золота, М., ОНТИ, 21 (1936).
8. W. E. John, E. Beyers.— J. Chem. Metallurg and Mining Soc. S. Africa, 33, 27 (1932).
9. G. Barsky, S. J. Swainson, N. Hedley. Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg Engrs, 112, 660 (1935).

## Задачи интенсификации гидрометаллургических процессов

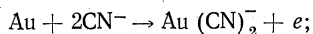
Одной из весьма актуальных задач металлургии является переход к процессам, которые протекают при температуре окружающей нас среды (или близкой к ней) и повышают процент извлечения металла за счет сокращения числа стадий передела. Гидрометаллургические процессы, основанные на извлечении металлов из руд (или концентратов) водными растворами реагентов, отвечают двум поставленным выше условиям. Отрицательным фактором, влияющим на широкое распространение таких процессов (особенно в странах с холодным климатом), является их значительная длительность, вследствие чего требуются громоздкое оборудование и большие заводские здания. Возможность интенсификации этих процессов доказана рядом исследований и работами, выполненными на предприятиях.

Одно из направлений интенсификации гидрометаллургического извлечения золота и серебра цианированием — повышение содержания кислорода в растворах.

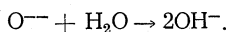
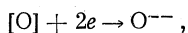
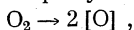
## Физико-химические основы теории процессов растворения в присутствии кислорода

Изучение условий растворения золота, серебра и их сплавов, проведенное советскими [1—3] и иностранными [4—6] исследователями, выяснило не только превалирующее значение диффузионных явлений в цианистых растворах, но также и влияние состава сплава на кинетику процесса. Как известно, растворение золота, серебра и их сплавов происходит, если в растворе присутствуют щелочной цианид и кислород. При переходе ионов металла в раствор в самом металле накапливаются электроны. Чтобы избежать поляризации, должен идти процесс, основанный на ассимиляции электронов в количестве, эквивалентном выделяющемуся при переходе в раствор атомов металла в ионной форме. Таким процессом в случае растворения в цианистых щелочных растворах является восстановление кислорода с образованием гидроксила. Этот процесс растворения золота (или серебра) и его сплавов с сопутствующим восстановлением кислорода может быть представлен [7] так:

1) на анодных участках поверхности золота происходит образование комплексного иона и освобождение электрона



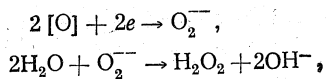
2) на катодных участках в результате освобождения избыточных электронов на аноде происходит восстановление кислорода, растворенного в воде (т. е. образуется кислородный электрод)



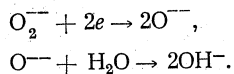
Восстановление кислорода может идти также в следующие две стадии с образованием (в качестве промежуточного продукта реакции) аниона перекиси водорода<sup>2</sup>:

<sup>1</sup> Бюлл. «Кислород», 3. Главкислород, 17—32, 1945.

<sup>2</sup> Сравнение констант равновесия [8] соответствующих реакций показывает, что термодинамически возможно как непосредственное восстановление кислорода, так и образование промежуточного



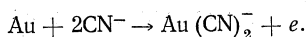
В дальнейшем происходит восстановление этого промежуточного продукта с образованием гидроксильных ионов



Из перечисленных реакций более медленной является восстановление кислорода, которое значительно быстрее происходит в присутствии серебра или хотя бы его примеси к золоту, чем на поверхности чистого золота.

Это интересное явление, имеющее большое практическое значение, можно объяснить следующим образом. В ряде стадий процесса восстановления кислорода медленнее других происходит диссоциация молекулы  $\text{O}_2$  с образованием атомарного кислорода. Данный процесс значительно ускоряется серебром вследствие адсорбции кислорода, в результате чего на поверхности серебра и сплава золота с серебром [1] образуется оксидная пленка  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Несомненно, что не только химическое взаимодействие с серебром, но и адсорбция кислорода на его поверхности (как первая стадия химической реакции) приводит к диссоциации молекулы кислорода:  $[\text{O}]_2 \rightarrow 2[\text{O}]$ , что значительно ускоряет дальнейший процесс, заканчивающийся образованием иона гидроксила. В зависимости от условий растворения лимитирующим фактором кинетики процесса может быть или скорость диффузии молекулы кислорода, или скорость восстановления кислорода на поверхности металла.

Основной причиной растворения золота следует считать образование комплексного иона  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  (или в случае серебра  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ). Указанное свойство золота и серебра соответствует высоким значениям свободной энергии образования их комплексных ионов при растворении в цианистых растворах. Свободная энергия образования  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  равна 66 382, а для  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  равна 69 063 кал. Комплексный ион образуется вследствие диффузии ионов цианида к поверхности металла. Они вытесняют молекулы воды из поверхностного слоя и реагируют с металлом, образуя при этом комплексный анион золота, переходящий в раствор

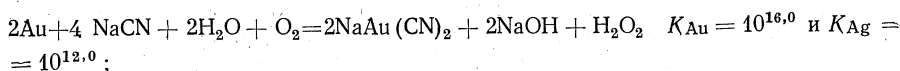


Таким образом, вследствие удаления ионов золота из двойного слоя происходит освобождение валентных электронов, и золото, отдавая электроны, создающие гальванический ток в микроэlemente, становится анодом. На катодных участках происходит восстановление кислорода, при котором в некоторых количествах образуется перекись водорода.

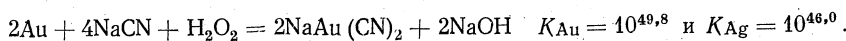
Кислород в этом процессе может быть заменен другими окислителями, например: перекисью натрия, перекисью бария, озоном и даже таким веществом, как бромистый циан.

продукта — перекиси водорода. В первом случае для растворения золота  $K_{\text{Au}} = 10^{66,0}$  и для растворения серебра  $K_{\text{Ag}} = 10^{68,1}$ . В случае образования перекиси водорода:

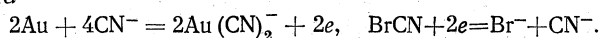
для реакции первой стадии



для реакции второй стадии



Значение кислорода в процессе растворения становится особенно четким при рассмотрении реакции растворения в присутствии бромистого циана



Отсюда видно, что кислород, так же, как и любое заменяющее его вещество в данной реакции, необходим для израсходования избыточных электронов, которые накапливаются в результате перехода в раствор ионов металла.

Вещества, заменяющие кислород, могут оказаться полезными в различных частных случаях цианистого процесса. Однако основной и наиболее распространенный вид окислителя — кислород, которым пока пользуются в естественной смеси с азотом, а не в чистом виде.

Поверхность растворяющегося металла или его сплава окружена слоем раствора с пониженной концентрацией веществ, расходуемых на растворение. Понижение концентрации одного из этих веществ ниже эквивалентного значения (по отношению к другому) замедляет процесс растворения. Отсутствие кислорода в растворе совершенно прекращает растворение металла, несмотря на наличие достаточной концентрации цианида.

Диффузия кислорода в направлении к растворяющемуся металлу связана прежде всего с диффузией из газовой фазы в жидкость. На границе раздела газа и жидкости имеются два пограничных слоя — газовый и жидкий, которые оказывают сопротивление переходу газа в раствор. В первом слое диффузия происходит в зависимости от разности концентраций газа по обе стороны слоя. При диффузии через жидкий пограничный слой определяющей причиной является разность концентраций газа на поверхности и во всей массе жидкости вне пределов пограничного слоя. Скорость перехода газа из газовой фазы в жидкую, представляющая собой первую стадию растворения газа в жидкости, целиком зависит от сопротивления пленки пограничного слоя и от скорости диффузии<sup>1</sup>.

В случае растворения кислорода, представляющего собой трудно-растворимый газ, сопротивление определяется жидким пограничным слоем. Следовательно, основным фактором, определяющим повышение концентрации кислорода в растворе, является повышение его парциального давления.

При растворении кислорода в воде или в слабом растворе цианистой соли движущая сила, вызывающая диффузию через газовый пограничный слой, пропорциональна разности концентрации газовой фазы и концентрации на поверхности раздела

$$R'_d = K_r(P_r - P_{ж}),$$

где  $K_r$  — коэффициент диффузии через пленку газа;  $P_r$  — концентрация газа в газовой фазе, или парциальное давление, ат;  $P_{ж}$  — концентрация кислорода в пограничном слое газа, или парциальное давление, ат.

В соответствии с вышеуказанным сила, вызывающая диффузию через жидкий слой, представляет

$$R''_d = K_{ж}(C_r - C_{ж}),$$

где  $K_{ж}$  — коэффициент диффузии через жидкую пограничную пленку;  $C_r$  — концентрация растворенного кислорода ( $\text{г/см}^3$ ) в пограничном слое жидкости;  $C_{ж}$  — то же, внутри жидкой фазы.

Когда движущие силы диффузии в газовом и жидком пограничном слоях равны, то  $R'_d = R''_d$ , или  $K_r(P_r - P_{ж}) = K_{ж}(C_r - C_{ж})$ .

<sup>1</sup> В случае перемещения кислорода в пограничном слое на поверхности раздела двух фаз (газ — раствор) конвекционные токи в значительной степени отсутствуют, и перемещение кислорода происходит очень медленно за счет диффузии.

Рассмотрим условия равновесия для случая, когда кислород из воздуха поглощается водой при 18° и при общем давлении в 1 ат. При насыщении воды кислородом в атмосфере чистого кислорода концентрация последнего в растворе равна 0,0000457 г/см³. Очевидно, концентрация кислорода в поверхностном слое может находиться в пределах от 0,0000457 до 0.

В случае общего давления воздуха, равного 1 ат, парциальное давление кислорода  $P_{\text{г}}$ , будет равно 0,2096 ат. Принимая условно  $K_{\text{г}} = K_{\text{ж}}$ , получаем

$$P_{\text{ж}} = 0,2096 - (C_{\text{г}} - C_{\text{ж}}).$$

Ввиду того что наибольшее значение  $(C_{\text{г}} - C_{\text{ж}})$  достигает 0,0000457, можно принять величину  $P_{\text{г}}$  почти равной  $P_{\text{ж}}$ . Следовательно, концентрация газа на поверхности раздела весьма близка к концентрации кислорода во всей массе воздуха. Таким образом, решающим фактором, определяющим концентрацию кислорода в растворе, является давление, т. е. в соответствии с законом Генри,  $C_{\text{ж}} = kP$ , концентрация кислорода в растворе пропорциональна парциальному давлению в окружающей атмосфере¹. Дальнейшее перемещение кислорода, растворившегося в поверхностном слое жидкости, происходит за счет конвекционных токов настолько интенсивно, что практически можно считать концентрацию его однородной во всех частях раствора.

Вторым условием, определяющим кинетику растворения, является диффузия через пограничный слой раствора на границе раздела металл — раствор. Вокруг поверхности растворяющегося металла находится прилегающий к ней слой раствора (толщиной 20—50 мк) с пониженной концентрацией веществ, расходуемых на растворение. Толщина этой пленки раствора изменяется в зависимости от относительной скорости движения металла и раствора. По закону Фика, на скорость диффузии в гетерогенной системе влияет толщина диффузионного слоя  $\delta$ , концентрация реагента в общей массе раствора  $S$ , интенсивность реакции на поверхности раздела, определяющая падение концентрации внутри пленки  $S - C$ , поверхность соприкосновения металла с раствором  $F$  и коэффициент диффузии  $D$ , зависящий от температуры.

Определить соотношение этих величин можно следующим выражением скорости диффузии:

$$\frac{dx}{dt} = DF \cdot \frac{S - C}{\delta}.$$

По уравнению Смолуховского — Эйнштейна, коэффициент диффузии

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где  $T$  — абсолютная температура;  $\eta$  — вязкость растворителя;  $r$  — радиус частицы диффундирующего вещества;  $R$  — газовая постоянная;  $N$  — число Авогадро.

Весьма характерная зависимость [1] интенсивности растворения металлического вещества от скорости перемешивания раствора (рис. 1) наглядно демонстрирует, с одной стороны, диффузионный характер реакции растворения, а с другой — влияние состава растворяющегося металлического вещества на скорость растворения. Перемешивая раствор (в течение 1 ч), можно видеть, что при возрастании числа оборотов мешалки максимальная скорость растворения: для чистого золота — при 200 об/мин, для сплава с 10% меди — при 300 и для сплава с 10% сереб-

¹ При значительном повышении давления наблюдается небольшое отступление от строгой пропорциональности.

ра — 600 об/мин. Дальнейшее увеличение числа оборотов мешалки (без соответствующего повышения концентрации цианида) вызывает уменьшение скорости растворения золота, так как большой избыток кислорода пассивирует поверхность металла.

Другой характерной особенностью растворения золота, серебра и сплавов является влияние температуры. Для скорости гетерогенных реакций, регулируемых процессами диффузии, температурный коэффи-

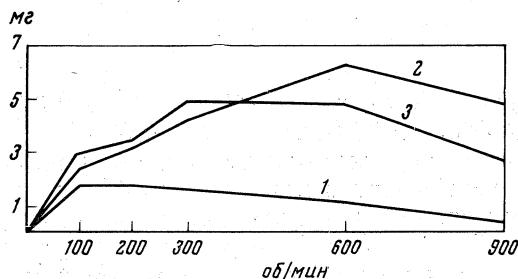


Рис. 1. Растворение в 0,25%-ном растворе KCN пластин чистого золота (1) сплава 90% Au+10% Ag (2) и сплава 90% Au+10% Cu (3) при агитации с различной скоростью вращения мешалки

циент меньше или равняется 1,5; изменение термического коэффициента растворения золота и серебра в зависимости от концентрации цианида в растворе показано в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Температурные коэффициенты растворения золота и серебра в цианистых растворах [5]

Концентрация KCN, %	$\frac{V_T + (V_{T+10^\circ} - V_T)}{V_T}$		Концентрация KCN, %	$\frac{V_T + (V_{T+10^\circ} - V_T)}{V_T}$	
	золото	серебро		золото	серебро
0,01	3,00	1,24	0,10	1,32	1,10
0,02	13,63	1,06	0,15	1,33	1,03
0,05	7,97	1,07	0,25	1,28	1,10

Величина температурного коэффициента растворения [5] показывает, что для чистого золота диффузионные процессы в реакции растворения превалируют начиная с концентрации 0,1% KCN. Для серебра диффузионные процессы превалируют при всех концентрациях, но величина коэффициента возрастает при концентрациях ниже 0,02% KCN.

Изменение температуры, с одной стороны, влияет на растворимость кислорода, а с другой — на увеличение скорости диффузии.

При парциальном давлении кислорода 0,2 ат для раствора 0,25 KCN скорость растворения золота достигает максимума при 80°, но этот максимум изменяет свое значение в зависимости от концентрации раствора и от присутствующих в нем примесей. Для растворов низших концентраций этот максимум соответствует более высокой температуре, а с повышением концентрации раствора смещается в сторону более низкой температуры. Таким образом, при установлении оптимального значения температуры следует учитывать влияние следующих факторов:

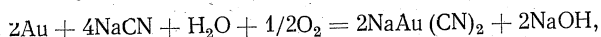
- 1) повышение растворимости кислорода с понижением температуры,
- 2) повышение скорости диффузии с возрастанием температуры и
- 3) усиление побочных реакций с повышением температуры, приводящих к разложению цианида.

Оптимальное значение температуры связано с концентрацией цианида в растворе и с побочными реакциями, влияющими на разложение

цианистых соединений. Вследствие этого оптимальное значение температуры не превышает 45°. Понижение температуры ниже 15° всегда нерационально.

На предприятиях гидрометаллургические процессы выщелачивания осуществляются двумя способами. Первый — совместное перемешивание с раствором всех классов измельченной руды (агитация) в специальных аппаратах, получивших название агитаторов. Второй способ — раздельная обработка более крупных классов руды, называемых песками (или эфлями) в перколяционных чанах (перколяторах) путем просачивания через песок (перколяция). Более мелкие классы, называемые илами (или шламами), подвергаются цианированию агитацией.

Попытку применить диффузионную теорию растворения к определению скорости растворения золота в условиях обработки руд агитацией и перколяцией сделал Уайт [4]. Он произвольно допустил, что химическая реакция на поверхности металла происходит настолько быстро, что при вычислении скорости растворения может не приниматься во внимание. В таком случае определение скорости растворения сводится к установлению скорости диффузии кислорода, так как последний присутствует в растворе в меньшей концентрации, чем цианид. Если определять количество кислорода, необходимое для растворения золота, исходя из уравнения Эльснера



для растворения 1 мг золота потребуется 0,0406 мг кислорода, что составляет количество его, содержащееся в 5,8 см<sup>3</sup> раствора при концентрации кислорода 7 мг/л. Очевидно, что такое соотношение может лимитировать скорость растворения золота.

Если исходить из уравнения Эльснера, то при концентрации кислорода, равной 8 мг/л (при обычной температуре и давлении), необходимо иметь в растворе количество цианида, соответствующее концентрации, равной 0,01302% KCN или 0,0098% NaCN.

Подсчет расхода цианида и кислорода на поверхности растворяющегося металла осложняется неодинаковой скоростью диффузии ионов первого и молекул второго. Кроме того, следует учесть необходимость иметь большее количество цианида в растворе, так как часть его не может быть использована вследствие неполной электролитической диссоциации и гидролиза.

Величина коэффициента диффузии кислорода (по Дею) равна 2,2 см/сутки. Ниже приводится сопоставление этого коэффициента с другими коэффициентами диффузии [4] в водном растворе при 18°.

Вещество	Коэффициент диффузии, см/сутки
KCN	1,49
NaCN	1,18
O <sub>2</sub>	2,20
NaAu(CN) <sub>2</sub>	0,8

Принимая отношение коэффициентов диффузии равным 2,20/1,18 и учитывая количество присутствующего и активного цианида 100/90, можно найти действительную концентрацию цианида в растворе, соответствующую скорости растворения.

$$\frac{2,20}{1,18} \cdot \frac{100}{90} \cdot 0,0098 = 0,02\% \text{ NaCN}.$$

Нашими работами [1, 3, 9] доказано, что введение в раствор большего количества кислорода путем увеличения парциального давления или

посредством добавления окислителя [10, 11] изменяет оптимальное значение концентрации цианистого раствора и повышает значение максимальной скорости растворения золота, доступной при более высокой концентрации цианида. В случае меньшего содержания кислорода в растворе предельная скорость растворения достигается при пониженной концентрации, и значение максимальной скорости растворения уменьшается. Кроме изучения условий растворения при высоких концентрациях кислорода (выше 9,5 мг/л) наши работы отличаются от концепции Уайта установлением влияния химического состава металла на скорость растворения.

Наряду с убедительными представлениями о ходе процесса растворения, заимствованными из диффузионной теории, концепция Уайта недостаточно проверена экспериментально и вызывает некоторые возражения в теоретической части.

К последним относится основное положение Уайта о такой значительной скорости химической реакции на поверхности металла<sup>1</sup> по отношению к скорости диффузии, которая исключает необходимость вводить ее в определение как скорости растворения, так и значения оптимальной концентрации цианида. При этой предпосылке все сводилось к определению условий диффузии, без учета влияния состава металла. Экспериментальные данные определения скорости растворения в зависимости от состава твердой фазы [3, 10] опровергают этот взгляд. Кроме того, в работе Уайта не рассмотрено влияние отношения величин анодной и катодной поверхностей на скорость растворения и на значение оптимальной концентрации цианида в растворе.

Как показывают наши экспериментальные работы, растворение в цианистых растворах золота, серебра и сплавов на их основе относится к таким случаям, когда скорость диффузии и скорость химической реакции восстановления кислорода соизмеримы<sup>2</sup>. Вследствие этого на процесс растворения влияет не только скорость диффузии кислорода, но также и состав растворяющегося металла. Сдвиг к преобладанию того или иного фактора зависит от концентрации реагентов в растворе, состава металлической фазы и физических условий растворения.

Условия протекания реакции растворения тесно связаны с составом металла [1—3]. Эта зависимость особенно интересна вследствие наличия в составе самородного металла более легко окисляющихся примесей. Все факторы, ускоряющие растворение золота, действуют интенсивнее в случае присутствия серебра в составе растворяющегося металла. Скорость химической реакции деполяризации на поверхности чистого золота значительно меньше, чем на поверхности сплава с серебром.

Диаграмма скорости растворения золота и серебра из золото-серебряного сплава в цианистом растворе, отнесенной к единице атомного содержания соответствующего компонента, показывает, что при перемешивании раствора происходит значительное возрастание скорости с повышением содержания серебра в сплаве. Это подтверждает наше общее положение, что для сопоставления скорости растворения сплавов с диаграммой состояния определяющее значение в ряде случаев имеет содержание менее благородного компонента.

Повышение концентрации кислорода в растворе при доведении его парциального давления в газовой фазе до 25 ат значительно увеличивает скорость растворения золота из пластин сплава и не оказывает существенного влияния на скорость растворения химически чистого золота. Кроме того, чистое серебро в цианистых растворах с повышен-

<sup>1</sup> При этом концентрация кислорода в пленке раствора, прилегающей к поверхности металла, должна быть весьма близка к нулю.

<sup>2</sup> В этом случае к поверхности металла прилегает слой раствора со значительно пониженной концентрацией, но отличной от нуля.

ной концентрацией кислорода растворяется значительно скорее, чем его сплавы с золотом. Небольшое содержание золота (10%) сказывается на скорости растворения серебра в направлении замедления процесса перехода серебряно-золотого сплава в раствор, и наоборот, примесь серебра ускоряет растворение золото-серебряного сплава.

Серебристость природного золота особенно сказывается на увеличении скорости растворения в случае повышения концентрации кислорода в растворе. Это особенно отчетливо видно при сопоставлении кривых, представляющих зависимость скорости растворения от парциального давления кислорода для чистого золота (рис. 2) и его сплава с 10% серебра (рис. 3). На рис. 3 показано непрерывное возрастание скорости растворения золота из его сплава с 10% серебра. Иначе влияет повышение парциального давления кислорода на скорость растворения чистого золота (рис. 2). В этом случае эффект наислороживания растворов сказывается значительно слабее и обнаруживается лишь в пределах увеличения парциального давления кислорода до 2 ат.

Совершенно аналогичные закономерности обнаруживаются и при растворении рудного золота. Так, при растворении рудного золота (рис. 4) наблюдается значительное ускорение в результате увеличения концентрации кислорода. Возрастание скорости растворения при повышении концентрации кислорода начинается с концентрации цианида 0,025% и особенно сказывается при концентрации растворов выше 0,1% NaCN<sup>1</sup>.

Согласно работам [1—3], скорость растворения золота, содержащего в сплаве с ним некоторое количество серебра (т. е. отвечающего по составу самородному металлу), при парциальном давлении кислорода в окружающей атмосфере (0,2 ат) находится в следующей зависимости от концентрации цианида в растворе. Кривая зависимости скорости растворения от концентрации раствора<sup>2</sup> состоит из трех участков: 1) круто поднимающегося, 2) полого поднимающегося, 3) горизонтального или опускающегося. Предел концентрации раствора, до которого возрастает скорость растворения, изменяется в зависимости от условий растворения от 0,05 до 0,5%, составляя в большей части случаев 0,20—0,30% KCN. Вид кривой определяется: 1) концентрацией активного кислорода, 2) скоростью относительного движения, 3) длительностью контакта с раствором и 4) составом растворяющегося сплава.

Эта зависимость скорости растворения металла от концентрации цианида в растворе резко изменяется при значительном повышении концентрации кислорода в растворе. Параболическая ветвь «разгибается» и асимптотически приближается к прямой. Изменение зависимости более отчетливо можно видеть при растворении пластин, сохраняющих при этом величину поверхности в значительной степени постоянной. В случае растворения золотин их поверхность при большей скорости растворения сокращается более интенсивно, что несколько отражается на форме кривой (см. рис. 4).

Высокая концентрация кислорода в растворе влечет за собой непрерывное возрастание количества растворяющегося золота и серебра при повышении концентрации цианида в растворе (см. рис. 4) (в противоположность классическому виду кривой Маклорена, приближающейся к ветви параболы).

Из работ, опубликованных после окончания нашего исследования [9] интенсификации процесса цианирования, необходимо остановиться на работах В. Г. Тронева и С. М. Бондина [12], Фаренволда и Ньютона [13]. В. Г. Тронева и С. М. Бондин изучили растворение химически

<sup>1</sup> При большей крепости растворов содержание кислорода в обычных условиях растворения особенно недостаточно для использования всего цианида.

<sup>2</sup> Эта кривая впервые в общих чертах для частного случая растворения пластин в неподвижном растворе установлена Маклореном.

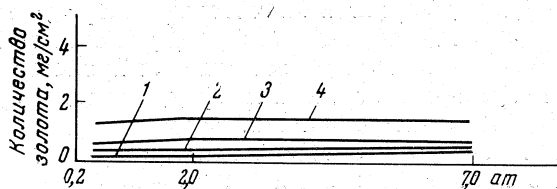


Рис. 2. Количество растворившегося химически чистого золота в зависимости от парциального давления кислорода и концентрации цианида (при перемешивании раствора со скоростью 140 об/мин)

Концентрация NaCN, %: 1—0,02; 2—0,05; 3—0,1; 4—0,25

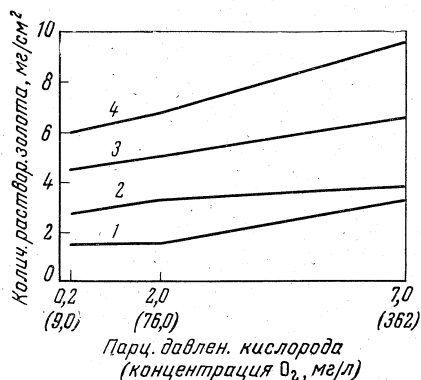


Рис. 3. Количество растворившегося золота из сплава 90% Au и 10% Ag в зависимости от парциального давления кислорода и концентрации цианида (при перемешивании раствора со скоростью 140 об/мин)

Концентрация NaCN, %:

1 — 0,02;

2 — 0,05;

3 — 0,1;

4 — 0,25

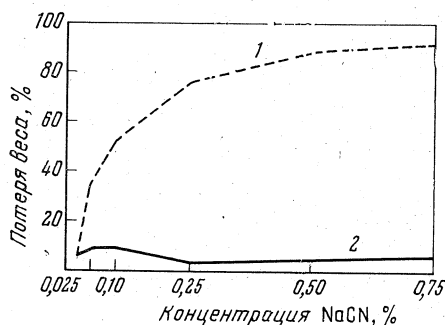


Рис. 4. Растворение золотин из руды I в зависимости от концентрации кислорода и цианида (проба золота — 736, размер  $0,8 \times 0,5$  мм)

1 — под давлением 7 ат кислорода;  
2 — в атмосфере воздуха

чистого порошкообразного золота под давлением воздуха от 1 до 100 ат в зависимости от температуры и концентрации цианида. По их данным, скорость растворения золота увеличивается с повышением давления и температуры до некоторого максимума, отвечающего 75 ат давления воздуха при 18°. При изучении растворения в зависимости от концентрации цианида даже при таком высоком давлении воздуха, как 50 ат, авторами все же установлен предел для возрастания скорости растворения при 0,80% KCN (для температуры 18° и  $n=500$  об/мин); отсутствие значительного эффекта растворения золота при относительно низких давлениях воздуха следует объяснить (как показано в наших работах) использованием в опытах только химически чистого золота.

Работа Фаренволда и Ньютона включает опыты по растворению золотых пластин и по выщелачиванию руд в пределах изменения парциального давления кислорода до 8,5 ат. Авторами установлено, что скорость растворения золотых пластин прямо пропорциональна давлению кислорода при условии, что концентрация цианида в растворе увеличивается в том же соотношении, что и давление кислорода. В случае извлечения золота из руд скорость растворения в их опытах не возрастает пропорционально давлению кислорода в растворе с постоянной концентрацией цианида. В данном случае более характерным является быстрый подъем вначале, достижение некоторого максимума и затем понижение. Авторы не дали теоретического объяснения наблюдаемым ими особенностям процесса растворения.

### Предварительное накислоороживание растворов

Практическое приложение описанных физических и химических основ интенсификации растворения золота и серебра возможно посредством: 1) предварительного накислоороживания цианистых растворов, 2) цианирования в атмосфере кислорода и 3) цианирования под давлением воздуха.

Первый метод [6] осуществлен на золотоизвлекательных заводах Южной Африки, где цианистые растворы перед приведением их в контакт с обрабатываемой рудой накислоороживаются. Для этого в котлы накачивается воздух под давлением 6 ат. Через котлы проходят цианистые растворы перед поступлением в аппараты для гидрометаллургического извлечения золота. Во время нахождения раствора в котле содержание кислорода значительно возрастает и достигает 48—52 мг/л, после выхода из него кислород и азот, растворившиеся под высоким давлением, бурно выделяются, вследствие чего концентрация кислорода составляет уже около 8—9,5 мг/л.

Таким образом, этот процесс разрешает только задачу предварительного восполнения дефицита кислорода в растворах и окисления примесей, поглощающих его, но не может значительно интенсифицировать растворения металла на всем протяжении контакта растворов с рудой.

Установка Прентиса для накислоороживания цианистых растворов (рис. 5), введенная в практику в 1934 г. в Ноурз-Майн, включает: 1) цилиндрический клепаный котел из 20-миллиметрового железа размером 7,6×1,5 м; 2) небольшой компрессор переносного типа (Ингер-соль Рэнд) на 0,37 м<sup>3</sup>/мин воздуха, с мотором 3 л. с. и 3) двухступенчатый 100-миллиметровый центробежный насос, приводимый в действие мотором в 50 л. с. Компрессор создает в котле давление до 6,5 ат, через котел раствор проходит со скоростью 2,1 м<sup>3</sup>/мин. Раствор в количестве 5 т, при общей поверхности в 10 м<sup>2</sup>, находится в котле в течение 2,4 мин. Заводские насосы, перекачивающие растворы в чаны, требуют 28 л. с., а насос, подающий раствор в котел для накислоороживания — 37 л. с. Таким образом, увеличение расхода мощности составляет 9 л. с. для накачивания раствора и 3 л. с. на работу компрессора. Стоимость добавочных 12 л. с., расходуемых для накислоороживания, составляет в год около 1000 руб. золотом, а общий расход на данный процесс не превышает 1200 руб. Аналогичные установки для накислоороживания растворов были введены в 1934 г. также на предприятиях Моддерфонтейн Ист и Кроун-Майн «С».

Предварительное накислоороживание цианистых растворов, поступающих на предприятия Ноурз-Майн и Кроун-Майн «С» в перколяцию, а на предприятии Моддерфонтейн Ист — в агитацию, ускоряет растворение золота. В результате сокращается время обработки, снижается

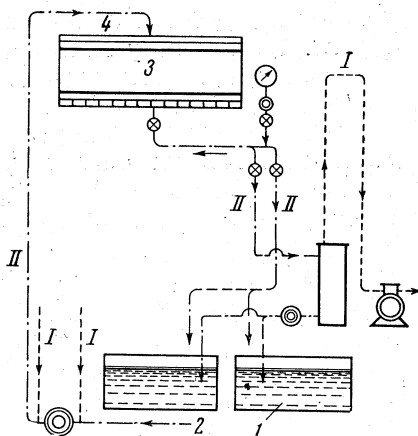


Рис. 5. Схема применения предварительного накислороживания растворов под давлением воздуха при перколяции по Прентису

I — чаны для растворов; 2 — котел для накислороживания; 3 — перколяционный чан для обработки песка; 4 — аэрированный раствор 250—300 т; I — раствор, II — воздух

расход цианида и увеличивается производительность чанов. В Ноурз-Майн процент извлечения в результате применения этого способа повысился с 87,6 до 88,7, что дало предприятию дополнительный доход. В Кроун-Майн «С» производительность также увеличилась.

Расход цианида после предварительного накислороживания снижается на 10,5%, а в среднем для трех указанных заводов составляет 6,1%.

Это мероприятие особенно эффективно в случаях, когда в руде содержатся легко разлагающиеся сульфиды (например, сульфид сурьмы), загрязняющие растворы соединениями (преимущественно сернистыми солями), энергично поглощающими кислород. В таком случае может оказаться эффективным даже простое продувание воздуха аэролифтом, поднимающим растворы обратно в перколяционный чан.

Такое устройство, поставленное в 1940 г., увеличило извлечение металла на 7%.

### Накислороживание растворов при перколяции и агитации

Рассмотрим условия интенсификации процесса цианирования путем применения цианистых растворов с более высокой концентрацией кислорода. Кислород вводится в цианистые растворы путем повышения парциального давления в газовой фазе, соприкасающейся с раствором.

Разрешением этого вопроса мы начали заниматься в 1934—1935 гг. [10], когда на предприятиях Рэнда на основании работ Прентиса довели содержание кислорода при гидрометаллургических процессах только до предела, который соответствует растворимости при парциальном давлении кислорода в атмосфере, т. е. до 8,0—9,5 мг/л.

При цианировании с применением кислорода простейшей формой осуществления процесса является введение накислороженных растворов в перколяционные чаны. Простейшей эта форма является потому, что не требует переделок применяемой на заводе аппаратуры и процесс осуществляется в открытых чанах.

Наиболее стабильные условия для поддержания высокой концентрации кислорода в растворах могут быть созданы при накислороживании продувкой кислорода через раствор или пульпу. Но в то же время, как можно видеть на рис. 6, повышенное содержание кислорода при спокойном состоянии раствора (находящегося в контакте с золотосодержащим песком) может поддерживаться часами.

Ввиду того, что растворы, заливаемые снизу в перколяционный чан, загруженный песком, не будут подвергаться бурлению, а замена раст-

вора свежим при перколяционной обработке песка является обычной операцией, вполне возможно осуществить процесс цианирования перколяцией с подачей наикислороженных растворов в нижнюю часть чана. Схема установки будет соответствовать цианированию с предварительным наикислороживанием в котлах (см. рис. 5) с тем отличием, что котел для сжатого воздуха будет заменен аппаратом для наикислороживания чистым кислородом. Рассмотрим как характерный пример интенсификации выщелачивания перколяцией путем наикислороживания раствором — извлечение золота из руды. Наикислороживание растворов при извлечении золота из песков перколяцией интенсифицирует процесс так: 1) скорость растворения золота увеличивается более чем в 12 раз; 2) количество золота, переходящего в раствор, возрастает более чем на 30%, а процент извлечения золота повышается (по отношению к практике завода) на 37%; 3) время обработки песков перколяцией сокращается в 4 раза и составляет 18 ч.

Экспериментальными работами [8] установлены основные показатели для цианирования перколяцией наикислороженными растворами для следующих двух характерных типов руд, поступающих на перколяционные заводы.

I. Кварцевые руды. Перколяция наикислороженными растворами с заливкой растворов через 3 ч при концентрации I и II растворов 0,12% NaCN и III раствора 0,06% NaCN. Измельчение руд при этом обычно соответствует 35 или 48 меш.

Из песков кочкарской руды перколяция наикислороженными растворами дает возможность извлечь золото в течение 24 ч, т. е. скорость растворения увеличивается в 3 раза, а процент извлечения повышается на 16% по отношению к обычному цианированию<sup>1</sup>.

II. Охристые (окисленные) руды. Перколяция в течение 12 ч с наикислороживанием через 3 ч в применении к песку, измельченному до 48 меш, дает такие результаты по извлечению (90,8%), которые позволяют заключить, что скорость растворения золота сравнительно с обычными условиями перколяции возрастает в 6 раз. Непрерывное пропускание наикислороженных растворов повышает извлечение до 92%.

Значительными преимуществами интенсификации цианистого процесса при перколяции являются: возможность наикислороживать растворы без повышенного давления и выполнять процесс выщелачивания в открытой аппаратуре. Весь процесс выщелачивания может производить-

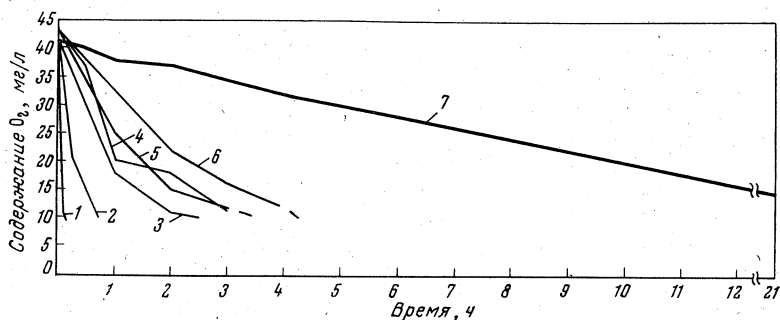


Рис. 6. Изменение содержания кислорода в растворах, предварительно наикислороженных пропусканием кислорода (при атмосферном давлении)

Скорость перемешивания мешалкой, об/мин: 1—400; 2—300; 3—200; 4—100; 5—75; 6—34; 7 — без перемешивания

<sup>1</sup> Интересно отметить, что в хвостах перколяции остается труднорастворимое золото; в основном покрытое черной пленкой.

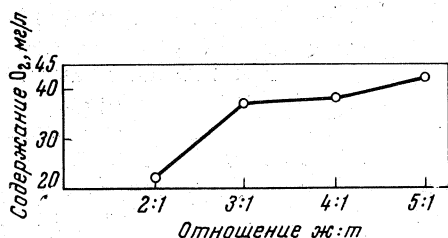


Рис. 7. Растворимость кислорода в жидкой части пульпы в зависимости от отношения ж : т (время 30 мин, степень измельчения — 150 меш; количество  $O_2$  — 30 л, скорость перемешивания мешалкой — 200 об/мин)

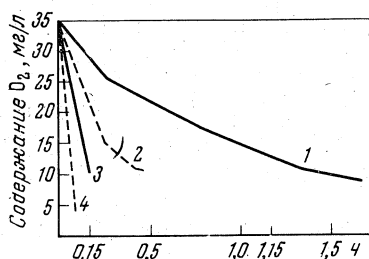


Рис. 8. Изменение содержания кислорода в жидкой части пульпы, накислороженной предварительной продувкой кислорода (при атмосферном давлении)

Скорость перемешивания, об/мин:  
1—200; 3—450;  
2—300; 4—600

ся в аппаратуре, имеющейся на каждом перколяционном заводе. Большое число перколяционных заводов потребует много небольших установок для производства кислорода.

Цианирование агитацией с применением накислороживания требует применения герметичной аппаратуры или непрерывного продувания кислорода.

Относительная скорость растворения кислорода в жидкой части пульпы показана на рис. 7. Скорость потери кислорода из пульпы, содержащей 35 мг/л в жидкой части, показана в зависимости от скорости перемешивания пульпы на кривых рис. 8. Из диаграммы на рис. 8 так же, как и из приведенной на рис. 6, следует, что в открытых или в герметических агитаторах цианирование накислороженными растворами возможно при наличии кислородного дутья, поступающего в эти чаны. Это позволяет оставить на заводах без переделки наиболее распространенные агитаторы Дорра, которые должны быть только прикрыты крышками — колпаками для отвода избытка кислорода с поверхности чанов в вентиляционную систему.

Несмотря на несколько повышенный расход кислорода, такая система агитации на кислородном дутье может очень скоро и весьма эффективно решить задачу перевода крупных золотоизвлекательных заводов на цианирование накислороженными растворами. Подчеркнем, что выщелачивание агитацией является более высокой технической формой в гидрометаллургии. Результаты исследований [14] применения накислороженных растворов к цианированию трех золотых руд сведены в табл. 2.

При этом применялись следующие методы накислороживания (соответственно обозначены буквами А, В и С в столбцах табл. 2):

А — предварительно накислороженный раствор с содержанием 42—43 мг/л кислорода смешивался с измельченной рудой и агитировался в закрытом сосуде<sup>1</sup>;

В — периодическое накислороживание пульпы в последовательности — 30 мин и последующая агитация — 1 ч;

<sup>1</sup> При помощи агитатора бутылочного типа.

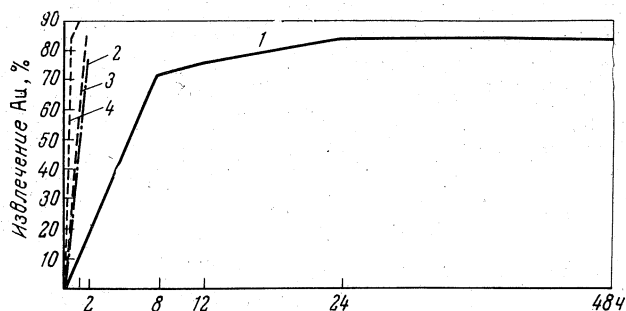


Рис. 9. Извлечение золота из руды III при различных методах введения кислорода в пульпу

1 — при цианировании в атмосфере воздуха; 2 — в атмосфере кислорода с нахлороженным раствором за 2 ч — 86%; 3 — под давлением 2 ч — 83,3%; 4 — при одновременном нахлороживании пульпы

С — растворение золота при одновременном нахлороживании пульпы<sup>1</sup>.

Цианированию этим путем подвергались: богатая руда I, упорная руда II и руда III, которая характеризуется медленно растворяющимся золотом.

ТАБЛИЦА 2

Применение нахлороженных растворов к цианированию золотых руд

Условия опыта	Руда I		Руда II		Руда III	
	А	В	А	В	А	С
Измельчение руды, меш	—150	—150	—200	—200	—200	—200
Концентрация NaCN, %	0,3	0,3	0,3	0,3	0,05	0,3
Продолжительность агитации, ч	2	2	2	2	2	2
Скорость перемешивания, об/мин	36	36	36	36	36	200
Расход NaCN, кг/т	1,0	1,0	3,0	3,0	0,27	0,27
Расход CaO, кг/т	3,8	3,8	6,9	6,9	6,2	6,2

Для руды III на диаграмме (рис. 9) дано сравнение с цианированием в обычных условиях и под давлением воздуха в 7 ат.

При нахлороживании скорость извлечения золота из руды I увеличивается в 10 раз, из руды II — в 36 раз и из руды III — в 12 раз (а для случая непосредственной продувки кислорода в 24 раза). Отметим, что расход цианида и защитной щелочи при повышенных концентрациях кислорода в растворе почти не увеличивается<sup>2</sup>.

Весьма важным обстоятельством является повышение процента извлечения при цианировании нахлороженными растворами. Констатируемое повышение процента извлечения при перколяции наблюдается также и при цианировании агитацией. Повышение извлечения было установлено нами при цианировании руд и концентратов ряда месторождений. Так, например, при цианировании руды I нахлороженными растворами нами получено извлечение 98%, достигнутое затем на полу-

<sup>1</sup> При перемешивании в стеклянном цилиндре посредством мешалки, вращающейся со скоростью 200 об/мин.

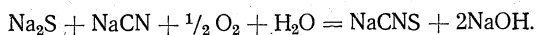
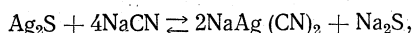
<sup>2</sup> Вследствие значительного сокращения времени цианирования.

заводской установке. Цианирование в обычных условиях давало хвосты с более высоким содержанием золота, а следовательно, и более низкое извлечение металла, составляющее около 95%. Для завода, перерабатывающего руду I, повышение извлечения на 3% имеет существенное значение. Еще больший эффект дало цианирование упорного мышьякового концентрата, проба которого была получена в 1939 г.

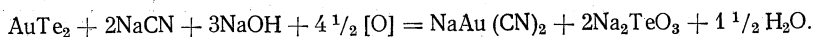
Извлечение золота при цианировании в течение 24 ч и измельчении концентрата до 325 меш повышается с 30% (при обычном цианировании) до 86,1% при давлении кислорода 7 ат и даже до 90,5% при давлении 25 ат.

Последний случай представляет переход к применению накислороживания при высоком давлении кислорода, требующего герметизированной аппаратуры.

Приведенные результаты применения кислорода в цианировании свидетельствуют о значительном увеличении извлечения золота, содержащего примеси, замедляющие растворение. Кроме того, нашими исследованиями установлено некоторое возрастание скорости окисления растворимых сульфидов в цианистых растворах при высоком парциальном давлении кислорода, что удаляет сульфидные пленки с поверхности золота. Окисление сульфидов непосредственно не ускоряется при повышении концентрации кислорода. Удаление оболочки ускоряется при окислении сернистого натрия как продукта обратимой реакции:



Аналогичное окисление происходит при действии кислорода на оболочки, состоящие из теллуридов, вследствие окисления  $\text{Na}_2\text{Te}$ , образующегося при обменной реакции, например:



Л. Д. Плаксиной [15] установлено весьма значительное ускорение растворения в цианистых растворах теллуридов золота, происходящее при повышении концентрации кислорода в растворе с одновременным повышением концентрации щелочи.

В тот период времени, когда еще не было перспектив достаточно быстрого развития производства кислорода, наши работы [9, 16] были направлены на цианирование под давлением воздуха в агитаторах типа автотлава. Первые работы, проведенные в 1936 г., показали возможность перехода к совершенно новым скоростям выщелачивания золота из руд и концентратов при ускорении процесса цианирования в пределах от 12 до 36 раз в случае применения давления воздуха в пределах до 6—8 ат. Вместе с таким возрастанием скорости процесса в ряде случаев наблюдается значительное увеличение процента извлечения металла. Так, из упорной руды II при давлении воздуха в 7 ат с ускорением процесса в 24 раза количество извлеченного металла возрастает по золоту на 9,5% и по серебру на 8,1%.

Развитие флотации на золотых предприятиях позволяет применить на флотационных фабриках весьма компактные установки для цианирования под давлением. Эти установки должны иметь компрессор на 7—8 ат. Очень небольшой расход воздуха для создания давления внутри агрегата чрезвычайно упрощает организацию воздушного хозяйства. Остаточное давление после агитации может быть использовано для последующей фильтрации на рамном фильтре (типа Меррилла). Для больших масштабов производства этот принцип также вполне применим, но использование кислородных установок имеет решительное преимущество, так как весьма упрощает применяемую аппаратуру.

### Проверка в полужаводском масштабе

Для проверки условий цианирования под давлением нами в 1937 г. была построена полужаводская установка. На рис. 10 изображен наш опытный автоклав-агитатор. Позднее аналогичная установка (рис. 11) была построена бригадой нашей кафедры.

Эти установки работали параллельно с заводским циклом цианирования, имея в своем составе специально сконструированный нами авто-

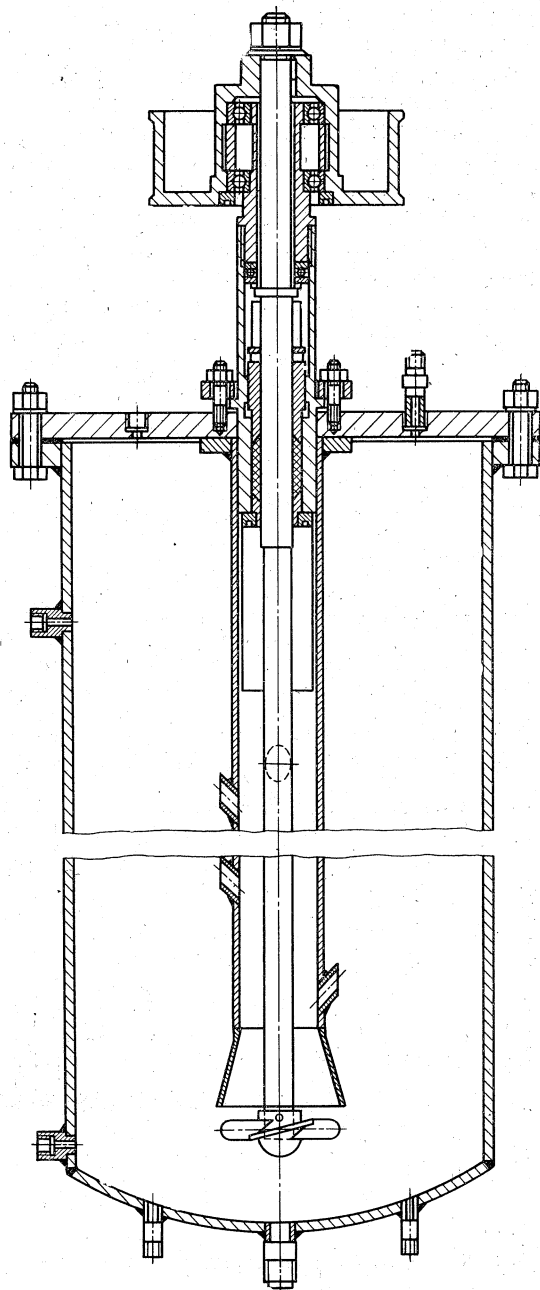


Рис. 10. Автоклав для полужаводских опытов цианирования под давлением

клав-агитатор и обыкновенный агитатор для проведения параллельных контрольных опытов по цианированию в обычных условиях.

Работа ползу заводской установки полностью подтвердила результаты лабораторных исследований, показала возможность повышения процента извлечения золота и позволила установить режим нового процесса для балежских руд. Из сравнения показателей извлечения с результатами фабричного контроля следует, что испытанный процесс ускоряет извлечение золота в 18 раз и дает более низкое содержание золота в хвостах, подлежащих выбрасыванию в отвал. При цианировании в атмосфере кислорода и на этой же установке нами получено двукратное снижение потерь золота в хвостах.

Результаты работы показали полную возможность заканчивать цианирование концентрата под давлением воздуха 6—8 ат в течение 2 ч вместо 2 суток (как это делалось на заводе), т. е. интенсифицировать процесс в 24 раза. Если учесть возможность устранения щелочной агитации, то получится еще большее сокращение времени агитации. Наряду с этим не было обнаружено заметного повышения расхода цианида и, что является весьма существенным, доказана возможность цианирования при повышенном содержании кислорода с таким низким разжижением пульпы, как отношение ж:т = 1:1. Извлечение золота в ряде случаев превышало извлечение в обычных условиях цианирования.

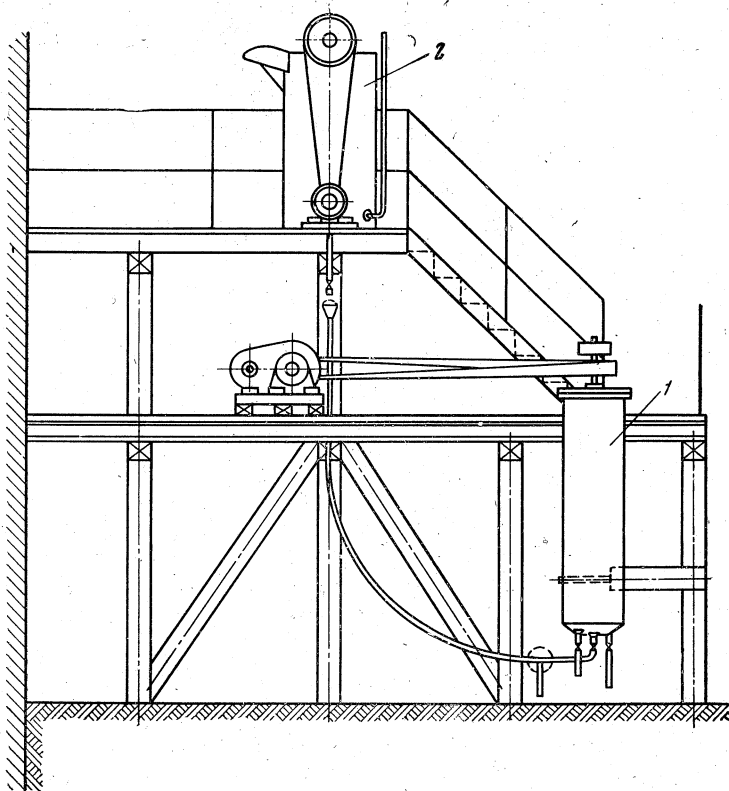


Рис. 11. Установка для цианирования

1 — автоклав-агитатор; 2 — обыкновенный агитатор

## Экономический эффект цианирования накислороженными растворами

В итоге опытных работ, проведенных в лаборатории и в условиях производства, установлена возможность не только ускорения цианистого процесса в 10—40 раз, но и повышения процента извлечения металла, достигающего в отдельных случаях до 15%, и применения нового процесса к упорным рудам, ранее не поддававшимся успешной обработке. Приблизительная оценка дополнительной выдачи металла без сколько-нибудь значительных капитальных затрат может быть выражена в повышении выхода золота на 10% от количества металла, извлекаемого цианированием.

Снижение капитальных затрат и эксплуатационных расходов характеризуется следующими подсчетами. На основании экспериментальной работы в полужаводском масштабе нами составлен технический проект реконструкции этого предприятия. Проект предусматривает наряду с сокращением занимаемой площади и кубатуры промышленных зданий также увеличение процента извлечения металла и снижение суточного расхода энергии. Так, если суточный расход энергии по существующей схеме составляет 100, то по первому варианту (с применением вакуум-фильтров) он составляет 71,4, а по второму (с применением фильтр-прессов) всего 23,2. Проект предусматривает герметичную аппаратуру для цианирования под давлением. В случае применения кислорода задача разрешается еще проще.

Для характеристики экономии в капитальных затратах при повышении концентрации кислорода в растворах приведем следующие результаты экономических подсчетов, приведенных в работе проф. В. Е. Потресова для цианирования под давлением воздуха. При суточной производительности золотоизвлекательного завода в 250 т уменьшение капитальных затрат на здание (по ценам 1939 г.) составляет 180 тыс. руб., при производительности в 1500 т/сутки экономия на капитальных затратах достигает 140 тыс. руб. Относительная экономия возрастает с увеличением суточной производительности цеха: при 250 т/сутки экономия составляет 37,7%, а при 1500 т/сутки она возрастает до 62,4%.

Экономия эксплуатационных расходов применительно к различной производительности приведена ниже:

Производительность, т/сутки	250	500	1500
Относительная экономия, %			
эксплуатационные расходы	21,2	52,2	52,5
электроэнергия	80	82	82

### Качество потребляемого кислорода и энергетические затраты на его производство

Для интенсификации цианистого процесса вполне пригоден 95%-ный кислород. Наличие 5% азота очень мало сказывается на скорости растворения металла в накисло-роженном растворе.

Энергетические затраты вполне пропорциональны расходу кислорода, который в значительной степени определяется типом аппаратуры, применяемой в данном процессе. Наибольший расход будет соответствовать переходу на кислородное дутье при цианировании в агитаторах. В этом случае переделки агитационных чанов будут наименьшими. Потребуются только легкие колпаки или крышки над чанами с отводными трубами для удаления избытка кислорода.

Для завода, ведущего выщелачивание агитацией, потребуется на суточную производительность 1000 т около 150 м<sup>3</sup>/ч кислорода, т. е. в сутки

потребуется дополнительно 1440 квт-ч, или в пересчете на обработанную руду — 1,44 квт-ч/т<sup>1</sup>. Эти энергетические затраты будут значительно меньше, чем экономия энергии (вследствие интенсификации процесса на агитацию пульпы в агитаторах), представляющей сумму затрат энергии на вращение мешалок и на продувку воздуха.

Для перколяционного завода производительностью (для удобства сравнения) 1000 т при трехкратном количестве пропущенных (накислороженных) растворов потребность в кислороде составит около 120 м<sup>3</sup> (считая 20% сверх теоретического расчета). Дополнительные энергетические затраты в этом случае составят 48 квт-ч и на 1 т обработанной руды — 0,048 квт-ч/т. Большая часть перколяционных установок имеет производительность в пределах 100—300 т. Следовательно, для них расход кислорода находится в пределах от 12 до 36 м<sup>3</sup>/сутки.

Наименьшим расход кислорода будет в случае агитации пульпы в атмосфере кислорода в герметизированной аппаратуре. В этом случае расход кислорода на создание необходимой концентрации в жидкой фазе пульпы при цианировании 1000 т/сутки составит около 200 м<sup>3</sup>/сутки. Такое же количество кислорода расходуется на различные химические реакции с составными частями руды. Таким образом, суточный расход кислорода равен 400 м<sup>3</sup>, откуда размер энергетических затрат составит 160 квт-ч/сутки, или 0,16 квт-ч/т обработанной руды.

Исходя из хорошо известных данных о расходе энергии при обработке руд, нетрудно видеть, что энергетические затраты на производство кислорода будут весьма небольшими на фоне общих энергозатрат, характеризующих обработку руд.

Приведенные данные иллюстрируют высокую экономическую эффективность интенсифицированных методов цианирования не только по извлечению металла, но также и по снижению капитальных затрат и эксплуатационных расходов.

### **Новые области применения кислорода при обработке руд**

До последнего времени кислород, являющийся наиболее распространенным в окружающем нас пространстве активным химическим реагентом, не применяется с целью управления флотационным процессом. Между тем, регулируя степень окисления поверхности минерала, можно весьма существенно влиять на его способность взаимодействовать с флотационными реагентами. В частности, такую возможность целесообразно реализовать при переработке комплексных золотосодержащих медно-мышьяковых и медно-пиритиновых руд, содержащих свинец, цинк и другие компоненты. Кроме того, этот метод может быть применен при обогащении медно-свинцово-цинковых и медно-пиритных руд.

Указанием на возможность такого развития процессов обогащения полиметаллических руд являются как результаты, полученные путем аэрации пульпы на ряде американских фабрик, обрабатывающих руды со значительным содержанием сульфидов железа [17, 18], так и экспериментальные работы.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. И. Н. Плаксин. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. М., ОНТИ, 303 (1937).
2. И. Н. Плаксин, С. К. Шабарин. — Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 12, 65 (1938).

<sup>1</sup> Считая 0,4 квт-ч на производство 1 м<sup>3</sup> кислорода.

3. И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова.— Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 14, 303—316 (1941).
4. H. A. White.— J. Chem., Metallurg and Mining Soc. S. Africa, 1 (1934).
5. E. Bayer.— J. Chem., Metallurg and Mining Soc. S. Africa, 2, 37 (1936).
6. T. K. Prentice.— J. Chem., Metallurg and Mining Soc. S. Africa, 8, 244 (1934).
7. И. Н. Плаксин. Металлургия благородных металлов. М., Metallurgizdat (1943).
8. G. Barsky, S. J. Swainson. Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg Engrs (Mining methods), 112, 660 (1935).
9. И. Н. Плаксин, А. П. Зефирова.— Сов. золотопром., 2, 69 (1937).
10. И. Н. Плаксин. Современное состояние обработки золотых руд и перспективы ее развития. М., ОНТИ (1936).
11. И. Н. Плаксин, С. В. Шибяев.— Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 9, 159 (1936).
12. В. Г. Тронева, С. М. Бондин.— Докл. АН СССР, 16, 5, 239 (1937).
13. A. W. Fahrenwald, J. Newton. Engng and Mining, 140, 1 (1939).
14. И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова.— Золотая пром., 3, 33 (1939).
15. О. Е. Звягинцев, Л. Д. Пласкина.— Сб. «Интенсификация металлургических процессов». М., Metallurgizdat (1945).
16. И. Н. Плаксин, А. П. Зефирова, Н. А. Суворовская, Л. Д. Пласкина, О. Е. Негинский.— Сб. «Интенсификация металлургических процессов». М., Metallurgizdat, 103—114 (1945).
17. C. G. Mac Lochlan. Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg Engrs, 112 (1934).
18. C. G. Mac Lochlan. Trans. Canad. Inst. Mining and Metallurgy, 37 (1930).

## АВТОКЛАВНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ПРОДУКТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА<sup>1</sup>

Совместно с А. И. СИНЕЛЬНИКОВОЙ

Применение автоклавного метода для переработки золотосодержащих руд и концентратов приобретает большое значение в связи с тем, что в настоящее время почти на всех предприятиях перерабатываются руды, сложные по составу и содержащие трудно извлекаемое цианированием упорное золото. Это в основном руды и концентраты, содержащие сульфиды железа, меди, свинца, цинка, мышьяка и сурьмы. При цианировании таких продуктов возникает понижение растворяющей активности цианистых растворов и образование пленок на золотинах. Изучением влияния примесей на процесс цианирования занимались как советские [1, 2], так и зарубежные исследователи, предложившие ряд методов, устраняющих вредное влияние примесей, например: цианирование растворами с пониженной концентрацией цианида и щелочи; выщелачивание меди и других металлов до цианирования; предварительный обжиг с последующим цианированием огарков; предварительная флотация для выделения сульфидных минералов и цианирование непенного продукта.

Однако перечисленные методы не решают проблему комплексной переработки сырья с высокими показателями по извлечению металлов. Наиболее эффективным и современным методом переработки сложного сырья следует считать кислородно-автоклавный процесс в щелочных растворах [3—5].

В наших работах 1955—1957 гг. [6] была замечена способность золота и серебра растворяться в растворах аммиака и едкой щелочи при переработке сульфидных золотосодержащих продуктов. Это подтверждено и в работе [7]. Однако не была еще вскрыта физико-химическая сущность этого процесса, поэтому нами была сделана попытка изучить его на пластинах из серебра, золота и их сплавов (90% Au и 10% Ag). Пластины готовились в виде круглых дисков диаметром 15 и толщиной

<sup>1</sup> Изв. вузов, Цветн. металлург., 5, 95—98, 1960.

0,5 мм, отжигались в графитовых тиглях под слоем графитового порошка при 520—540° в течение 6 ч для устранения механических деформаций и шлифовались. Тщательно отшлифованные пластины последовательно промывались в нагретой 10%-ной HCl, дистиллированной воде и спирте, высушивались на воздухе и взвешивались. С помощью тefлоновой нити диски подвешивались к диафрагме автоклава ниже импеллера. Для опытов брали 300 мл водного раствора NH<sub>4</sub>OH. После опыта пластины тщательно отмывались от шлама горячей дистиллированной водой, 10%-ным раствором HCl, снова дистиллированной водой и спиртом, высушивались на воздухе и взвешивались для определения количества

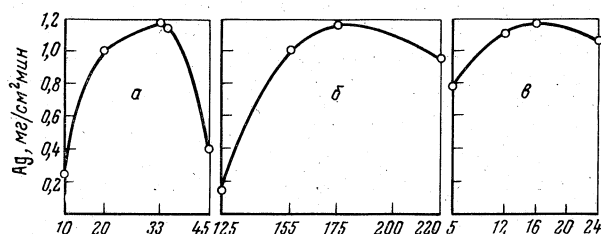


Рис. 1. Зависимость скорости растворения серебряных пластин от концентрации аммиака, % (а), температуры, °С (б) и парциального давления кислорода, кГ/см<sup>2</sup> (в). Время растворения — 30 мин

а — при  $P_{O_2} = 15$  кГ/см<sup>2</sup>,  $t = 170-175^\circ\text{C}$ ; б — при NH<sub>4</sub>OH—33%,  $P_{O_2} = 15$  кГ/см<sup>2</sup>; в — при NH<sub>4</sub>OH—33%,  $t = 170-175^\circ\text{C}$

растворившегося металла (ориентировочно). Раствор после фильтрования анализировали на содержание металла и определяли остаточную концентрацию растворителя.

Опыты показали, что скорость растворения серебряных пластин зависит от концентрации аммиака, парциального давления кислорода и температуры (рис. 1, а — в). Так, из серебряной пластины при двустороннем растворении в 33% NH<sub>4</sub>OH в течение 3 мин при 170—175° и парциальном давлении кислорода 15—16 кГ/см<sup>2</sup> растворяется 311,4 мг Ag (1,17 мг/см<sup>2</sup> в минуту).

Пластины из чистого золота и из сплава 90% Au+10% Ag почти не растворяются в водных растворах аммиака (34,3%) во время часового контакта при 170—175° при  $P_{O_2} = 15$  кГ/см<sup>2</sup>. Растворение пластин из золота и из его сплава с серебром наблюдалось только в тех опытах, когда в аммиачные растворы вносились добавки сульфидных минералов. Так, при добавке 2 г FeS<sub>2</sub> растворялось 0,8 мг/ч, а при добавке 3 г CuFeS<sub>2</sub> — 4,8 мг/ч золота. В результате окисления сульфидов в аммиачных растворах образуются тиосульфаты и полиитионаты [8], в которых и растворяется золото [9].

Однако следует отметить, что и в этом случае скорость растворения золота из пластин значительно меньше скорости растворения серебра. Подобное поведение металлов наблюдалось нами и в ранее проведенных исследованиях растворения пластин в цианистом растворе при 18—23° под давлением кислорода или воздуха [10, 11].

В данной работе сделана попытка путем применения автоклавного кислородного процесса при относительно высоких температурах осуществить растворение золота и серебра из флотационного концентрата следующего состава (%): 66,72 SiO<sub>2</sub>; 13,31 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,88 CaO; 1,16 MgO; 0,072 Cu; 0,21 Zn; 5,80 Fe; 0,46 As; 0,15 Sb; 5,51 S<sub>общ</sub>.

Преобладающими нерудными минералами концентрата являются кварц, кальцит и полевои шпат, а из рудных — пирит, арсенопирит и

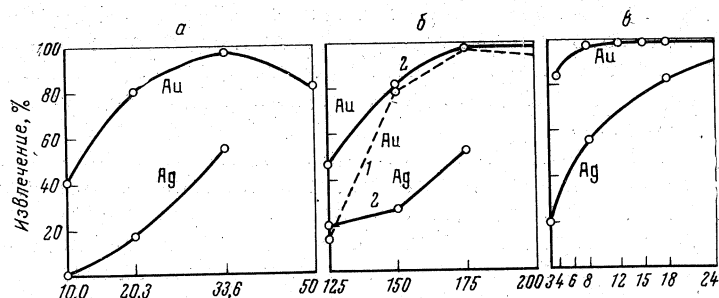


Рис. 2. Извлечение золота и серебра из флотационного концентрата в зависимости от концентрации аммиака, % (а), температуры, °C (б) и продолжительности выщелачивания, ч (в). Парциальное давление кислорода 15—16  $\text{кг/см}^2$ , ж: т=7,5:1  
а — при  $t=170-175^\circ\text{C}$ , продолжительность — 6 ч; б — при  $\text{NH}_4\text{OH}-33\%$ : 1 — 6 ч, 2 — 12 ч; в — при  $\text{NH}_4\text{OH}-33\%$ ,  $t=170-175^\circ\text{C}$

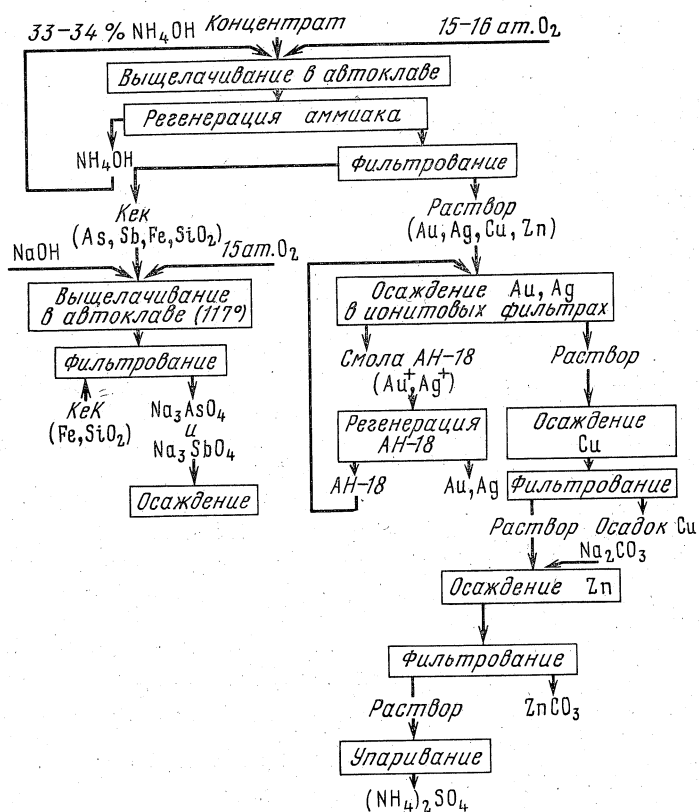


Рис. 3. Схема автоклавного выщелачивания металлов из флотационного концентрата

марказит; в небольшом количестве содержатся халькопирит, сфалерит, антимонит, магнезит, лимонит, рутил, прустит, графит и в единичных зернах встречаются ковеллин, блеклая руда и самородная медь.

Золото в концентрате очень мелкое (0,01—0,005 мм и мельче) и встречается как в свободном состоянии (в виде частиц неправильной

формы), так и в ассоциации с кварцем, блеклой рудой и другими минералами. Серебро содержится в самородном состоянии в сплаве с золотом и в виде прустита. В концентрате содержится 516 г/т Au и 490 г/т Ag. Ситовая характеристика концентрата определяется содержанием 85% класса — 0,043 мм.

Выщелачивание концентратов проводилось в автоклаве емкостью 3 л, изготовленном из стали IX18H9T, с перемешивающим устройством системы Н. Е. Вишневого. Скорость вращения мешалки 1400 об/мин. Кислород подавался в автоклав через ресивер из баллона под давлением 15 кг/см<sup>2</sup>. Нагрев пульпы осуществлялся разъемной электрической печью. Для опытов брались навески флотационного концентрата по 200 г на 1500 мл водного раствора аммиака (ж:т=7,5:1).

Температура в реакторе автоклава регистрировалась и контролировалась прибором ЭПД-12 с хромель-копелевой термопарой, а давление в процессе опыта контролировалось манометром. Пульпа после опыта фильтровалась на вакуум-филт্রে. Кек и раствор анализировались на содержание металлов, кроме того, в растворе определялась концентрация аммиака и подсчитывался расход его.

Изучено влияние концентрации аммиака, температуры, парциального давления кислорода и продолжительности выщелачивания на скорость растворения золота, серебра и других металлов (рис. 2).

Установлено высокое извлечение в раствор золота (99,5%) и серебра (около 85%) при следующих условиях: концентрация NH<sub>4</sub>OH 33—35% (NH<sub>3</sub>=17%); температура 170—175°; парциальное давление кислорода 15—16 кг/см<sup>2</sup>; время выщелачивания 24—30 ч.

Низкое извлечение серебра объясняется наличием минерала прустита, для разложения которого требуются некоторые специальные условия. Золото и серебро из полученных аммиачных растворов хорошо сорбируются анионитом АН-18.

На основании результатов исследования намечена схема переработки флотационного концентрата, представленная на рис. 3.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. М., ОНТИ (1937).
2. И. Н. Плаксин, М. Д. Ивановская.— Сб. научн. тр. Минцветметзолота. М., Металлургиздат, 27, 52 (1957).
3. Ф. А. Форвард, Дж. Халперн.— ЖПХ, XXX, 1, 3 (1957).
4. R. G. Beverly, A. W. Griffith, W. A. Milsap.— J. Metals, 96, 746 (1957).
5. B. G. Langstou, R. D. Macdonald, F. M. Stephens.— J. Metals, 96, 752 (1957).
6. И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова.— Сб. научн. тр. Минцветметзолота. М., Металлургиздат, 31, 298 (1958).
7. С. И. Соболев, В. И. Спиридонова, Х. А. Курумчин.— Цветные металлы, 4, 38 (1956).
8. F. A. Forward, V. N. Mackiw.— J. Metals, 7, 3, 457 (1955).
9. И. А. Каковский.— Известия АН СССР, ОТН, 7, 29 (1957).
10. И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова.— Сб. научн. тр. Минцветметзолота. М., Металлургиздат, 9, 389 (1940).
11. И. Н. Плаксин, А. И. Синельникова.— Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР, XIV, 303 (1941).

# ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНОПИРИТА КИСЛОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

Совместно с А. А. МАЗУРОВОЙ

Сульфиды мышьяка и особенно арсенопирит, являясь составной частью большинства полиметаллических руд и концентратов, вызывают осложнения в процессе их переработки так же, как и при обработке золотых руд.

Известно несколько работ по изучению механизма и кинетики окисления сульфидов при высоких давлениях [1—4], в частности по изучению окисления трехсернистого мышьяка в щелочной среде под давлением и при повышенной температуре [5]. Однако исчерпывающих данных по окислению арсенопирита под давлением кислорода в литературе нами не найдено. Имеющиеся указания на то, что арсенопирит подвергается окислению с образованием простых сульфидов, окислов, гидроокисей, арсенитов и арсенатов [6, 7], лишены детального изучения механизма и кинетики окисления арсенопирита.

В настоящей работе излагаются результаты проведенных исследований по окислению арсенопирита кислородом под давлением при повышенной температуре.

**Исходные материалы и методика исследования.** Для опытов был использован полученный в Бюро минералов АН СССР арсенопирит, с весьма незначительной степенью окисления, измельченный до  $-0,1$  мм и имеющий следующий химический состав (%): 18,40 S; 32,21 Fe; 43,14 As; 6,25 примеси.

Опыты проводили в автоклаве емкостью 0,5 л, изготовленном из нержавеющей стали марки ЭЯИТ. Автоклав помещали в воздушный термостат с электрическим обогревом, температуру в котором выдерживали на заданном значении с помощью контактного термометра, присоединенного к ртутному терморегулятору. По окончании выщелачивания автоклав охлаждали, выпускали оставшийся кислород и пульпу отстаивали. Пипеткой (25 мл) отбирали пробу на определение pH раствора, остальную же часть отфильтровывали, осадок промывали и высушивали, затем анализировали отдельно фильтрат и твердый остаток.

Измерение pH проводили с помощью потенциометра ЛП-5, с применением стеклянного электрода. В качестве электрода сравнения использовали каломельный полуэлемент. Для определения содержания компонентов в твердом остатке и в растворе после выщелачивания были применены методы аналитического контроля как наиболее доступные. Содержание S и Fe определяли обычными методами. Рациональный анализ на соединения мышьяка, содержащиеся в арсенопирите, проводили по методике, описанной В. В. Доливо-Добровольским и Ю. В. Клименко [8]. Трех- и пятивалентный мышьяк в растворе определяли по следующей схеме анализа: аликвотную часть раствора нагревали для более полного удаления гидрата окиси железа, проверяли на отсутствие железа в растворе роданидом аммония и отфильтровывали. Фильтрат подкисляли HCl до слабокислой реакции с метилоранжем и снова отфильтровывали. Подкисленный раствор обрабатывали по методике иодометрического определения трехвалентного мышьяка [9] и титровали иодом (0,1 N) до устойчивой слабосиней окраски. По количеству пошедшего на титрование иода подсчитывалось содержание трехвалентного мышьяка в растворе. Полученные в процессе выщелачивания кислые растворы вначале нейтрализовали до слабощелочной реакции, в дальнейшем последовательность операций сохранялась та же.

<sup>1</sup> Изв. вузов, Цветн. металлург., 4, 97—105, 1959.

Другую аликвотную часть раствора в случае щелочной среды нейтрализовали  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выпаривали до паров  $\text{SO}_3$  и перегоняли по известной методике с добавлением соли Мора,  $\text{KBr}$  и  $\text{HCl}$ . В дистилляте определяли общий мышьяк, пентавалентный мышьяк находили по разности. В случае кислой среды фильтрат непосредственно поступил в перегонный аппарат, затем в него вводили окислители и проводили отгонку.

Для проверки точности этой методики было проделано несколько контрольных анализов по определению баланса мышьяка в растворе и твердом остатке, которые показали хорошую сходимость результатов. Общее содержание  $\text{As}$  в твердом остатке от выщелачивания определяли разложением пробы кислотами с последующей отгонкой и титрованием  $\text{KBr}$ .

Рациональный анализ на соединение мышьяка в твердом остатке от выщелачивания проводили по следующей схеме: навеску подвергали водному выщелачиванию с целью удаления воднорастворимых соединений. В фильтрате определяли мышьяк и пересчитывали на арсенат натрия, а в случае кислых сред — на мышьяковую кислоту. Остаток от водного выщелачивания соединяли с 200 мл  $\text{HCl}$  (2 N) и подвергали перемешиванию в течение 24 ч на холоде. Раствор отфильтровывали, осадок промывали подкисленной водой и в фильтрате определяли мышьяк, связанный в виде арсенатов. Определение простых сульфидов и арсенопирита заканчивали по методике В. В. Доливо-Добровольского [8].

Степень окисления арсенопирита в щелочном растворе определялась по содержанию сульфидной серы в твердом остатке от выщелачивания.

**Влияние растворителя на окисление арсенопирита.** Для выяснения роли растворителя мышьяка из арсенопирита последний окисляли в воде, а также в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . Результаты опытов (см. таблицу) показывают, что при окислении арсенопирита в воде переход мышьяка в раствор незначителен для всех приведенных температур. Переход мышьяка в водный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  составляет 20,2%, а в растворе  $\text{HCl}$ , при указанных в таблице условиях — лишь 1,5%. Солянокислая среда вызывает значительную коррозию материала автоклава, вследствие чего дальнейшие исследования с этим реагентом были прекращены.

Влияние среды на переход мышьяка в раствор; навеска минерала 5 г, ж : т = 10 : 1

Растворитель	Температура, °C	Время, ч	Переход мышьяка в раствор, %
Вода	100	2	0,5 атмосферное давление
	100	2	2,5 давление кислорода 20 ат
	120	2	3,5 »
	150	1	0,6 »
20 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	100	1	20,2 »
20 % $\text{NaOH}$	100	1	56,5 »
20 % $\text{HCl}$	100	1	1,5 »

Наиболее подходящей средой для окисления арсенопирита и извлечения мышьяка в раствор оказался водный раствор  $\text{NaOH}$ , все последующие опыты проводились в щелочной среде.

**Влияние температуры и продолжительности выщелачивания на степень окисления арсенопирита** и переход мышьяка и серы в раствор изучалось при продолжительности от 10 мин до 8 ч, при температуре от 100 до 200° и концентрациях  $\text{NaOH}$  от 5 до 20%.

Из полученных данных (рис. 1) видно, что степень окисления арсенопирита возрастает с температурой и временем, особенно в начальный период выщелачивания. При 100° она равномерно возрастает в продолжение всего времени выщелачивания, а при 120 и 150° окисление сульфида в основном заканчивается в первые 30 мин. Увеличение времени выщелачивания оказывает слабое влияние на извлечение сульфидов серы в раствор.

Извлечение мышьяка в раствор в зависимости от температуры и времени выщелачивания подчиняется тем же закономерностям, что и степень окисления арсенопирита. Как показали исследования, относительно низкий процент перехода мышьяка в раствор при 5% NaOH связан с осаждением мышьяка из раствора вследствие образования соединений железа с мышьяком, нерастворимых в данных растворах. Особенности хода кривой при 150° (см. рис. 1, а), связанные с осаждением серы из раствора, можно объяснить наличием вторичных реакций. Ход кривых при 15 и 20% NaOH аналогичен изображенному на рис. 1, б.

Из экспериментальных данных следует, что степень окисления арсенопирита определяется прежде всего температурой и связана с увеличением скорости реакции окисления. Рассчитанные условные скорости реакции окисления по количеству окислившейся сульфидной серы (рис. 2) подтверждают это влияние температуры. Для всех кривых характерны в начале опыта, когда поверхность сульфида еще не окислена, самые высокие значения условных скоростей, которые затем падают по мере уменьшения этой поверхности (начало диффузионного процесса). Аналогичное явление известно из работ по изучению окисления арсенопирита для целей селективной флотации [10, 11].

Приближенное значение кажущейся энергии активации реакции окисления арсенопирита составляет 5101 кал/моль. Такое сравнительно низкое ее значение обусловлено, вероятно, тем, что с арсенопиритом реагируют молекулы кислорода, адсорбированные на активных участках поверхности минерала, возникающих вследствие его химической неоднородности [12].

**Влияние концентрации кислорода в газовой фазе на окисление арсенопирита** изучалось нами по уменьшению сульфидной серы в твердом остатке при различных температурах и времени выщелачивания.

Результаты опытов (рис. 3) показывают, что парциальное давление кислорода над раствором оказывает существенную роль на степень окисления арсенопирита. Обогащение газовой фазы кислородом особенно сильно сказывается на степени окисления арсенопирита в первые 30 мин и тем больше, чем выше температура. Свыше 30 мин влияние давления кислорода на скорость окисления сульфида значительно ослабевает, что можно объяснить уменьшением концентрации реагирующих веществ и промежуточных продуктов. При давлении кислорода выше 15 атм для всех температур увеличение времени заметного влияния на процесс окисления арсенопирита не оказывает.

**Влияние перемешивания.** Интенсивность перемешивания должна быть достаточной для поддержания минеральных частиц во взвешенном состоянии, обеспечения быстрого растворения кислорода и постоянного обновления раствора вокруг поверхности выщелачиваемых частиц. В лабораторных аппаратах, которыми мы пользовались, можно было осуществлять перемешивание со скоростью 60 об/мин, что нельзя признать вполне достаточным. Поэтому достигнутые результаты по выяснению влияния концентрации кислорода на степень окисления арсенопирита в этом отношении не являются исчерпывающими.

**Химизм окисления арсенопирита в щелочной среде и влияние pH раствора.** Реакция полного окисления арсенопирита в щелочном рас-

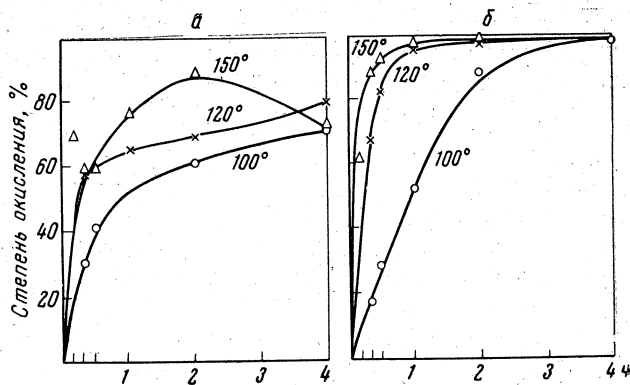


Рис. 1. Зависимость степени окисления арсенопирита в щелочной среде от температуры и продолжительности выщелачивания при концентрациях NaOH 5% (а), 10% (б)

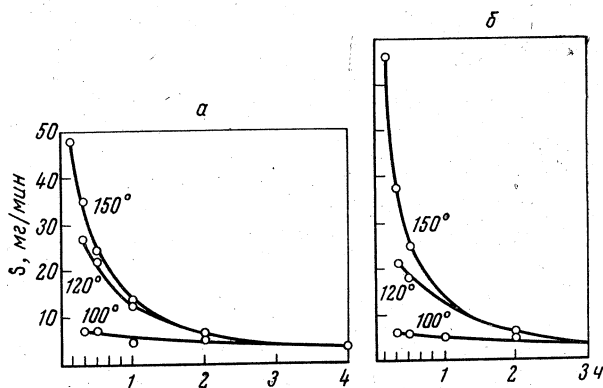


Рис. 2. Зависимость скорости окисления арсенопирита от температуры и времени выщелачивания при концентрации NaOH 10% (а) и 15% (б)

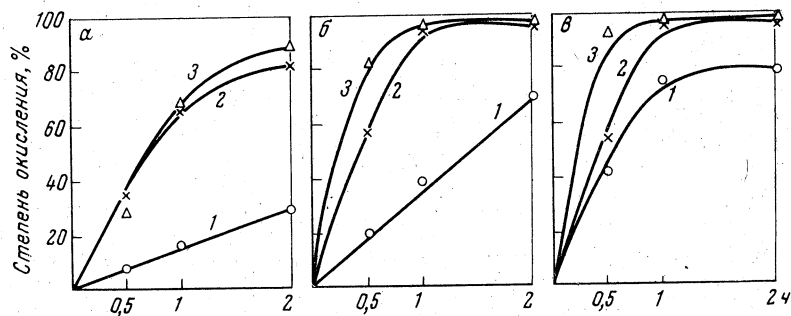
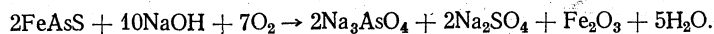
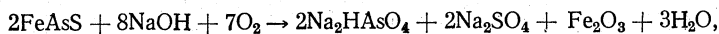


Рис. 3. Зависимость степени окисления арсенопирита в щелочной среде (10% NaOH) от давления кислорода и времени при 100° (а), 120° (б) и 150° (в)

Давление кислорода, атм: 1—5; 2—15; 3—20

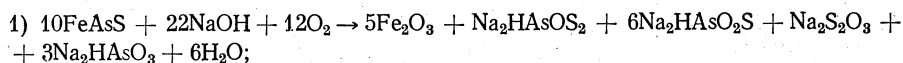
творе в конечном виде может быть представлена одним из следующих уравнений, в зависимости от щелочности окончательного раствора:



В то же время следует отметить, что при детальном изучении химизма окисления арсенопирита в растворах после выщелачивания нами были обнаружены соединения трех- и пентавалентного мышьяка.

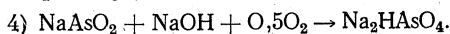
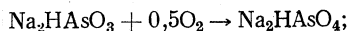
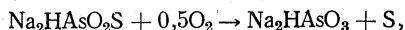
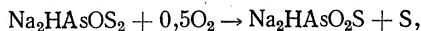
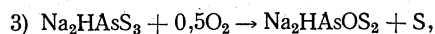
Как известно, сера, окисляясь, образует промежуточные соединения, в которых первым продуктом является тиосульфат-ион, окисляющийся затем до тионат-иона, последний же окисляется до сульфат-иона. В щелочной среде серная кислота сразу же нейтрализуется. Сульфид железа окисляется первоначально до сульфата, затем гидролизуется с образованием серной кислоты и гидроокиси, которая при высоких температурах разлагается на окисел и воду. Кроме того, известно, что сульфиды мышьяка в сильных щелочах растворяются с образованием как кислородных, так и тиосоединений.

Процесс окисления арсенопирита может быть разделен в первом приближении на следующие стадии:



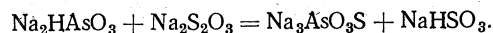
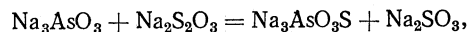
Вторая реакция для наших условий автоклавного процесса более вероятна, так как в растворе при определенных условиях окисления обнаружено до 51% As в виде арсенита натрия.

Дальнейшие стадии окисления можно в общем виде представить так:

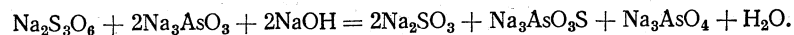


При большой щелочности раствора возможно наличие таких промежуточных соединений, как  $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}$ ,  $\text{Na}_3\text{AsOS}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_2\text{S}_2$  и т. д.

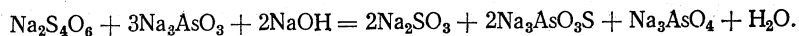
Многообразие различных соединений позволяет предположить наличие многочисленных промежуточных реакций как окислительных, так и восстановительных. Так, по сведениям, опубликованным у Меллора [13], Вейнланд и Гутман нашли, что тиосульфат натрия при обычных условиях взаимодействует с арсенидом



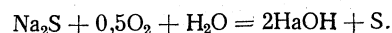
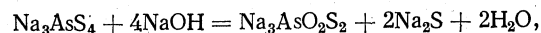
Тритионат натрия может реагировать с арсенидом натрия в щелочной среде по уравнению



Тетратионат натрия может взаимодействовать по реакции



К. Прайс установил следующую реакцию:



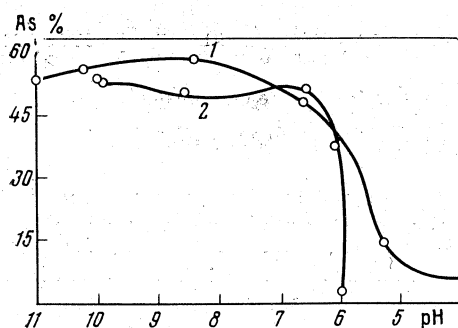
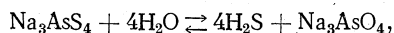


Рис. 4. Содержание мышьяка в растворе в зависимости от величины pH

Температура раствора, °C: 1—120; 2—150

Хейбах нашел, что при нагревании тетрасульфоарсената натрия в водной среде идет гидролиз по реакции



с образованием сероводорода, который может восстанавливать мышьяк.

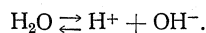
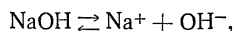
Возможность протекания столь многообразных реакций указывает на сложность химизма окисления арсенопирита, а отсутствие разработанных методик определения различных соединений As не позволяет в достаточной мере проследить за отдельными стадиями окисления.

Большое влияние на химизм окисления арсенопирита оказывает pH раствора. Исследованиями Л. М. Кабановой и В. Д. Пономарева, изучивших влияние pH раствора на образование арсенатов железа в сульфатных растворах, установлено, что при изменении pH сульфатных растворов, содержащих ионы железа и мышьяка, последние образуют арсенаты железа различного состава.

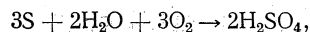
Влияние pH на осаждение As из раствора, по нашим данным, представлено на рис. 4, из которого следует, что при значениях ниже 8 As выделяется тем быстрее, чем скорее возрастает кислотность раствора. При 150° кривая выделения As из раствора падает круче, чем при 120°. Увеличение осаждения As с ростом температуры свидетельствует о том, что с повышением последней скорость окисления сульфида растет и вызывает более быстрый сдвиг равновесия реакции в сторону увеличения концентрации водородных ионов.

Как показали данные химического анализа, As выделяется из раствора в виде арсенатов железа. В упрощенном виде процесс образования арсенатов может быть представлен следующим образом.

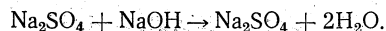
В исходном растворе присутствуют NaOH и вода, которые диссоциируют



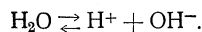
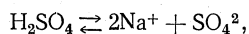
Окисление сульфидной серы происходит по реакции



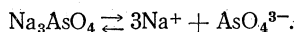
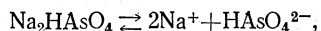
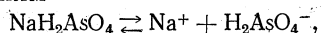
но свободная кислота сразу же нейтрализуется



Продукты реакции тоже диссоциируют



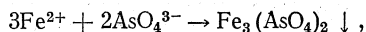
Для простоты примем, что As образует с NaOH только арсенат натрия. Но так как мышьяковая кислота имеет три стадии диссоциации, то соответственно и арсенат натрия будет диссоциировать по этим трем стадиям



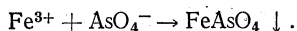
При малой начальной концентрации NaOH в растворе, в результате окисления сульфидной серы в сульфатную, появляется свободная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образующая с Fe сульфат закиси либо окиси, которые также диссоциируют.

Таким образом, в растворе одновременно могут присутствовать ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HASO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ .

Одновременное присутствие в растворе ионов железа и ионов  $\text{AsO}_4^{3-}$  различной степени диссоциации приводит к образованию и выпадению в осадок арсенатов железа по реакции



или



Кроме того, при наличии ионов  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HASO}_4^{2-}$  возможно образование кислых арсенатов ( $\text{Me}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{MeHASO}_4$ ). Количество ионов  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  будет наибольшим в кислой среде, поэтому выпадение кислых арсенатов имеет место при низких значениях pH [13].

На основании сказанного можно предположить, что по мере уменьшения pH раствора, т. е. увеличения его кислотности, состав арсената железа меняется следующим образом:

основной арсенат  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ ,

нормальный арсенат  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$  или  $\text{FeAsO}_4$ ,

кислый арсенат  $\text{FeHASO}_4$  или  $\text{Fe}_2(\text{HASO}_4)_3$ ,

кислый арсенат  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  или  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_3$ .

Из-за отсутствия методик состав арсенатов нами не был определен. По отношению Fe : As в осадке также нельзя было установить приблизительный состав арсенатов, так как в осадке присутствовало большое количество гидроокиси и окислов железа.

## Выводы

1. Наиболее приемлемой средой для растворения мышьяка из арсенопирита в условиях кислородно-автоклавного процесса является водный раствор NaOH.

2. Основными факторами, влияющими на окисление арсенопирита, являются: температура, концентрация NaOH, давление и перемешивание. С повышением концентрации едкого натра до 15% извлечение мышьяка в раствор растет. Влияние давления на окисление арсенопирита определяется влиянием концентрации кислорода в газовой фазе на скорость химического процесса. В начальной стадии, когда концентрации реагирующих веществ велики, процесс характеризуется высоким расходом кислорода, необходимым не только для окисления арсенопирита, но и промежуточных соединений As и S; на длительность же процесса повышение давления кислорода выше 10 атм оказывает слабое влияние.

3. Температура — решающий фактор, влияющий на окисление арсенопирита. С увеличением температуры и продолжительности выщелачивания переход As и S в раствор увеличивается до некоторого предела,

после которого начинается выделение As и частично S из раствора за счет вторичных реакций. Практически полное окисление арсенопирита и перевод As на 98—99% в раствор достигается при 100° за 4 ч, при 120° за 2 ч, при 150°:1 ч (прочие условия: начальное давление (20 ат), начальная концентрация NaOH (15%) — одинаковы).

4. Существенное влияние на положение равновесия реакции в растворе оказывает pH раствора: увеличение концентрации  $H^+$  в наших условиях сдвигает реакцию окисления арсенопирита в сторону образования нерастворимых соединений As, а именно арсенатов железа; при pH меньше 8 начинается выделение As из раствора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. S. Andersen, N. Halpern, H. Samis. — J. Metals, 2, 554 (1953).
2. F. Forward. Canad. Mining and Metallurg. Bull., 5 (1952).
3. P. M. Gray. — Bull. Inst. Mining and Metallurgy, November (1955).
4. В. Г. Тронева, С. М. Бондин. — Докл. АН СССР, 23, 6 (1936).
5. Г. А. Разуваев, В. С. Малиновский, Е. П. Лопатина. — ЖПХ, 6, 2 (1933).
6. М. Д. Ивановский, А. П. Зефилов. Металлургия золота. М.—Л., ОНТИ (1938).
7. И. Н. Плаксин. Металлургия благородных металлов. М., Металлургиздат (1953).
8. В. В. Доливо-Добровольский, Ю. В. Клименко. Рациональный анализ руд. Свердловск — М., Металлургиздат (1947).
9. С. Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат (1953).
10. И. Н. Плаксин, Н. С. Власова. — Докл. АН СССР, 52, 1 (1946).
11. И. Н. Плаксин, Г. А. Мясникова, А. М. Околович. Флотационное обогащение мышьяково-пиритных руд. М., изд-во АН СССР (1955).
12. И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев. — Докл. АН СССР, 121, 1 (1958).
13. J. W. Mellor. A comprehensive treatise on inorganic theoretical chemistry. London, 9 (1946).

## О РАСТВОРЕНИИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ТИОМОЧЕВИНЕ<sup>1</sup>

Совместно с М. А. КОЖУХОВОЙ

С целью изыскания растворителей, не имеющих значительной токсичности, нами изучены новые растворители металлического золота и серебра, представляющие преимущественно органические соединения. Из числа последних наибольший интерес представляет тиомочевина. Известно, что тиомочевина обладает способностью давать комплексные соединения с металлическими солями и окислами. О соединениях солей золота и серебра с тиомочевинной имеются работы Рейнольдса [1], Н. С. Курнакова [2] и других авторов [3, 4]. Во всех этих работах соединения металлических солей с тиомочевинной получены были путем сочетания данных компонентов.

В настоящей работе показана возможность получения соединений с тиомочевинной путем непосредственного растворения золота и серебра в кислом растворе тиомочевины в присутствии небольших количеств окислителя.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Золото или серебро вводилось в раствор тиомочевины, затем добавлялись кислота и окислитель. Перемешивание производилось на агитаторе типа Вагнера при 40 оборотах в минуту. Количество золота и серебра во всех опытах составляло 10 мг при переменных количествах тиомочевины, кислоты и окислителя.

<sup>1</sup> Докл. АН СССР, 31, 7, 671—674, 1941.

ТАБЛИЦА 1

## Растворение металлического золота в тиомочевине

Условия опыта	№ опыта				
	1	2	3	4	5
Концентрация тиомочевины, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Объем раствора, мл	100	100	100	100	100
Концентрация серной кислоты, %	Нет	1	Нет	1	1
Концентрация перекиси водорода, %	»	Нет	0,06	0,06	0,06
Навеска Au, мг	10,09	10,50	10,20	10,12	10,12
Продолжительность агитации, ч	6	6	6	6	—
Количество растворившегося Au, мг	Нет	0,3	0,32	10,12	4,53
Количество растворившегося Au, %	»	2,86	3,05	100	44,76

Условия опыта	№ опыта				
	6	7	8	9	10
Концентрация тиомочевины, %	0,5	0,3	0,5	1	2
Объем раствора, мл	100	100	100	100	100
Концентрация серной кислоты, %	1	1	1	1	1
Концентрация перекиси водорода, %	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Навеска Au, мг	10,00	9,80	10,00	9,70	10,12
Продолжительность агитации, ч	—	10	—	—	—
Количество растворившегося Au, мг	1,60	0,40	1,60	1,87	2,80
Количество растворившегося Au, %	16,00	4,09	16,00	19,24	27,67

Примечания: 1. Агитация в опытах № 5 — 10 периодическая, в течение 2 суток.

2. В опытах № 1 — 4 золото порошкообразное, в № 5 — зернистое, в № 6 — 10 — листовое.

В табл. 1 приведены результаты растворения порошкообразного золота в 0,5%-ном растворе тиомочевины: 1) без добавки других реагентов — опыт № 1; 2) в присутствии 1% серной кислоты — опыт № 2; 3) в присутствии 0,06% перекиси водорода — опыт № 3 и 4) при одновременном присутствии 1% серной кислоты и 0,06% перекиси водорода. Продолжительность опытов составляла 6 ч. В условиях первого опыта растворение не идет; во втором и третьем опытах золото растворяется незначительно (около 0,3 мг, или около 3%); в четвертом опыте растворение идет наиболее быстро — золото растворяется полностью.

Следующие опыты (№ 5 и 6, см. табл. 1) проведены с сильно прокаленным золотом, имеющим вид плотных зерен весом около 2 мг каждое, и с листовым золотом. Вследствие меньшей поверхности растворение в этих случаях происходило медленнее, нежели в опытах с порошкообразным золотом. По истечении 10 ч агитации количество растворившегося золота из зерен составило 44,76 и 16% в опыте с листовым золотом.

В следующих опытах (№ 7—10, см. табл. 1) изучалось влияние концентрации тиомочевины на скорость растворения золота. Концентрация тиомочевины, испытанная нами в пределах от 0,3 до 2%, оказывает влияние на скорость растворения золота. Чем выше концентрация, тем быстрее идет растворение золота. При содержании тиомочевины в растворе 0,3% в течение 10 ч золото переходит в раствор в количестве 4,09%, а при содержании тиомочевины 2% золото растворяется в количестве 27,67%.

Растворы, полученные в опытах табл. 1, после растворения в них золота бесцветные и в течение приблизительно 30 ч прозрачные. А затем

с течением времени растворы мутнеют вследствие выпадения серы, что оказывает весьма отрицательное влияние на растворение. Сера осаждается на поверхности металла и мешает дальнейшему растворению. В нескольких опытах после прекращения растворения в результате загрязнения поверхности серой частицы золота извлекались из раствора и прокаливались (при этом ощущался запах сернистого ангидрида) и снова приводились в контакт с тем же раствором. Растворение после этого продолжалось в течение нескольких часов, пока золото снова не покрывалось серой. В опытах № 5—10 (см. табл. 1) последние 5—6 ч агитации происходили на второй день после начала опыта, когда из раствора уже начинала выпадать сера. Поэтому результаты этих опытов следует считать несколько заниженными по сравнению с тем, как если бы эти опыты проводились при непрерывной агитации.

Для предотвращения выпадения серы можно применить хлорное железо. Хлорное железо задерживает на более продолжительное время выпадение серы и в то же время ускоряет растворение золота (по-видимому, оно также служит окислителем, так как растворение золота идет без добавки другого окислителя).

ЛИЦА 2

Влияние кислот и щелочей на растворение золота в тиомочевине и растворение в тиомочевине металлического серебра

Условия опыта	№ опыта				
	1	2	3	4	5
Концентрация тиомочевины, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Объем раствора, мл	100	100	100	100	100
Среда	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	NaOH	Ca(OH) <sub>2</sub>
Концентрация, %	1	1	1	1	0,1
Концентрация перекиси водорода, %	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Количество FeCl <sub>3</sub> , г	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Навеска Au (в опытах № 9 и 10 — Ag), мг	11,18	5,86	5,48	11,18	10,68
Продолжительность агитации, ч	6	6	6	6	6
Количество растворившегося Au (в опытах № 9 и 10 — Ag), мг	0,95	0,60	0,45	0,02	0,16
Количество растворившегося Au (в опытах № 9 и 10 — Ag), %	8,49	10,24	8,21	0,18	1,49

Условия опыта	№ опыта				
	6	7	8	9	10
Концентрация тиомочевины, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Объем раствора, мл	100	100	100	100	100
Среда	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Концентрация, %	0,5	1	2	1	1
Концентрация перекиси водорода, %	0,03	0,03	0,03	0,06	Нет
Количество FeCl <sub>3</sub> , г	Нет	Нет	Нет	Нет	1
Навеска Au (в опытах № 9 и 10 — Ag), мг	10,23	10,12	10,22	10,24	10,04
Продолжительность агитации, ч	14	14	14	12	5
Количество растворившегося Au (в опытах № 9 и 10 — Ag), мг	4,13	4,30	4,08	8,83	10,04
Количество растворившегося Au (в опытах № 9 и 10 — Ag), %	40,37	42,49	39,92	86,23	100

Примечания: 1. Опыты № 6—8 проведены с зернистым золотом, остальные — с листовым.  
2. Опыты № 6—9 соответствуют 7 ч агитации + 5—7 ч на второй день.

Одновременно с растворением золота хлорное железо, очевидно, также реагирует с тиомочевинной. Выпадение серы начинается после того, как все хлорное железо прореагирует с тиомочевинной. В наших опытах это происходило после 48—72 ч контакта.

Влияние концентрации кислот и щелочей на скорость растворения золота в тиомочевине видно из результатов опытов № 1—5 табл. 2.

Опыты проводились в присутствии 1% серной, соляной и азотной кислот, 1% едкого натрия и 0,1% окиси кальция. Наибольшее растворение наблюдается в опытах с соляной кислотой, а затем с серной и азотной. Щелочная среда, по-видимому, является менее благоприятной. В присутствии гидрата окиси кальция происходит незначительное растворение золота, а в присутствии едкого натра золото не растворяется.

Изменение концентрации серной кислоты в пределах 0,5—2% не оказывает заметного влияния на растворение (см. табл. 2, опыты № 6—8).

В аналогичных условиях в тиомочевине также растворяется металлическое серебро. При этом было замечено, что при недостаточном количестве тиомочевинной в растворе выпадает мелкий с металлическим блеском осадок, который, очевидно, представляет комплексное соединение серебра с небольшим количеством молекул тиомочевинной. Осадок быстро растворяется при добавлении тиомочевинной в раствор.

Следует отметить также значительно большую скорость растворения серебра в тиомочевине, нежели золота. Как видно из результатов опытов (см. табл. 2), серебро (взятое в виде стружки) в количестве 10 мг полностью переходит в раствор через 5—7 ч в присутствии хлорного железа и на 82,23% без добавки  $\text{FeCl}_3$  в течение 12 ч.

Более интенсивное растворение серебра в тиомочевине имеет весьма существенное практическое значение и помогает уяснить сущность данного процесса. Самородное золото, представляя естественно образовавшийся сплав с серебром, при достаточном количестве окислителя будет интенсивнее растворяться, чем химически чистое золото [5].

Нами продолжается работа в направлении изучения физико-химических условий растворения золота и серебра в тиомочевине, а также применительно к извлечению благородных металлов из руд.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. E. Reynolds. Ann. Chem. Pharm., 150, 235 (1869).
2. Н. С. Курнаков.— ЖРФХО, 6, 559 (1891).
3. T. E. Volhard.— J. prakt. Chem., 2, 9 (1914).
4. S. U. Baumann.— Berlin. Ber., 8, 26 (1875).
5. И. П. Плаксин. Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами. М., ОНТИ (1937).

## К ТЕОРИИ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ОСАДИТЕЛЯМИ<sup>1</sup>

Совместно с Н. А. СУВОРОВСКОЙ и О. К. БУДНИКОВОЙ

Часто применяющийся в практике гидрометаллургической обработки руд процесс осаждения металлов из растворов металлическими осадителями теоретически мало изучен. Процесс применяется в новых обла-

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, 1, 131—138, 1948.

стях гидрометаллургии, а также в различных сочетаниях с флотацией при обогащении руд.

Известно, что каждый металл осаждается из раствора, содержащего его ионы, под воздействием менее благородных металлов, согласно их положению в ряду напряжений. Взаимное вытеснение металлов можно объяснить перемещением электронов в них и возникновением электрических полей между раствором и металлом-осадителем.

Согласно осмотической теории растворение и осаждение металлов из растворов регулируются двумя противоположно действующими силами: упругостью растворения  $P$  и осмотическим давлением ионов раствора- $p$ . Осаждение металлов из растворов металлами, очевидно, идет до момента установления равновесия

$$P_1/P_2 = p_1/p_2,$$

где  $P_1$  — упругость растворения неблагородного металла;  $P_2$  — упругость растворения благородного металла;  $p_1$  — осмотическое давление ионов неблагородного металла и  $p_2$  — осмотическое давление ионов благородного металла.

Чем больше отношение  $P_1/P_2$ , тем полнее осаждение одного металла и растворение другого.

Эта теория получила общее признание, хотя нельзя не упомянуть, что понятие об осмотическом давлении в приложении к растворам подвергается критике [1].

Скорость реакции осаждения одного металла другим определяется не только продолжительностью взаимодействия, но и рядом других факторов: состоянием и величиной поверхности осадителя, температурой, скоростью перемешивания, составом раствора.

Исследования процесса взаимного вытеснения металлов велись главным образом в направлении качественного изучения процесса и изучения кинетики и механизма реакции.

Во многих работах по изучению кинетики реакций, характеризующих выщелачивание из руд, делалось допущение, что в основном процесс определяется реакциями первого порядка, и проводилась аналогия между скоростью мономолекулярной реакции и скоростью диффузии, определяемой формулой Фика. При этом константа  $K$  выражается следующим образом:

$$K_1 = \frac{DF}{v\delta},$$

где  $F$  — поверхность металла;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя;  $v$  — объем раствора.

Иногда процесс осаждения металлов уже не отвечает уравнению мономолекулярной реакции и должен быть представлен уравнением бимолекулярной реакции

$$\frac{dC_x}{dt} = K_2(C_0 - C_x)^2,$$

где  $C_0$  — исходная концентрация металла, г/л;  $C_x$  — уменьшение концентрации (в г/л), происшедшее в течение времени  $t$  от начала реакции;  $(C_0 - C_x)$  — концентрация металла по истечении времени  $t$ , г/л;  $t$  — время, мин.

Ряд авторов, применивших для вычисления константы скорости реакции формулу Богуски  $K = \frac{2,3v}{tF} \cdot \lg \frac{C_0}{C}$ , приходят к выводу, что тракто-

вать процесс осаждения металлов как чисто диффузионный можно только в некоторых пределах скорости перемешивания.

Таким образом, сложный процесс взаимного вытеснения металлов определяется рядом физико-химических факторов.

Публикуемое исследование посвящено главным образом одному из наиболее сложных случаев — осаждению золота и серебра из цианистого раствора цинком.

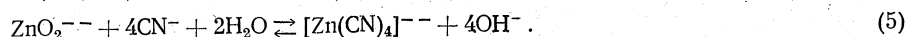
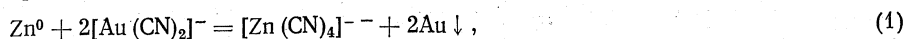
Изучению осаждения золота в зависимости от влияния различных факторов посвящены некоторые работы советских и иностранных исследователей [2]. Однако кинетика и механизм реакции почти не изучены.

Рассматриваемый случай характеризуется тем, что осаждаемый металл находится в виде комплексного соединения, кроме него в растворе, получаемом при обработке руд, могут находиться самые разнообразные примеси, зависящие от вещественного состава руды. В растворе происходят различные процессы взаимодействия: образование простых и комплексных соединений, разложение их и реакции осаждения.

Как известно, золото в цианистом растворе находится в виде комплексного соединения  $Me[Au(CN)_2]$ . Цинк растворяется с образованием соединений типа  $Me_2[Zn(CN)_4]$ . Кроме того, KCN и NaCN как соли сильного основания и слабой кислоты гидролизуют с образованием слабой кислоты HCN и сильного основания KOH, NaOH.

В производственных условиях цианирования руд в раствор вводится также щелочь.

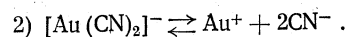
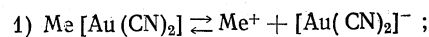
Таким образом, основные реакции при осаждении золота из цианистого раствора могут быть представлены следующим образом:



Отсюда следует, что процесс осаждения существенно зависит от концентрации цианида и щелочи и что фактический расход цинка неизбежно должен быть выше теоретически найденного количества цинка для осаждения золота. Это, как известно, подтверждается производственной практикой.

В действительности химизм процесса еще сложнее вследствие присутствия в рабочих растворах различных соединений, получающихся, как упомянуто выше, в результате взаимодействия руд с цианидом.

Реакция (1) предполагает присутствие в растворе ионов золота, т. е. диссоциацию комплексного золото-цианистого иона



Константа диссоциации  $[Au(CN)_2]^-$ :

$$K = \frac{[Au^+] \cdot [CN^-]^2}{[Au(CN)_2^-]} = 1 \cdot 10^{-28}.$$

Вследствие незначительной диссоциации иона  $[Au(CN)_2]^-$  можно его концентрацию приравнять единице; тогда ионное произведение  $[Au^+] \cdot [CN^-]^2$  будет равно  $1 \cdot 10^{-28}$ . Отсюда концентрация ионов золота приблизительно равна  $10^{-9}$ .

Подставляя в формулу электродного потенциала  $E_{Me} = E_0 + 0,059/n \lg a$  величину  $E_0$ , равную для одновалентного золота 1,5 в, и найденную

вышеприведенными вычислениями величину  $\lg a$  (концентрацию активных ионов золота), получим  $E_{Au}$  в этих условиях равный  $+0,97$  в, т. е. величину, существенно отличающуюся от нормального потенциала золота ( $+1,5$  в).

Найденная величина потенциала золота ( $+0,97$  в) не отражает того влияния, которое оказывают ионы свободного цианида, неизбежно присутствующие в растворе, а также и другие возможные примеси. Между тем это влияние существенно. Ионы  $CN^-$  как одноименные будут понижать диссоциацию  $[Au(CN)_2]^-$  и, следовательно, концентрацию активных ионов золота, что будет иметь следствием уменьшение  $E_{Au}$ .

Вычисление  $E_{Au}$  невозможно ни по формуле электродного потенциала, ни по формулам, исправленным и дополненным другими исследователями путем введения коэффициентов, характеризующих влияние всех активных ионов, находящихся в растворе. Это объясняется, во-первых, тем, что формула электродного потенциала приложима только к равновесным потенциалам, и, во-вторых, большой сложностью определения необходимых для этого коэффициентов и значений переменных величин.

В силу этого нами было произведено экспериментальное изучение величин потенциалов осаждающего (цинка) и осаждаемого (золота) металлов в зависимости от состава раствора. Изучение потенциалов цинка и золота в цианистом растворе производилось методом компенсации.

Следует отметить, что как при определении потенциала золота, так и при определении потенциала цинка получение устойчивых величин сопряжено с большими трудностями, объясняющимися, очевидно, явлениями пассивирования и активирования. Несмотря на это, удалось установить характерные зависимости потенциалов изучаемых металлов от состава раствора.

Результаты, полученные в настоящей работе, а также и в некоторых других [3], могут быть резюмированы следующим образом.

Присутствие в растворе примесей (меди, цинка и железа) изменяет потенциал золота, делая его более положительным, причем существует прямая зависимость между величиной изменения и концентрацией примеси, за исключением щелочи  $NaOH$ . Медь, цинк и железо, введенные в цианистый раствор в виде соответствующих комплексных цианистых соединений, влияют на величину потенциала золота постепенно<sup>1</sup>. Щелочь (едкий натр) до концентрации, равной  $1,0\%$ , вызывает незначительное изменение потенциала золота (до  $-0,3126$  в), увеличение концентрации  $NaOH$  выше  $1,0\%$  резко снижает потенциал золота, делая его почти в 2 раза более отрицательным ( $-0,7007$  в).

Железо в концентрации от  $0,25$  до  $3,0\%$  почти не влияло на величины осаждения золота и цинка. Характерно, что исследование скорости осаждения золота в присутствии различных примесей в растворе показало почти полное отсутствие влияния железа.

Потенциал цинка в значительной мере определяется концентрацией цианида в растворе (рис. 1). Щелочь (едкий натр) действует не столь определенно.

К процессу вытеснения одного металла из раствора, содержащего одноименные ионы, другим металлом можно приложить теорию многоэлектродных элементов. Поверхность цинка не является однородной, но представляет ряд короткозамкнутых элементов, наличие и работа которых обеспечивают нарушение эквипотенциальности поверхности и растворение цинка.

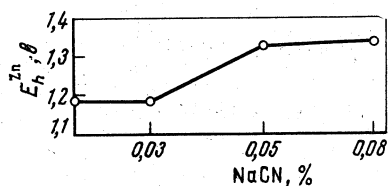
<sup>1</sup> От  $-0,2748$  в в отсутствие примесей в  $0,3\%$ -ном растворе  $NaCN$  до  $-0,0799$  в при  $0,76\%$  меди и  $-0,1278$  в при  $0,514\%$  цинка.

В то же время на катодных участках цинка происходит осаждение золота. Выделившееся золото в свою очередь также становится катодом, на котором происходит дальнейшее осаждение вытесняемого золота.

Из всего вышесказанного ясно, что осаждение золота цинком можно рассматривать как процесс, протекающий в замкнутом гальваническом элементе.

Скорость осаждения зависит от общего сопротивления системы и от связанной с ним величины протекающего тока. Последняя определяется также и составом электролита. Ввиду этого были проведены наблюдения над изменением силы тока в цианистом растворе различного состава с применением в качестве электродов золота и цинка.

Рис. 1. Изменение потенциала  $Zn$  в цианистом растворе в зависимости от концентрации цианида



Результаты, приведенные на рис. 2—4, показывают, что сила тока в значительной мере зависит от состава раствора (концентрация цианида, щелочи и меди).

Экспериментальное изучение осаждения золота цинком<sup>1</sup> [2, 4] показало, что ряд примесей, попадающих вследствие взаимодействия с рудой в цианистый раствор, оказывает весьма отрицательное действие. К такого рода веществам относятся медь, сурьма, мышьяк, сернистые соединения, селен. Как видно на рис. 5—8, при накоплении этих веществ в растворе до определенной концентрации процесс осаждения может совершенно приостановиться.

Факторами, существенно влияющими на осаждение и характеризующими физико-химическую сущность реакции, являются также температура и интенсивность перемешивания. Возрастание температуры до 35° улучшает осаждение, дальнейшее повышение температуры не оказывает влияния (рис. 9).

Температурный коэффициент в изученных пределах равен 1,03. Это дает возможность предположить, что в данных условиях осаждение золота зависит от скорости диффузии.

Перемешивание раствора весьма влияет на скорость осаждения. Это наблюдается в пределах повышения числа оборотов мешалки до 200—250 в минуту. Дальнейшее увеличение числа оборотов до 350 в минуту мало отражается на осаждении золота (рис. 10).

Кроме того, весьма существенными для хода процесса осаждения являются концентрации цианистого натрия (рис. 11) и щелочи (рис. 12).

Причина влияния тех или иных примесей, присутствующих в растворе, на процесс осаждения может быть различна. Медь и железо, как известно, в цианистых растворах находятся в комплексных соединениях  $K[Cu(CN)_2]$ ,  $K_2[Cu(CN)_3]$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Тогда как комплексная синеродистая соль железа весьма устойчива, комплексное соединение меди вследствие большей диссоциации комплексного иона легче разлагается, что является причиной образования на цинке пленки, прекращающей взаимодействие этого металла с цианистым раствором.

Некоторые исследователи цианистого процесса связывали ухудшение осаждения золота в присутствии примесей с падением потенциала.

<sup>1</sup> Условия опыта: 300 мл золотоцианистого раствора подвергались агитации с 100 мг цинковой пыли в течение 10 мин при 25°. Количество осажденного золота определялось по содержанию в растворе после осаждения.

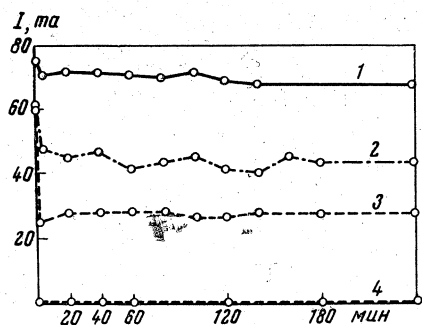


Рис. 2. Изменение силы тока в зависимости от концентраций цианида NaCN, %: 1—0,05; 2—0,07; 3—0,15; 4—без цианида

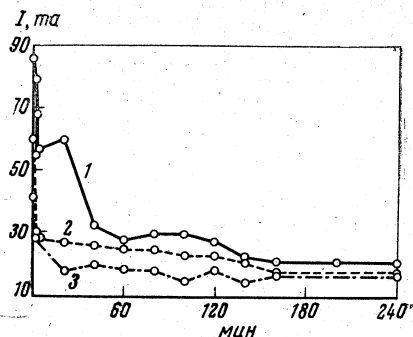


Рис. 3. Изменение силы тока в зависимости от концентрации меди Cu, %: 1—0,022; 2—0,044; 3—0,088

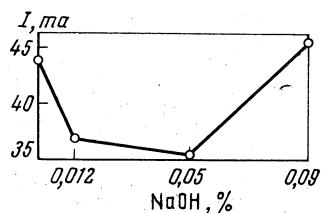


Рис. 4. Изменение силы тока в зависимости от концентрации едкого натрия

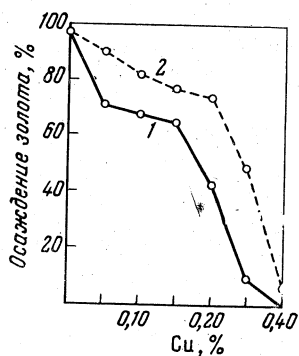


Рис. 5. Осаждение золота в зависимости от концентрации меди в растворе 1 — при  $t=25^\circ$ , 2 —  $t=35^\circ$

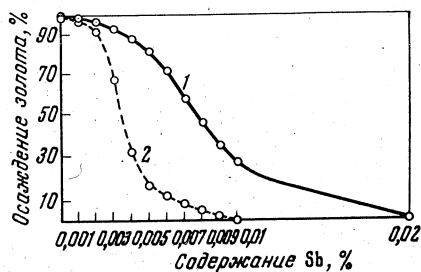


Рис. 6. Осаждение золота в зависимости от содержания сурьмы в растворе при температуре  $35^\circ\text{C}$  (1) и  $23^\circ\text{C}$  (2)

Представляет интерес также изучение реакции растворения цинка в цианистом растворе, сопутствующей осаждению золота. Реакции растворения цинка в цианиде и едком натре происходят с выделением водорода. Присутствие его имеет определенное значение, так как в момент образования он может связывать попадающий в процесс кислород и не

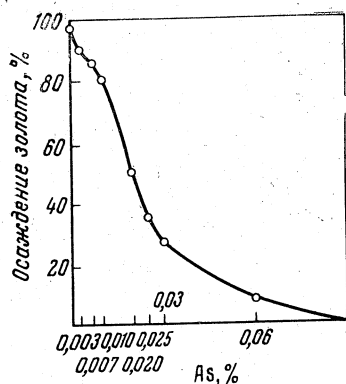


Рис. 7. Осаждение золота в зависимости от концентрации мышьяка в растворе

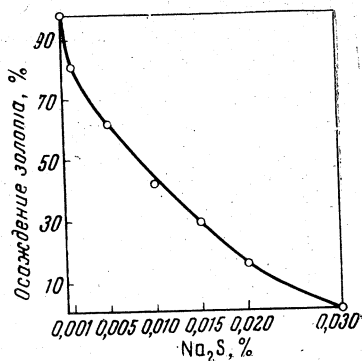


Рис. 8. Осаждение золота в зависимости от концентрации сернистого натрия в растворе

Рис. 9. Осаждение золота в зависимости от температуры раствора

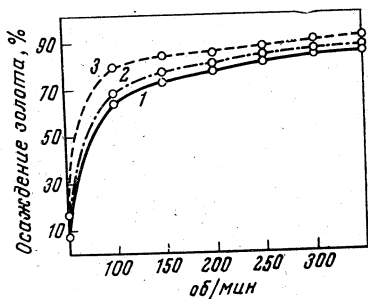
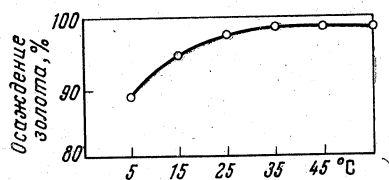


Рис. 10. Осаждение золота в зависимости от условий перемешивания раствора  
Время: ч: 1—1; 2—3; 3—6

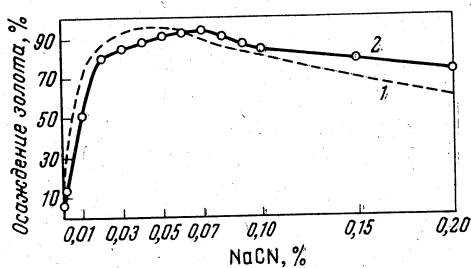
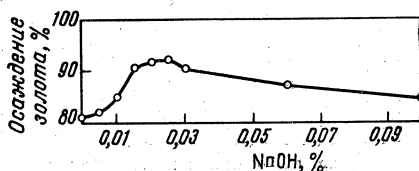


Рис. 11. Осаждение золота в зависимости от концентрации в растворе NaCN  
1 — освинцованный Zn; 2 — неосвинцованный Zn

Рис. 12. Осаждение золота в зависимости от концентрации NaOH в растворе



допускать окисления цинка и обратного растворения осажденного золота.

Избыточный водород может выделяться, поляризуя поверхность катода.

Наши опыты показали, что даже при малой концентрации щелочи, характерной для цианистого процесса, происходит растворение цинка. Что касается растворения в цианиде, то эффективность этого процесса прямо пропорциональна концентрации реагирующего раствора.

Поверхностная скорость растворения цинка в различных условиях приведена ниже<sup>1</sup>:

Концентрация NaCN, %	0,03	0,05	0,08	0,08	0,08	0,08
Концентрация NaOH, %	Нет	Нет	Нет	0,075	0,025	0,045
Поверхностная скорость растворения цинка, мг/см <sup>2</sup> ·мин	0,116	0,135	0,180	0,29	0,30	0,32

Из приведенных данных следует, что влияние повышения концентрации цианида на повышение поверхностной скорости растворения скажется в большей степени, чем влияние щелочи. При этом наблюдается некоторая разница между влиянием концентрации цианида на осаждение золота и на сопровождающее ее растворение цинка. В первом случае повышение эффективности процесса идет только в пределах до 0,05% NaCN. Затем следует постепенное снижение скорости осаждения; при растворении цинка мы не могли отметить аналогичного максимума, наблюдалась прямая зависимость. Это можно объяснить тем, что в данных условиях главным катодным процессом является выделение водорода.

## Выводы

1. Изучено влияние различных физико-химических факторов на осаждение золота цинком из цианистого раствора:

а) установлена зависимость скорости осаждения от интенсивности перемешивания раствора и от температуры, указывающая на то, что в изученных условиях определяющим фактором является скорость диффузии в растворе. Поэтому скорость осаждения при фильтрации через слой осадителя значительно выше, чем при перемешивании смеси раствора со взвешенным осадителем. Исходя из этого факта, в комбинированных флотационно-гидрометаллургических процессах (т. е. при непосредственном осаждении из пульпы) следует интенсифицировать осаждение энергичным перемешиванием и в еще большей степени повышением температуры раствора (до 40°);

б) влияние различных примесей, попадающих в цианистый раствор при обработке сложных по составу золотосодержащих руд (например, медь, сернистые соединения, селен и т. п.), объясняется осаждением их на поверхности осадителя (цинка) и образованием пленок, вследствие чего нарушается контакт осадителя с раствором;

в) в присутствии упомянутых примесей отмечаются существенные изменения величины потенциала осаждающего и осаждаемого металла (цинка и золота), а также силы тока в элементе цинк и золото (в цианистом растворе);

г) очень существенно влияние концентрации цианида и щелочи.

<sup>1</sup> Условия опытов: золотосодержащий раствор помещался в стакан, на дно которого опускалась цинковая пластинка, приклеенная к стеклу таким образом, что с растворителем соприкасалась только одна поверхность. Температура поддерживалась постоянной. Перемешивание производилось мешалкой.

2. Кислород (растворенный в воде) восстанавливается на катодных участках цинка и переходит в связанное состояние.

Затем (особенно при повышенной концентрации цианида и щелочи) происходит восстановление водорода. Последний, выделяясь на поверхности цинка, переходит в молекулярное состояние. Следствием выделения водорода является поляризация катода.

Кислород играет также большую роль в окислении осадителя (образование окиси цинка и понижение его активности).

3. Изучено растворение цинка в цианистом растворе, сопутствующее основной реакции цементации. Установлена зависимость этого процесса от концентрации цианида и щелочи (повышение скорости растворения с увеличением концентрации), а также от концентрации некоторых примесей: меди, сернистых соединений (уменьшение скорости растворения).

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Hildebrand. Proc. Phys. Soc., 56, 221 (1944).
2. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, О. К. Будникова.— Цветные металлы, 2, 23 (1945).
3. Н. А. Изгарышев, Н. А. Суворовская.— Сб. научн.-исслед. работ по металлургии золота. ОНТИ, 1, 21 (1936).
4. И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская, А. В. Астафьева.— ЖПХ, XIX, 7, 668 (1946).

## ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА ЦИНКОВОЙ АМАЛЬГАМОЙ ИЗ ЦИАНИСТОГО РАСТВОРА И НЕПОСРЕДСТВЕННО ИЗ ПУЛЬПЫ<sup>1</sup>

Совместно с М. А. КОЖУХОВОЙ

Развитие гидрометаллургии заключается в переходе к более дешевым и компактным процессам при одновременном повышении процента извлечения металлов. Следует также избегать таких дорогостоящих операций, как обезвоживание и промывка, которые вызывают потерю реагента и неотмытого металла.

Одним из авторов<sup>2</sup> указывалось, что интенсификация процессов извлечения золота заключается, в частности, в непосредственном осаждении металла из пульпы, получаемой после гидрометаллургического выщелачивания. Осадок требует дополнительной флотации, а в некоторых процессах может быть отделен от пульпы механическим путем в виде металлизированного продукта.

Метод осаждения золота цинковой амальгамой из пульпы цианистого процесса был предложен И. Н. Плаксиным в 1938 г. (Авт. свид. № 3195, 1939 г.).

Нами было предпринято изучение условий осаждения золота цинковой амальгамой из цианистой пульпы различных руд и из цианистого раствора.

Предварительно мы исследовали чистые растворы, содержащие цианистый комплекс золота  $\text{NaAu}(\text{CN})_2$ , а затем пульпы различных руд. Чистый раствор готовили растворением химически чистого золота в цианистом натрии путем агитации. В 100 мл раствора содержалось 440 мг золота и следы свободного цианида. Концентрация золота в опытах обычно составляла 2,20—2,70 мг в 100 мл раствора. Цианистую золотосодержащую пульпу приготавливали цианированием руды при соответствующих оптимальных условиях извлечения золота. Цинковую

<sup>1</sup> Цветная металлургия, 6-7, 54—60, 1941.

<sup>2</sup> Золотая промышленность, 7, 1940.

амальгаму получали из электролитного цинка и перегнанной ртути растиранием в фарфоровой ступке точных навесок ртути и тонко нарезанной цинковой стружки. Осаждение золота проводили главным образом методом агитации золотосодержащего раствора или пульпы с цинковой амальгамой.

Количество осажденного золота определяли опробованием амальгамы и раствора, для чего по окончании осаждения амальгама отделялась от раствора фильтрованием или отмывалась от пульпы.

Амальгаму обрабатывали азотной кислотой (1,14) сначала на холоду (при этом происходит бурная реакция), а затем при нагревании. Остаточное золото отфильтровывали и промывали, потом производили шерберную плавку, купелирование с присадкой серебра, разварку и взвешивание.

Раствор после отделения от него амальгамы выпаривался в чашках из свинцовой фольги, веркблей шерберовался и купелировался. По окончании осаждения определяли содержание цианистого натрия и окиси кальция в растворе и количество растворившихся цинка и ртути.

Для установления влияния концентрации цинка в амальгаме на осаждение золота была приготовлена амальгама с содержанием от 0,5 до 80% Zn. Опыты проводили с амальгамой, содержащей различное количество цинка, и при неодинаковой продолжительности осаждения. Цианистый натрий употребляли в 0,1%-ной концентрации, а окись кальция — 0,06%-ной; количество амальгамы — 1 г; осаждение продолжалось 1 и 3 ч. Результаты опытов показали, что осаждение золота возрастает по мере повышения содержания цинка в амальгаме, достигая наибольшего значения при 80% Zn.

Зависимость осаждения золота от концентрации цинка в амальгаме приведена на рис. 1.

По результатам опытов, представленных на рис. 1, можно установить, что 3-часовой контакт дает 100% извлечения золота при содержании цинка в амальгаме 60%, а заметное повышение осаждения наблюдается уже при 30%.

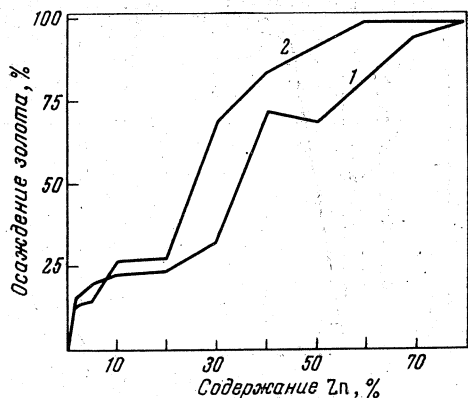
Практически амальгама с 70 или 80% Zn не может быть применена, так как при осаждении легко крошится и пемзуется, вызывая большие потери. Более низкое содержание цинка (50—60% Zn) является причиной укрупнения и окатывания амальгамы при агитации с золотосодержащим раствором или пульпой. Мы остановились на амальгаме, содержащей 60% Zn. Надо отметить, что давность приготовления амальгамы не влияет на осадительную способность.

Влияние концентрации окиси кальция на осаждение золота определялось при следующих условиях: содержание окиси кальция составляло от 0,05 до 0,5 г в 100 мл раствора; цианистый натрий был взят в 0,1%-ной концентрации, цинковая амальгама — в количестве 1 г; осаждение продолжалось 3, 6 и 12 ч.

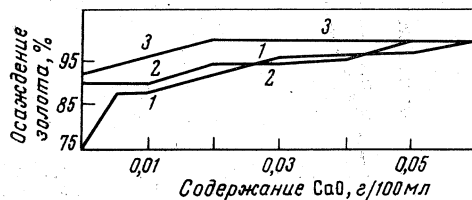
Результатами опытов установлено влияние щелочности раствора на осаждение золота (рис. 2). Без окиси кальция при 3-часовой агитации осаждается 76,68%, при шестичасовой — 90%, а осаждение в течение 12 ч дает уже 93%.

Введением окиси кальция достигается почти полное осаждение золота, которое возможно при различной концентрации этого реактива, но при условии соответствующей продолжительности осаждения. Так, золото осаждается полностью при 0,06%-ной концентрации за 3 ч, при концентрации 0,05% осаждение должно продолжаться 6 ч, а 0,04, 0,03 или 0,02%-ная концентрация потребует контакта уже в течение 12 ч.

Влияние концентрации цианистого натрия в пределах от 0,02 до 1% изучалось при 0,06%-ном содержании окиси кальция, количестве цинковой амальгамы 1 г и продолжительности осаждения 3 и 12 ч.



1

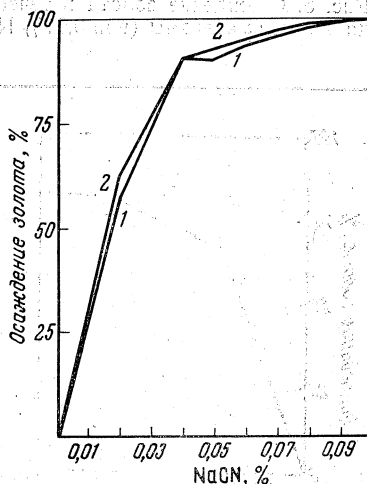


2

Рис. 1. Зависимость осаждения золота от концентрации цинка в амальгаме в течение 1 ч (1) и 3 ч (2)

Рис. 2. Зависимость осаждения золота от количества окиси кальция в растворе в течение 3 ч (1), 6 ч (2) и 12 ч (3)

Рис. 3. Осаждение золота в течение 3 ч (1) и 12 ч (2) в зависимости от концентрации цианистого натрия



3

Исследованием установлено (рис. 3), что полное осаждение достигается при концентрации цианистого натрия начиная с 0,09—0,1% и при агитации в течение 3 или 12 ч. Процент осаждения при увеличении продолжительности контакта почти не повышается.

Для выяснения влияния концентрации цианида на скорость осаждения золота были проведены опыты с 0,1 и 0,25%-ным цианистым натрием при различной (от 1 до 3 ч) продолжительности осаждения. Результаты опытов показали, что количество осажденного золота за равные промежутки времени в обоих случаях одинаково. По-видимому, применение цианистого натрия в концентрации выше 0,1% не ускоряет процесса осаждения золота.

Опытами по осаждению равных количеств золота из одинакового объема раствора при весе<sup>1</sup> цинковой амальгамы до 30 г было установлено влияние количества цинковой амальгамы на осаждение золота. Содержание золота в растворе составляло 25,3 мг/л, цианистый натрий был взят в 0,1%-ной концентрации, продолжительность осаждения 3 ч.

<sup>1</sup> Поверхность амальгамы в процессе опытов подвергается изменению, поэтому указывается вес, а не площадь ее поверхности.

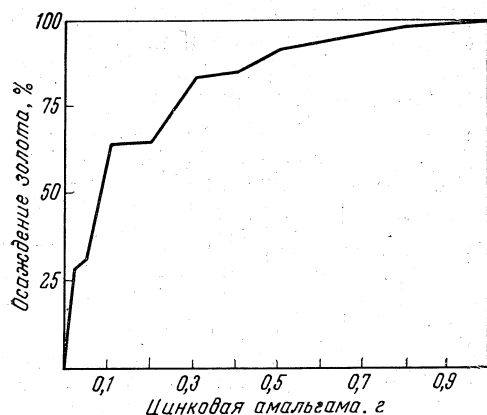


Рис. 4. Зависимость осаждения золота от количества цинковой амальгамы (при 0,1% NaCN)

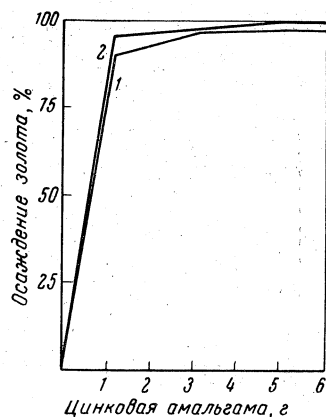


Рис. 5. Осаждение золота в течение 6 ч (1) и 12 ч (2) в зависимости от количества цинковой амальгамы (при 0,04% NaCN)

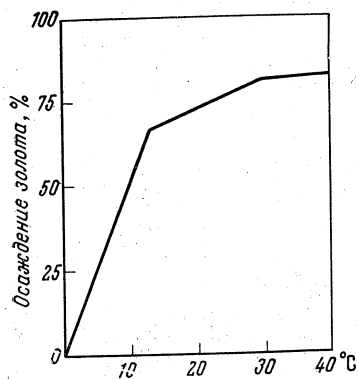


Рис. 6. Зависимость осаждения золота от температуры раствора

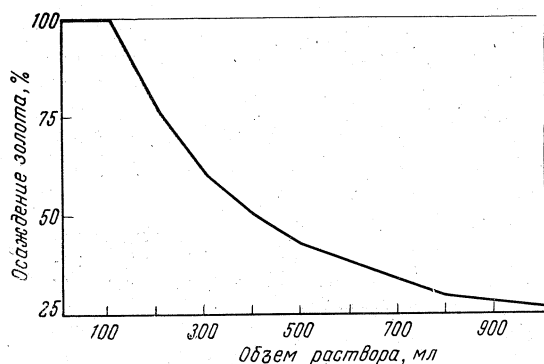


Рис. 7. Зависимость осаждения золота от объема раствора

Проведенные опыты (рис. 4) показали возможность полного осаждения золота начиная с 1 г амальгамы, или при ее поверхности<sup>1</sup> около 10 см<sup>2</sup>. Повышение количества амальгамы вызовет уменьшение продолжительности осаждения.

Нами были поставлены опыты по осаждению золота 3—5 и 10 г амальгамы в течение 20 мин. При 3 г амальгамы было получено 79,8% Au, при 5 г — 89,6%, а при 10 г достигалось полное осаждение металла. Концентрация цианистого натрия в 0,04% при 1—3 и 5 г цинковой амальгамы и 6-часовой агитации дала соответственно 89,83; 97,19 и 98,24% осаждения золота; при 10 г амальгамы было получено также 98,24% осаждения золота. При 12-часовой агитации осаждение золота

<sup>1</sup> Поверхность 1 г амальгамы определялась измерением кусочков амальгамы посредством сетки под микроскопом.

составило 90,51 и 99% при 1 и 3 г амальгамы; полное извлечение золота было получено при 5 и 10 г. Таким образом, осаждение золота и при низкой концентрации цианида может быть полным, если увеличить количество амальгамы и продолжительность осаждения (рис. 5).

Опыты с содержанием в растворе золота от 1,2 до 1000 мг/л при прежних условиях (0,1% концентрация цианистого натрия, 0,06% окиси кальция и 3-часовая продолжительность агитации) показали полное осаждение золота при количестве цинковой амальгамы 1 г.

Присутствие в растворе в качестве примесей 0,005—0,4%  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_3$  (по меди); 0,005—0,8%  $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  (по цинку), 0,005—0,7%  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (по железу) и 0,005—1%  $\text{Na}_2\text{S}$  не мешает осаждению золота.

Роданистый калий оказывает некоторое, хотя и незначительное, тормозящее действие. По-видимому, это объясняется разложением данного реактива с выделением серы на поверхности амальгамы. В присутствии роданистого калия в растворе остается 8—10% Au. Полное осаждение может быть получено при увеличении количества амальгамы до 2—3 г.

Опытами, проведенными в течение 45 мин в термоагитаторе при 13; 20; 30 и 40°, установлено, что повышение температуры в указанных пределах увеличивает количество осажденного золота от 67,17 до 82,07% (рис. 6).

Объем раствора, изменяемый от 50 до 1000 мл, при постоянном содержании золота в количестве 2,5 мг и процент осаждения золота находятся в обратной зависимости. Полное осаждение золота достигнуто при объеме раствора в 50 и 100 мл. Увеличение объема сопровождается снижением процента осаждения золота и доходит до 28% при объеме 1000 мл (рис. 7).

Освинцовывание амальгамы производилось погружением ее на 1—2 мин в 10%-ный раствор уксуснокислого свинца или прибавлением 1 мл того же реагента в раствор, в котором производится осаждение золота. Опыты показали, что освинцовывание повышает осаждение золота на 2,5%, а с добавкой уксуснокислого свинца осаждение составляет 91,67%, что дает повышение на 3,75%.

Для выявления наиболее эффективного метода соприкосновения амальгамы с раствором были испытаны методы осаждения: 1) агитацией в склянках или в стаканах (в последнем случае при перемешивании мешалкой); 2) на медных, покрытых 60%-ной цинковой амальгамой пластинах, в стаканах при перемешивании мешалкой; 3) пропусканием золотосодержащего раствора по шлюзу с карманами, в которые помещена цинковая амальгама; 4) пропусканием раствора в ящике с перегородками при волнообразной циркуляции раствора по принципу цинкового цементатора.

Методы агитации и осаждения на пластинах дали почти одинаковые результаты (рис. 8); осаждение заканчивалось полностью в течение 3 ч. Два последних метода в течение того же времени агитации дали полное извлечение золота.

Для осаждения золота из пульпы различных руд методом бутылочных проб цианистая золотосодержащая пульпа готовилась путем обработки руды раствором цианида в оптимальных условиях.

Осаждение золота проводилось вместе с растворением его, причем амальгама вводилась в пульпу или одновременно с началом цианирования, или спустя некоторое время. По окончании цианирования и осаждения раствор отфильтровывался, амальгама отмывалась и каждый компонент опробывался на золото.

Концентрация цианистого натрия при осаждении золота из пульпы руды составляла 0,075%, а окиси кальция — 0,06%.

Опытами было установлено, что количество цинковой амальгамы, необходимое для полного осаждения золота (в растворе остаются следы золота), должно составлять 2 г на навеску руды в 210 г при продолжительности осаждения 12 ч или 3 г при 10 ч. Время осаждения включалось в необходимую продолжительность цианирования. Извлечение золота из руды составляло, как и при обычном цианировании (без одновременного осаждения), 90—95%.

Расход цианида не превышал 0,3—0,5 кг/т. Отмывка амальгамы происходила быстро и легко; амальгама не пемзовалась; кусочки амальгамы при агитации несколько укрупнялись и окатывались; потеря амальгамы не было.

Концентрация цианида в пульпе исследуемой руды при осаждении равнялась 0,12%, окиси кальция — 0,065%. Полное осаждение золота было достигнуто при 3 г амальгамы на навеску руды в 210 г и продолжительности осаждения 5 ч. Извлечение золота 100%, расход цианида нормальный (0,26 кг/т); амальгама отмывалась легко и без потерь.

Концентрация цианистого натрия и окиси кальция в пульпе цианирования хвостов (из отвалов) обогатительной фабрики составляла 0,195% NaCN и 0,065% CaO. Полное осаждение золота из пульпы было получено при 2 г амальгамы на навеску руды в 250 г и длительности осаждения 3 ч. Извлечение золота из руды нормальное. Расход цианида повысился до 2,1 вместо 1,2 кг/т, что объясняется значительной крепостью цианида в пульпе и вследствие этого повышенной растворимостью цинка из амальгамы.

Необходимо отметить, что отмывка амальгамы при осаждении золота из пульпы хвостов обогатительной фабрики представляет медленную и трудную операцию, по-видимому, из-за наличия в хвостах тяжелой фракции — сульфидов, вследствие чего амальгама пемзуется, а часть сульфидов амальгамируется и поглощается амальгамой.

В пульпе кварце-баритовой руды в опытах по осаждению содержалось 0,07% цианистого натрия и 0,02% окиси кальция. Осаждение золота из пульпы на 100% (в пульпе при этом остаются следы золота) получено при количестве амальгамы 7,5 г на 310 г руды и при 5-часовом осаждении. Извлечение золота нормальное. Расход цианида 1,8 кг/т вместо обычных 1,2 кг/т.

Большее по сравнению с предыдущими случаями количество цинковой амальгамы для полного осаждения золота объясняется низкой щелочностью и несколько пониженной концентрацией цианида в пульпе этой руды.

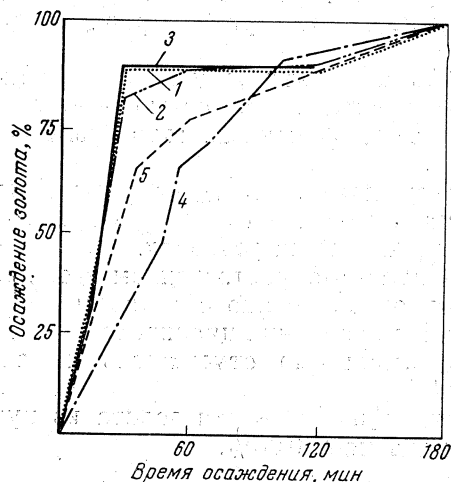


Рис. 8. Зависимость осаждения золота от условий контакта амальгамы и раствора

- 1 — агитация в склянках;
- 2 — агитация в стакане;
- 3 — осаждение на медных, покрытых цинковой амальгамой пластинках;
- 4 — пропускание раствора по шлюзу;
- 5 — осаждение по принципу цинкового цементатора

Рис. 9. Осаждение золота из пульпы различных руд в зависимости от количества цинковой амальгамы

- 1 — исследуемая руда;
- 2 — хвосты обогатительной фабрики;
- 3 — кварце-баритовая руда

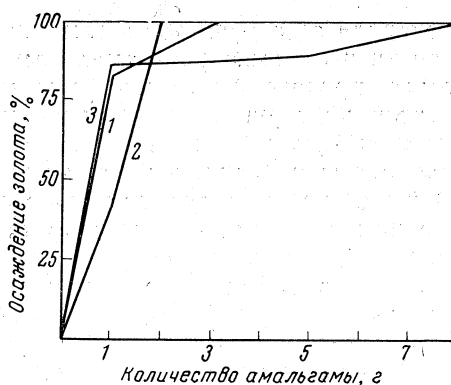
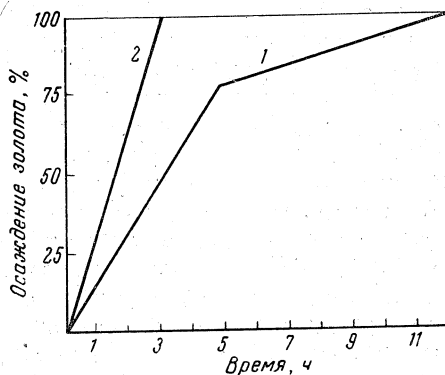


Рис. 10. Осаждение золота из пульпы различных руд в зависимости от продолжительности осаждения

- 1 — исследуемая руда;
- 2 — хвосты обогатительной фабрики;



Отмывка амальгамы при наличии в руде сульфидов может вызвать некоторые затруднения. Амальгама пемзуется, в ней имеются включения сульфидов.

На рис. 9 показана зависимость осаждения золота из пульпы различных руд от количества цинковой амальгамы (на 210 г), а на рис. 10 — от продолжительности осаждения.

При нормальных условиях осаждения (концентрация цианистого натрия не ниже 0,1% и окиси кальция не ниже 0,06%) количество вводимой амальгамы составляет 8—9,5 кг/т руды, продолжительность осаждения 3—5 ч. При уменьшении концентрации цианистого натрия и окиси кальция необходимо производить осаждение в течение более продолжительного времени или употреблять большее количество амальгамы.

Нами производились опыты и по осаждению золота из пульпы различных руд в амальгаматоре Хойта. Амальгаматор Хойта (лабораторный) представляет железный или медный ящик длиной 670 мм и шириной 160 мм с семью карманами шириной 22 мм и глубиной 40 мм, в которые сверху опущены вертикальные перегородки из железа или меди. Цинковая амальгама загружается в первые пять карманов, а два последние служат для улавливания сносимой амальгамы.

Пульпа готовилась в агитаторе Уоллеса цианированием руды в соответствующих условиях, после чего пропускалась через амальгаматор один или несколько раз. При надлежащей скорости пропускания пульпы заиливания карманов не происходило. В карманах вместе с амальгамой оставалось лишь небольшое количество самой тяжелой фракции руды.

Для контроля за сносом амальгамы хвосты в ряде опытов просматривались, но ни в одном случае амальгамы в них обнаружено не было.

Опыты, проведенные с различными рудами, показали, что амальгаматор этой конструкции вследствие кратковременного контакта в нем пульпы с амальгамой и недостаточной поверхности амальгамы не может полностью разрешить задачи непосредственного осаждения золота из пульпы (в нем происходит только отделение амальгамы от пульпы). Осаждение же следует проводить в каком-то другом аппарате.

В связи с этим дальнейшие опыты были видоизменены. Приготовление пульпы и вместе с тем одновременное осаждение проводилось в агитаторе Уоллеса, куда, спустя некоторое время после начала агитации, загружалась цинковая амальгама в количестве 150 г на 5 кг руды.

Для более полного контакта пульпы с амальгамой в некоторых опытах в агитатор подвешивались медные листы, натертые 60%-ной цинковой амальгамой. Осаждение золота в опытах достигало 100%.

Также были проведены опыты осаждения золота цинковой амальгамой из пульпы исследуемой руды в шаровых фарфоровых мельницах. Амальгама в количестве 5 г на навеску руды в 300 г вводилась в пульпу сразу, в момент начала цианирования, или через некоторое время. Количество осажденного золота в обоих случаях составило 98% за 12 ч.

Для обработки амальгамы применялись: а) серная кислота различной концентрации (для растворения цинка) с последующей отгонкой ртути и б) отгонка ртути с обработкой остатка серной кислотой.

Отгонка ртути дала лучшие результаты, так как в первом методе должна применяться крепкая серная кислота не ниже 60%, и расход ее очень велик — около 20 кг/т амальгамы против 3 кг серной кислоты крепостью 12—15% по второму методу.

Для полной отгонки ртути при обработке амальгамы по второму способу необходимо амальгаму предварительно смешать с песком. В случае конструирования специальных реторт наиболее целесообразным способом обработки амальгамы является отгонка ртути с последующей дистилляцией цинка в том же аппарате. Такой способ известен в металлургии платины.

В производственных условиях наиболее удобным типом аппарата для непосредственного осаждения является вращающийся барабан с радиально поставленными перегородками, между которыми пульпа движется по зигзагообразному пути, или же аппараты амальгамационного типа: бочки, чаны — амальгаматоры, небольшие мельницы периодического действия и т. п. Например, при обработке концентратов или богатых руд процесс осаждения можно вести с одновременной амальгамацией в цианистом растворе, для чего в аппарат загружаются цинковая амальгама, ртуть и цианистый раствор. После обработки в течение времени, необходимого для извлечения металла частично в амальгаму и частично в цианистый раствор, в аппарат добавляют цинковую амальгаму или поверхностно амальгамированный цинк. При действии последних весь металл переводится в амальгаму, которая в ловушках и на подшлюзках или на амальгаматоре Хойта отделяется от цианистого раствора, не содержащего золота и серебра. Одним из указанных выше способов из амальгамы получают лигатурное золото.

Процесс обработки рудных и шлиховых концентратов амальгамацией в цианистом растворе с добавкой цинковой амальгамы может быть в настоящее время внедрен в ряде предприятий золотой и цветной промышленности, так как он дает весьма высокое извлечение с применением простейшей амальгамационной аппаратуры. Этим совмещаются выгоды двух гидрометаллургических процессов: высокий процент извлечения при цианировании и простота аппаратного оформления, свойственного амальгамации.

### III. ИОНООБМЕННЫЕ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

В последние годы жизни исследования И. Н. Плаксина были посвящены главным образом изучению и разработке новых гидрометаллургических процессов.

Очень большое значение для развития отечественной гидрометаллургии имеют работы И. Н. Плаксина в области ионообменной сорбции и жидкостной экстракции. Впервые в нашей стране И. Н. Плаксин выдвинул проблему применения ионообменной сорбции на смолах для извлечения золота и серебра из цианистых растворов и пульп при переработке руд и концентратов цианистым процессом. Им и его сотрудниками проведены обширные исследования по изучению теоретических основ и технологии данного процесса, в частности, разработан эффективный процесс так называемого сорбционного выщелачивания, т. е. совмещения процессов выщелачивания и ионообменной сорбции, нашедший в настоящее время практическое осуществление в золотой промышленности.

Большой интерес представляют работы И. Н. Плаксина по использованию ионообменных смол для повышения извлечения некоторых металлов платиновой группы.

Внедрение в производство разработанного И. Н. Плаксиным метода селективного выделения платиновых металлов из сульфатных растворов позволит получать дополнительные количества ценных металлов и даст значительный экономический эффект.

В работах последнего времени И. Н. Плаксиным установлены некоторые новые направления в области применения экстракционной технологии. Показанная возможность применения жидкостной экстракции в этой области представляет интерес как в случае первичной переработки руд, так и для разделения и рафинирования редкоземельных элементов.

Как известно, РЗЭ встречаются во многих минеральных ассоциациях. В некоторых случаях они не могут быть переведены целиком в богатые концентраты. Для таких руд возникает вопрос о применении кислотного вскрытия промежуточного продукта или бедного концентрата с последующей экстракцией. Такого рода случай исследован И. Н. Плаксиным на примере железо-флюорито-редкоземельной руды.

В первых работах изучалась эффективность вскрытия рудных продуктов (содержащих преимущественно паризит, монацит и бастнезит) азотной кислотой с последующей экстракцией трибутилфосфатом.

Дальнейшие работы по экстракции РЗЭ после солянокислого вскрытия позволили применить ДЭГФК (дидваэтилгексилфосфорную кислоту) с предварительным восстановлением железа.

Далеко не полный обзор работ И. Н. Плаксина в области применения ионообменной и экстракционной технологии показывает, что труды И. Н. Плаксина еще долгое время будут основополагающими при разработке направлений дальнейшего развития гидрометаллургии.

Современная технология гидрометаллургии как в первичных, так и в аффинажных процессах в течение 12 лет в ряде случаев видоизменена введением сорбционной и экстракционной технологии [1].

Как видно по материалам ряда международных конгрессов и конференций, особенно значительным это внедрение новых процессов оказалось в технологии производства урана [2]. Перспектива дальнейшего развития извлечения и очистки металлов ставит еще большие задачи возможного применения этих весьма прогрессивных процессов в области гидрометаллургии и обогащения руд. В частности, следует предвидеть не только их развитие в гидрометаллургии [3], но и в комбинированных обогатительно-гидрометаллургических методах переработки сырья [1].

В связи с этим исследования в области ионного обмена и экстракции становятся столь обширными, что рассмотрение даже главнейших работ в пределах одной статьи неосуществимо.

Как известно, вопросы ионообменного извлечения ксантогената почти не изучены. Так, в недавно опубликованном трактате по хроматографии в органической химии Ледерера имеется лишь беглое упоминание о хроматографическом разделении ксантогенатов на бумаге. Поэтому новым направлением работ в области применения ионообменных смол является устранение вредного влияния нежелательных компонентов жидкой фазы, препятствующих нормальному осуществлению выщелачивания, в частности устранение влияния флотореагентов. Эта задача потребовала постановки исследований как в институтах, так и непосредственно на флотационно-гидрометаллургических предприятиях.

В итоге работ С. А. Тэтару по флотации молибденовых руд и по флотационно-цианистому процессу показана возможность сорбции сульфгидрильных соединений рядом анионитов АН-17, АН-18, Дауэкс-2 и др., что может быть применено как для удаления, так и для регенерации и для контроля. Экономический подсчет показывает эффективность применения ионитов для этих целей [1].

В последнее время А. М. Околович с сотрудниками проводили изучение ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы с целью выяснения причин, влияющих на повышенную флотационную активность сфалерита в цикле медно-свинцовой флотации. С этой целью применены катиониты: КУ-1, КУ-2, СГ-1, сульфоуголь и аниониты АМП, АВ-17, АМ. Проведенная работа показала перспективность применения ионообменных смол для расшифровки ионного состава жидкой фазы промышленной пульпы при изучении его влияния на извлечение минералов при обогащении сложных полиметаллических руд.

В связи с сорбцией ксантогенатов ионитами следует также отметить, что ионные реагенты-собиратели хорошо сорбируются сильноосновными анионитами. Принимая прямолинейную зависимость сродства анионитов к анионам от их рефракции, получим, что электронная поляризуемость  $\alpha_{эл} = (\frac{3}{4}\pi N) R_m$  ( $R_m$  — молекулярная рефракция) растет с увеличением числа атомов углерода в аполярной группе [10]. Таким образом, по возрастанию сродства к сильноосновным анионитам ксантогенативные располагаются в следующий ряд: <этиловый < пропиловый < бутиловый < амилловый. Для элюирования гомологов, производных ксантогеновой кислоты с более длинной углеводородной цепью (гексилловый, гептиловый и т. д.), потребуются элюанты, еще более концентрированные по хлористому натрию.

Изучение кинетики сорбции показало постоянство коэффициента

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 6, 32—40, 1964.

диффузии для сорбции анионов на смолах разной крупности. При раз-  
ной продолжительности контакта, соответствующей насыщению, мож-  
но считать, что сорбция в данных условиях регулируется диффузией  
ксантат-ионов в аниониты.

Следует отметить возможность разрушения некоторых ксантогена-  
тов тяжелых металлов слабокислотными карбоксильными катионитами.  
В частности, в наших работах удалось разложить бутилксантогенат цин-  
ка трехкратным контактом со слабокислотным катионитом СГ-1. С тер-  
модинамической точки зрения подобная реакция вполне возможна, если  
учесть, что изменение свободной энергии при сорбции катионов на кати-  
оните составляет около 10 ккал, в то время как изменение свободной  
энергии при адсорбции ксантогената минералом составляет лишь не-  
сколько калорий.

Дальнейшее развитие этой возможности, вероятно, связано с приме-  
нением электронообменных (редокс) смол, что позволит восстанавли-  
вать ионы до низших валентных состояний.

Полученные С. А. Тэтару экспериментальные данные об увеличении  
сродства сильноосновных анионитов к производным ксантогеновой кис-  
лоты по мере увеличения длины углеводородной группы подтверждают-  
ся расчетом поляризуемости этих соединений.

Прямо пропорциональная зависимость поляризуемости от рефрак-  
ции позволит выражать сродство либо посредством рефракции, либо  
посредством поляризуемости. Для технологических целей целесообраз-  
нее выражать сродство сильноосновных анионитов к ксантогеновым  
гомологам посредством рефракции, так как она измеряется более ощути-  
мой величиной. В свое время, как известно, в наших более ранних рабо-  
тах была показана возможность регенерации цианистых соединений, не  
говоря уже об ускоряющем воздействии смол в условиях некоторых про-  
цессов на сорбционное выщелачивание [5].

Осуществление ионообменной сорбции в быстро развивающихся об-  
ластях гидрометаллургии делает необходимым рассмотрение некоторых  
закономерностей сорбции и введения новых методов исследования  
прежде всего с целью сравнительной оценки ионитов [6].

Многочисленные трудности, возникающие при десорбции цианистых  
солей, и невозможность элюирования последних растворами минераль-  
ных кислот и щелочей исключают сколько-нибудь заметную обратимость  
обмена. Необратимость обмена и относительно высокая избирательность  
анионитов, особенно низкоосновных, к анионам благородных металлов  
показывают, что ионообменная сорбция комплексных цианистых анио-  
нов сопровождается комплексообразованием с катионными группами  
смолы. Это обстоятельство важно для понимания закономерностей  
сорбции комплексных цианистых и, по-видимому, многих других  
ионов.

При ионном обмене ван-дер-ваальсовские силы не принимают уча-  
стия или не имеют какого-либо значения. Электростатические же и поля-  
ризационные силы, действуя одновременно, являются определяющими.  
В то же время наблюдается преобладание тех или иных в условиях  
анионного и катионного обменов. Так, катионный обмен определяется  
преимущественно электростатическими силами. Вместе с тем почти  
все анионы обладают высокой поляризуемостью, и силы поляризации  
сказываются на разнице в поведении анионов при ионообменной  
сорбции.

Вопросу сродства некоторых анионов от поляризуемости посвящены  
работы Грегора и Эвереста с сотрудниками [4]. Положенное в основу по-  
следних представление о значении ионной рефракции не всегда отражает  
физическую природу процесса. Для сопоставления и оценки сродства  
значения ионных рефракций следует отнести к одной валентной связи,

образуемой комплексным анионом с катионными группами смолы. В этом случае возникает возможность сравнения сорбируемости разновалентных анионов по эквивалентной рефракции аналогично координатным рефракциям, предложенным для комплексных соединений Якшиным. Понятие эквивалентной рефракции относительно в том смысле, что оно предполагает допущение равноудаленности многовалентного аниона от связанных с ним обменных групп смолы, что, очевидно, не совсем верно.

Поляризуемость как мера возможной деформируемости иона зависит, во-первых, от силы связи внешних электронов с ядром, во-вторых, от атомности иона, лежащей в основе молекулярного веса, что нашло отражение в формуле для определения рефракции, где молекулярный вес — один из основных множителей<sup>1</sup>. В общем ряду однотипных соединений деформируемость тем больше, чем выше молекулярный вес. Однако и в этом случае следует пользоваться весом, отнесенным к одной валентной связи комплексного аниона с обменными группами смолы, т. е. грамм-эквивалентом. В этом случае относительное сродство и сорбируемость определяются величиной грамм-эквивалента одновременно с учетом и поляризуемости, и расположения анионов в смоле.

Для несимметричных однотипных ионов вообще оценка сродства по поляризуемости или грамм-эквивалентам не всегда может быть применена. Примером этого является известный ряд сродства к смолам галогенат-ионов типа  $\text{GO}_3$ . Наблюдаемое сродство — результат наличия твердых дипольных моментов данных ионов; при этом диполь тем меньше, чем тяжелее центральный ион (по ряду  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ), а поляризуемость растет в обратном порядке ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ). Наблюдаемое отклонение, надо думать, — результат действия противоположных сил, из которых ориентация превосходит деформацию. Эти структурно-энергетические представления следует отметить в отличие от довольно упрощенной точки зрения, существующей у авторов [4] и развитой как основной способ оценки сорбции ионов смолами на Конференции по обогащению руд и гидрометаллургии в Каннах (1963 г.).

Эта точка зрения состоит в том, что у таких смол, как содержащих функциональные группы —  $\text{SO}_3^-$  или  $\text{NR}_3^+$ , сродство ионов возрастает с увеличением парциальной молярной энтропии  $S^\circ$  соответствующих ионов. Правда, сами авторы вынуждены признать, что этот порядок применим к ионам одинаковой валентности и что значения энтропий гидратации предпочтительнее, чем их метод сравнения. По-видимому, отсутствие соответствующих данных не позволяет им встать на второй, более правильный путь.

В связи с этим нельзя не остановиться на экспериментальных исследованиях, проведенных в лаборатории редких элементов ИГД С. П. Зайцевой, В. И. Солнышкиным и Т. Ф. Бровкиной, а затем С. Б. Макаровой и В. И. Солнышкиным. Эти работы показали, что величины теплот смачивания, определенные в калориметре с эквивалентным теплообменом (так называемый адиабатический калориметр), находятся в корреляции с поглотительной способностью смол [9]. Определение теплот смачивания может быть полезным при подборе того или иного процесса для определенных веществ, адсорбируемых из раствора. Изучение теплот смачивания некоторых ионитов отечественного и зарубежного производства показало, что величина их связана со структурой ионогенных групп.

Чем выше степень гидратации ионов, тем сильнее заряд ионогенных групп. Как показывают калориметрические измерения, различные фор-

<sup>1</sup> Удельная рефракция —  $R = n^2 - 1 / (n^2 + 2) d$ ; молекулярная рефракция —  $R \times M$ ,  $n$  — показатель преломления;  $d$  — удельный вес.

ТАБЛИЦА 1

Теплоты смачивания анионитов, *кал/г*

Смола	Cl-форма	ОН-форма	Смола	Cl-форма	ОН-форма
AB-17-6м	27,6	27,0	ЭДЭ-10п	20,3	23,0
AB-18	18,5	18,4	ВП-1	32,7	12,3
AB-27	16,7	14,8	ВП-1А	41,7	35,7
АН-18	16,8	7,2	АЭ-1А	15,8	18,7
АН-23	30,3	21,1	АЭ-1	12,8	0,6

мы ионообменных смол имеют различную величину теплот смачивания (табл. 1).

Сопоставление приведенных теплот смачивания с поглотительной способностью смол показывает, что определение теплот смачивания может быть полезным при подборе того или иного процесса для определения веществ, адсорбируемых из растворов. Это направление исследований является новым и нуждается в дальнейшем накоплении материала, но уже в настоящее время оно позволяет получать данные, полезные для оценки и сопоставления смол и угля, выяснения механизма сорбции.

В литературе отмечается значительное влияние кислорода на состояние ионогенных групп различных смол и особенно анионитов. Изучение влияния кислорода приобретает особую важность при применении анионообменных смол в условиях цианистого процесса, где кислород является необходимым агентом для успешного растворения благородных металлов. В табл. 2 приведены данные теплот смачивания ионообменных смол, высушенных во влажном состоянии на открытом воздухе при 95—100° С.

ТАБЛИЦА 2

Влияние кислорода воздуха на теплоты смачивания смол, *кал/г*

Смола	Cl-форма	Cl-форма после сушки на воздухе при 95—100° С	ОН-форма	ОН-форма после 3—4-кратной сушки на воздухе при 95—100° С
AB-18	13,5	19,4	13,4	12,1
AB-17-6м	27,6	16,3	27,0	8,4
AB-27	16,7	20,7	14,8	4,5
АН-18	16,8	12,1	7,2	1,4
АН-23	30,3	34,8	21,1	14,5
АН-1	7,6	10,6	7,0	2,2
АН-2Фг	13,9	12,0	4,0	0,8
АН-2Ф	17,2	19,7	19,7	8,4
ЭДЭ-10п	20,3	23,6	23,0	13,4

Приведенные результаты показывают, что кислород воздуха оказывает разрушительное действие на ионогенные группы многих смол и наиболее сильное на смолы AB-27, АН-18 и АН-2Фг, теплоты смачивания которых после трехкратной сушки на воздухе во влажном состоянии уменьшаются в 10—15 раз.

Теплота смачивания смолы AB-17-6 уменьшается в тех же условиях в 3 раза. Наиболее стойкими по отношению к окислительному действию кислорода оказались смолы AB-18 и ЭДЭ-10п, теплоты смачивания которых снижаются незначительно.

Выбор сорбентов для применения их в производственных условиях должен основываться на сопоставлении ряда факторов, определяющих не только высокие сорбционные свойства смолы, но и значительную стойкость ее в процессе использования.

Советскими и зарубежными учеными в последние годы изучены процессы сорбции на ионитах хлоридных, нитратных и аминок комплексов платиновых металлов в аналитических целях. Большой интерес представляет использование ионообменных смол для извлечения из солянокислых растворов хлорокомплексов платиновых металлов. Исследования в этом направлении проведены в Институте стали и сплавов А. А. Коробкиным [7].

Примененные в работе аниониты отечественного производства ЭДЭ-10п и АН-2Ф показали высокие сорбционные качества. Они обладают большой обменной емкостью, что позволяет считать их перспективными в процессах аффинажа металлов платиновой группы и улавливания платиновых металлов из сточных вод различных производств.

Также перспективна возможность применения ионообменных смол для повышения извлечения некоторых металлов платиновой группы (особенно иридия) из ряда металлургических полупродуктов. В настоящее время извлечение иридия в товарную продукцию составляет крайне малую величину, а основная часть его теряется с оборотными сульфатными растворами, обработка которых не дает должного эффекта.

В 1961—1962 гг. (И. Н. Попковым) проведена работа по извлечению из сульфатных растворов иридия, рутения и родия при помощи ионообменных смол. При этом методы электролиза растворов с ионитовыми мембранами и сорбции платиноидов катионитами и анионитами позволили установить, что в сульфатных растворах спутники платины находятся главным образом в катионной форме. Однако применение катионитов для извлечения платиноидов из сульфатных растворов невозможно ввиду присутствия в растворах преобладающих количеств тяжелых металлов и низкого сродства катионов платиновых металлов к большому числу испытанных катионитов.

Разработан метод селективного выделения платиновых металлов из сульфатных растворов с применением анионообменных смол. Суть метода заключается в переводе металлов-спутников из катионной формы в комплексные соединения анионного типа, что легко достигается обработкой растворов пропусканием через слой анионита [8].

Применение таких анионитов, как АВ-18, АВ-17, АН-23, АН-25 и другие, позволяет извлекать из хлорированных сульфатных растворов более 90% ранее терявшегося иридия. При этом из растворов извлекаются также и другие металлы платиновой группы. Внедрение данного процесса в производство позволит получать дополнительные количества ценных металлов и даст значительный экономический эффект [8].

Широкое промышленное применение ионообменных смол пока сдерживается их ограниченным выпуском и высокой стоимостью. В ближайшее время необходимо принять меры для увеличения производства этих смол, снижения их стоимости и расширения номенклатуры с учетом потребностей предприятий цветной металлургии.

М. С. Гирдасовым изучено влияние основных факторов на процесс ионообменной сорбции золота, установлены оптимальные параметры процесса. В заводских условиях в укрупненном масштабе осуществлен процесс сорбции золота анионитом АН-18 непосредственно из цианистой пульпы, непрерывно протекающей через последовательно соединенные аппараты типа «Пачук»<sup>1</sup>. Плотность пульпы составляла 52—54%

<sup>1</sup> Непрерывный процесс сорбции из пульпы впервые осуществлен в большом промышленном масштабе в урановой промышленности (см. Б. Н. Ласкорин и др.— Атомная энергия, 1960, 9, вып. 4).

твердого. Испытание показало, что внедрение процесса позволит коренным образом упростить технологическую схему обработки руды с одновременным повышением извлечения золота из руды.

Поглощение золота из растворов или пульпы является первым этапом общего процесса извлечения золота при помощи ионообменных смол. Второй этап этого процесса — элюирование (вытеснение) золота из насыщенного анионита, получение золота в металлическом виде и регенерация анионита. Элюирование золота и регенерация смолы могут проводиться органическими растворителями (ацетон, спирты) с добавкой кислот, водными растворами роданистых солей и подкисленным раствором тиокарбамида. Раствор тиокарбамида  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  перед другими элюирующими реагентами имеет преимущество.

Элюирование и получение золота в металлическом виде обычно представляют собой две самостоятельные операции: 1) элюирование ведется путем пропускания соответствующего раствора через колонки с насыщенной смолой; 2) для извлечения золота из элюата (тиокарбамидного раствора) применяют способ цементации свинцовой пылью.

Отсутствие рационального способа получения золота со смолы в металлическом виде и регенерации смолы тормозит внедрение ионообменного процесса в промышленность.

Для извлечения золота из раствора тиокарбамида применен электролиз. Кроме того, операции элюирования и электроосаждения золота совмещены во времени и в аппаратуре (процесс электроэлюирования). Электроэлюирование проводится в герметически закрывающемся аппарате (электролизере) с конусным дном. Процесс позволяет попутно регенерировать цианид, поглощаемый анионитом из цианистого раствора или пульпы в количестве около 5% от веса анионита. Образующаяся синильная кислота вместе с продуваемым воздухом через отверстие в крышке электролизера направляется в поглотительные колонки с раствором щелочи (4%-ным раствор  $\text{NaOH}$ ). Установлено, что таким путем может быть получен крепкий цианистый раствор (до 3% по  $\text{NaCN}$ ), который может быть снова использован в цианистом процессе для растворения золота.

Путем многократных чередований насыщения анионита золотом и электроэлюирования установлено, что анионит в этом процессе практически полностью регенерируется.

Продолжительность процесса электроэлюирования — 24—30 ч. На фабрике производительностью 600 т/сутки при работе по ионообменному процессу потребуются три электролизера объемом 0,75 м<sup>3</sup> каждый. На перезарядку смолы при электроэлюировании расход концентрированной соляной кислоты составляет около 30 кг в расчете на 1 кг извлекаемого золота. Расход электроэнергии — 6 квт·ч на 1 кг золота.

Экстракционная технология имеет еще более широкие перспективы, чем сорбционная. В то же время некоторые технические задачи ею не решены или решаются в недостаточной степени. К ним, например, относится экстракция непосредственно из пульпы, экстракция из карбонатных растворов.

Существенные вопросы стоят в области теории экстракции. Исследования последних лет в достаточной степени показывают, что в основе этих процессов во многих случаях лежит химизм взаимодействия, приводящий к образованию сложных гидратных и сольватных соединений. Кроме того, заслуживает внимания изучение физико-химических свойств экстрагируемых соединений как поверхностно-активных гетерополярных веществ, возникающих при взаимодействии экстрагентов с соединениями, извлекаемыми в органическую фазу.

Как было установлено впервые в работе [11], экстракция благородных металлов возможна из щелочных цианистых растворов [12]. При

изучении данного вопроса с применением триоктиламинов (ТОА) были показаны две особенности химизма экстракции. ТОА в любых средах выступает как ониевый катион ( $R_3NH^+$ ), обуславливая анионообменную экстракцию. При экспериментальном установлении сродства к ТОА шести цианистых комплексных ионов пять металлов располагаются в порядке, обратный тому, который отвечает электростатической природе взаимодействия ионов  $R_3NH^+$  и  $Me(CN)_n^{m-}$ . Порядок сродства комплексных цианистых ионов определяется их поляризуемостью. Как подтверждают исследования, между анионом и алкиламмониевым катионом возникает гомеополлярная связь. Оценка сродства цианистых комплексных ионов к ТОА по их поляризуемости позволяет объяснить порядок их экстракции, причем для однозарядных ионов — количественно [13].

Другим проявлением особенностей комплексных соединений, возникающих при экстракции, является неэквивалентная экстракция алкиламинами некоторых кислот и щелочного цианида.

Как известно, алкиламины хорошо экстрагируют кислоты. Наиболее изучена экстракция *n*-триоктиламином серной, соляной и азотной кислот. Экстракция кислот другими третичными аминами изучена слабо, но, по-видимому, аналогична экстракции ТОА.

Неэквивалентная экстракция циан-иона из щелочных растворов не может быть объяснена сольватацией и физическим распределением подобно экстракции кислот. С другой стороны, неэквивалентная экстракция кислот и циан-иона, по-видимому, есть результат проявления одного и того же механизма экстракции в различных условиях.

Неэквивалентная экстракция кислот является свойством комплексообразования, присущим алкиламинам. Наибольшей способностью к комплексообразованию обладают третичные амины. Вторичные амины с равной длиной углеводородной цепи, а тем более первичные образуют менее прочный и менее поляризующийся алкиламмониевый катион [14].

При оценке неэквивалентной экстракции кислотных остатков аминами необходимо учитывать их способность изменять свою поляризуемость, а также восприимчивость к транс-влиянию. Сравнительная способность к комплексообразованию может быть оценена приближенно следующим образом:  $CN^- > Cl^- > NO_3^- > Br^-$ .

Экстракция кислоты алкиламином определяется не только неэквивалентным соотношением. Порядок экстракции обусловлен главным образом силой кислоты в органической фазе, зависящей от ее концентрации в системе, диэлектрической проницаемостью разбавителя. При изменении кислоты и типа разбавителя порядок экстракции может измениться.

Рассмотренные вопросы экстракции комплексных и других ионов ТОА показывают, как значительно может быть влияние комплексообразования на экстракцию и, следовательно, на обратный процесс — рекстракцию.

Если представления о комплексообразовании распространить и на эквивалентную экстракцию кислот, учитывая склонность многих кислотных остатков ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  и др.) входить во внутреннюю сферу комплексов, то следует предположить, что в органической фазе образуется комплексное соединение типа  $[(A_mH)X_n]^{m-}$ , в котором алкиламмониевый катион является центральным ионом-комплексообразователем, а кислотные остатки — аддендами. В таком случае образовавшийся в органической фазе сольват  $ТОА (HX)_2$  должен диссоциировать на ионы, а не на нейтральные молекулы, что и подтверждается рядом работ. Таким образом, в наших работах установлен ряд направлений в области применения жидкостной экстракции к извлечению р. з.

Применение экстракции в этой области представляет интерес как в случае первичной переработки руд, так и для разделения и рафинирования. Как известно, р. з. встречаются во многих минеральных ассоциа-

циях. В некоторых случаях они не могут быть переведены целиком в богатые концентраты. В этом случае возникает вопрос о применении кислотного вскрытия промпродукта или бедного концентрата с последующей экстракцией. Такого рода случай изучен нами на примере железо-флюорито- р.з. -руды.

В наших первых работах было изучено вскрытие рудных продуктов, содержащих преимущественно паризит, монацит и бастнезит с последующей экстракцией ТБФ, что дает при вскрытии  $\text{HNO}_3$  извлечение до 95% с извлечением многостадийной и противоточной экстракцией до 98%.

Дальнейшие работы по экстракции р. з. после солянокислого вскрытия позволили применить ДЭГФК с предварительным восстановлением железа до двухвалентного состояния [9, 15].

Последующие работы по экстракции р. з. позволили. П. В. Семенову [9] исследовать ряд экстрагентов при выделении р. з. из ортитов и предложить сложные эфиры, как наиболее дешевые. Они в 10 раз дешевле наиболее освоенного нашей промышленностью трибутилфосфата  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}_4$ . Стоимость трибутилфосфата 7000 руб. за тонну, сложных эфиров — 700 руб. за тонну.

Сложные эфиры имеют ряд ценных свойств: они не растворимы в кислых водных растворах, не токсичны, нелетучи, имеют высокую температуру вспышки.

Извлечение сложными эфирами не падает с изменением кислотности в широких пределах. Коэффициенты распределения, полученные при экстракции р. з., вполне удовлетворительны и равны 0,3—1. Сложные эфиры являются продуктами этерификации многоатомных спиртов [пентаэритрит  $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ] и жирных кислот с числом углеродных атомов от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_9$  ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{COOH}$ ). Экстракционная способность сложных эфиров идет по незамещенной спиртовой ветви и сопровождается присоединением иона металла к молекуле растворителя за счет водородной связи.

Реэкстракция иона металла из органической фазы проводится 1 *N* кислотой. Водород кислоты вытесняет редкоземельный металл в водную фазу, экстрагент приобретает первоначальные свойства.

Рассмотренные выше вопросы применения ионообменных смол и жидкостной экстракции для расширения возможностей гидрометаллургии позволяют предвидеть новые пути ее развития с целью значительного повышения чистоты металлов, компактности производственных установок и повышения производительности труда.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Плаксин, С. А. Тэттару. Гидрометаллургия с применением ионитов. М., Металлургиздат (1964).
2. А. П. Зефилов, Б. В. Невский, Г. Ф. Иванов. Заводы по переработке уран-содержащих руд в капиталистических странах. М., Госатомиздат (1962).
3. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнов, М. Н. Гантман. Ионообменные мембраны и их применение. М., Госхимиздат (1961).
4. D. Everest, R. A. Wells. Les échangeurs d'ions. 6 Congr. internat. préparation des minérales. Saint-Etienne, 181 (1963).
5. И. Н. Плаксин, С. А. Тэттару. — Изв. вузов, Цветн. металлург., 2, 106 (1964).
6. A. Singwald. Flottation des échangeurs d'ions. 6 Congr. internat. préparation des minérales. Saint-Etienne, 653 (1963).
7. И. Н. Плаксин, А. А. Коробкин. Металлургия и технология цветных металлов. М., Металлургиздат, 3, 89 (1960).
8. И. Н. Попков, И. Н. Плаксин. — Изв. вузов, Цветн. металлург., 5, 57 (1963).
9. И. Н. Плаксин, С. П. Зайцева, Н. А. Суворовская, В. И. Солнышкин. Ионообменные и экстракционные методы в химико-обогащительных процессах. М., изд-во «Наука» (1964).

10. И. Н. Плаксин, С. А. Тэтару.— Известия АН СССР, ОТН. Metallургия и горн. дело, 3, 180 (1963).
11. И. Н. Плаксин, Б. Н. Ласкорин, А. И. Синельникова, Г. Н. Шиврин.— Авт. свид. 144028. М., Бюлл. изобр. и тов. зн., 1 (1962).
12. И. Н. Плаксин, Б. Н. Ласкорин, Г. Н. Шиврин.— Цветн. металлург., 6, 8 (1963).
13. И. Н. Плаксин, Г. Н. Шиврин.— Докл. АН СССР, 150, 4 (1963).
14. И. Н. Плаксин, Г. Н. Шиврин.— Докл. АН СССР, 150, 5 (1963).
15. Ю. С. Кузнецова, И. Н. Плаксин, Н. А. Суворовская.— Известия АН СССР, ОТН. Metallургия и топливо, 4, 59 (1962).

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ <sup>1</sup>

Совместно с М. С. ГИРДАСОВЫМ

Для осаждения золота из растворов, получаемых при цианировании золотосодержащих руд и концентратов, большой интерес представляет возможность применения ионообменных смол (ионитов), успешно используемых в ряде отраслей промышленности и в лабораторной практике для извлечения, очистки и разделения некоторых металлов и других веществ.

По извлечению золота ионитами из цианистых растворов известно весьма небольшое число исследований. Берстелл и др. [1] извлекали золото из цианистых растворов с помощью сильноосновного анионита амберлит IRA—400. Способ проверяется на полупромышленной установке в Родезии. На основании исследований, выполненных в Московском химико-технологическом институте [2—5], анионит Н-О нашел применение для извлечения золота из отработанных цианистых электролитов и промывных вод ювелирных фабрик. В ряде работ [6—7] некоторые аниониты (АН-2Ф, ЭДЭ-10) применены для усовершенствования отдельных операций контроля процесса на цианистых заводах.

В настоящей статье изложены результаты изучения способности различных типов отечественных ионообменных смол к поглощению золота из щелочных цианистых растворов, получаемых при обработке золотосодержащих руд.

### Извлечение золота из чистого раствора $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$

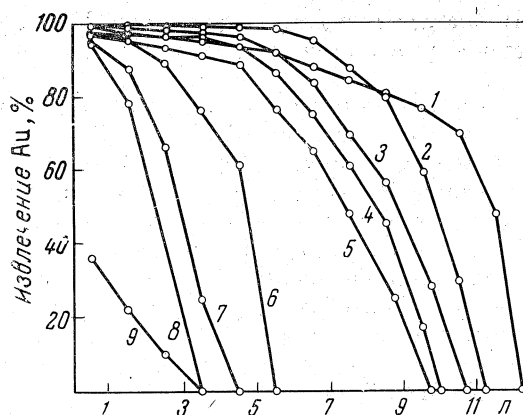
Золото в цианистых растворах находится в форме комплексного аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , следовательно, для его извлечения в данном случае могут быть применены лишь анионообменные смолы.

Испытанию были подвергнуты наиболее важные из производимых в настоящее время анионитов: АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10, ММГ-1, ТН, Н, Н-О, АВ-16. Кроме того, в целях сопоставления в аналогичных условиях ставили опыты по адсорбции золота активированным углем. Для опытов брали определенные объемы анионитов в набухшем состоянии, пересчет которых на вес сухого производили с помощью специально установленных коэффициентов ( $K$ ). Опыты вели в колонках, изготовленных из стеклянных градуированных трубок и имевших в нижней части фильтрующее дно из тонкой стеклянной ткани. Раствор, вытекающий из колонки, собирали порциями по 1000 мл; от каждой порции брали пробу

<sup>1</sup> Изв. вузов, Цветн. металлург., 1, 74—82, 1959.

Рис. 1. Извлечение золота анионообменными смолами из чистого раствора  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$

- 1 — ММГ;  
2 — ЭДЭ-10;  
3 — АН-2Ф;  
4 — АВ-16;  
5 — Н;  
6 — АН-1;  
7 — ТН;  
8 — Н-0;  
9 — активированный уголь КАД



(200 мл) на определение содержания Au. Пробы раствора выпаривали досуха в фарфоровых чашках с вкладышем из свинцовой фольги и определяли золото пробирным путем. Сравнение различных анионитов вели по их полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) по Au, рассчитанной на единицу веса сухого или на единицу объема набухшего анионита.

Испытание на чистых растворах  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  вели в следующих постоянных условиях: исходная форма анионитов хлоридная; крупность набухших зерен —  $1,2+0,9$  мм; объем слоя анионита в колонке 5 мл; содержание Au в исходном растворе 50 мг/л; pH раствора — 7; температура  $18^\circ$ ; скорость протекания раствора через колонку 400 мл/ч (удельная нагрузка 80 мл/мл·ч).

На основании полученных данных для каждого из анионитов построены кривые, характеризующие их способность к поглощению Au из раствора (рис. 1). Величины ПДОЕ анионитов по Au сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Результаты испытания анионообменных смол на чистых растворах  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ .  
Исходный объем слоя в колонке 5 мл

Анионит	K пересчета, г/мл	Вес сухого сорбента, г	Поглощено Au, мг	ПДОЕ по Au	
				на единицу объема, мг/мл	на единицу веса, %
АВ-16	0,214	1,07	384,7	76,9	36,0
ЭДЭ-10	0,276	1,38	474,8	95,0	34,4
АН-2Ф	0,274	1,37	418,7	83,7	30,6
Н	0,293	1,49	346,9	69,4	23,3
ММГ-1	0,442	2,21	511,4	102,3	23,1
Н-0	0,150	0,75	104,9	21,0	14,0
АН-1	0,303	1,54	210,2	42,0	13,6
ТН	0,258	1,29	137,2	27,4	10,6
Активированный уголь КАД	0,330	1,90	34,3	6,9	1,8

Из приведенных данных следует, что все испытанные аниониты обладают способностью поглощать золото из чистого раствора комплексной соли  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  с хорошей величиной ПДОЕ, в то время как емкость активированного угля в тех же условиях оказалась низкой.

## Извлечение золота из растворов $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , содержащих свободный цианид и щелочь

Анионообменные смолы, показавшие хорошие результаты при извлечении из чистого раствора  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , затем были испытаны на растворах, близких к производственным, т. е. содержащих свободный цианид и щелочь. В идентичных условиях испытывали также активированный уголь и высокоосновной анионит АВ-17, синтезированный в научно-исследовательском институте пластмасс.

Каждый анионит испытывали в хлоридной и гидроксильной формах. Условия опытов: объем слоя анионита в колонке 2 мл (диаметр слоя 1,1, высота 2,1 см); крупность набухших зерен анионита —  $0,9+0,45$  мм; содержание Au в исходном растворе 10 мг/л; концентрация 0,03% NaCN и 0,01% NaOH (pH=11,4); температура 18°; скорость протекания раствора через колонку 200 мл/ч (удельная нагрузка 100 мл/мл·ч). Результаты испытаний анионитов приведены в табл. 2 и на рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

Результаты испытания анионитов. Исходный объем слоя в колонке 2 мл

Анионит	Вес сухого сорбента, г	Поглощено Au, мг	ПДОЕ по Au	
			на единицу объема, мг/мл	на единицу веса, %
AB-17	0,394	115,35	57,7	29,3
AB-17*	0,360	88,15	44,1	24,5
H-0	0,310	17,4	8,7	5,61
AB-16	0,440	6,9	3,45	1,57
ЭДЭ-10	0,570	3,3	1,65	0,58
АН-2Ф	0,564	3,1	1,55	0,55
Активированный уголь КАД	0,780	12,6	6,3	1,61
АН-1	0,636	2,0	1,0	0,31

\* В гидроксильной форме. Остальные аниониты — в хлоридной.

Аниониты АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10 в хлоридной форме сократили свою емкость по Au в десятки раз вследствие преимущественного поглощения ими из цианистого раствора анионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{CN}^-$ . Еще более низкие величины ПДОЕ получены в тех опытах, где аниониты АН-1, АН-2Ф и ЭДЭ-10 были применены в гидроксильной форме — их емкость по золоту в этом случае оказалась менее 0,1%.

Несколько лучшие результаты показал анионит АВ-16, однако и его ПДОЕ по золоту также сильно сократилась.

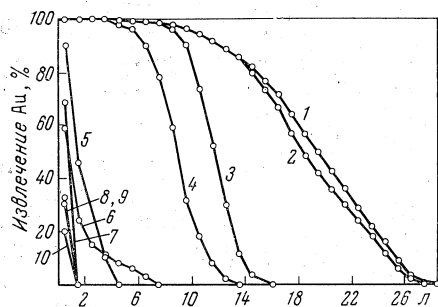
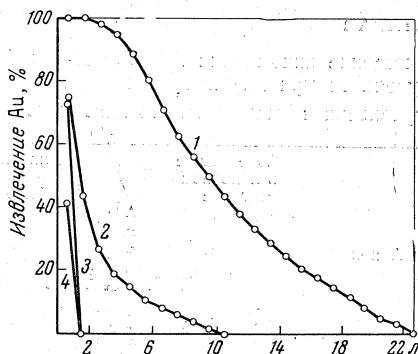


Рис. 2. Извлечение золота анионообменными смолами из раствора  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  в присутствии свободного цианида и щелочи

- 1 — АН-18 (гидроксильная форма);
- 2 — АН-18 (хлоридная форма);
- 3 — АВ-17 (хлоридная);
- 4 — АВ-17 (гидроксильная);
- 5 — Н-0;
- 6 — активированный уголь КАД;
- 7 — АВ-16;
- 8 — ЭДЭ-10;
- 9 — АН-2Ф;
- 10 — АН-1

Рис. 3. Извлечение золота анионообменными смолами из раствора, полученного при цианировании руды

- 1 — АН-18;  
2 — активированный уголь КАД;  
3 — АВ-17;  
4 — Н-0



Аниониты ММГ-1, ТН, Н и Н-0 могут извлекать Au из щелочных цианистых растворов как в хлоридной, так и в гидроксильной формах, но более эффективно — в хлоридной. Из этой группы анионитов лучшие результаты показал анионит Н-0.

В дальнейшем был испытан высокоосновной анионит АВ-17. Как видно из табл. 2 и рис. 2, анионит АВ-17 по своей ПДОЕ по Au в условиях опыта превосходит все испытанные аниониты. Адсорбционная емкость активированного угля по Au уменьшилась весьма мало.

Аниониты АВ-17 и Н-0 в дальнейшем были испытаны на растворах, полученных при цианировании руды следующего состава: 0,04% NaCN; 0,02% NaOH (рН = 11,7), содержащих (мг/л): 4,8 Au; 13,0 Cu; 28,9 Zn; 9,8 Fe; 2,9 Sb; 1,8 As; 175 S<sub>общ</sub>; 23,6 роданидов (NaCNS).

Условия опытов: исходная форма анионитов — хлоридная; объем слоя анионита в колонке 2 мл; крупность набухших зерен анионита 0,9 + 0,45 мм, температура 18°; скорость протекания раствора через колонку 100 мл/ч (удельная нагрузка 50 мл/мл·ч). Результаты опытов представлены в табл. 3 и на рис. 3.

ТАБЛИЦА 3

Результаты испытания анионообменных смол АВ-17 и Н-0 и активированного угля на растворах, полученных при цианировании руды

Сорбент	Вес сухого сорбента, г	Поглощено Au, мг	ПДОЕ по Au	
			на единицу объема, мг/мл	на единицу веса, %
Анионит АВ-17	0,394	3,5	1,75	0,89
Анионит Н-0	0,310	2,0	1,0	0,65
Активированный уголь КАД	0,700	10,0	5,0	1,23

Полная динамическая обменная емкость анионитов АВ-17 и Н-0 по Au из производственных растворов оказалась ниже адсорбционной емкости активированного угля. Такое снижение ПДОЕ произошло главным образом за счет поглощения неблагородных металлов, содержащихся в растворе в форме комплексных анионов в концентрациях, в десятки раз превышающих концентрацию Au (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Поглощение анионитами АВ-17 и Н-0 неблагородных металлов из раствора, полученного при цианировании руды  
(в сравнении с емкостью этих анионитов по золоту)

Металл	Анион	Содержание в исходном растворе		Анионит АВ-17			Анионит Н-0		
				содержание в 1-й порции (1000 мл)* раствора, мг/л	поглощено анионитом		содержание в 1-й порции (1000 мл)* раствора, мг/л	поглощено анионитом	
		мг/л	мг-экв/л		мг	мг-экв		мг	мг-экв
Au	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	4,8	0,024	1,3	3,5	0,018	73,0	2,8	2,0
Cu	$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$	13,0	0,410	4,1	8,9	0,282	63,5	9,1	3,9
Zn	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	23,9	0,885	8,6	20,3	0,621	70,3	25,4	3,5
Fe	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	9,8	0,700	4,4	5,4	0,336	55,1	5,5	4,3

\* Поглощение золота имеет место лишь из 1-й порции раствора; из 2-й порции раствора (1000 мл) золота анионитами АВ-17 и Н-0 уже не извлекается.

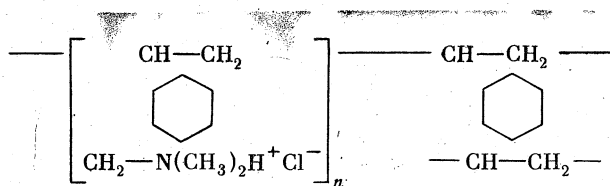
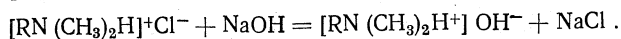


Рис. 4. Схема элементарной ячейки анионита АН-18

### Извлечение золота из растворов анионитом АН-18

Изложенные результаты не позволяют рекомендовать ни одну из известных анионообменных смол для практического применения в цианистом процессе обработки золотых руд. Поэтому проведена работа по созданию анионита, пригодного для извлечения Au из цианистых растворов с достаточной степенью селективности. В результате синтезирован новый низкоосновной анионит (АН-18), который в качестве активных групп содержит третичные аминогруппы  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$ . Анионит производится в хлоридной форме. Элементарная ячейка анионита АН-18 представлена схематически на рис. 4.

При обработке раствором щелочи анионит переходит в гидроксильную форму



Анионит АН-18 имеет вид зерен сферической формы светло-коричневого цвета, при набухании увеличивает объем на 10%. Коэффициент пересчета объема набухающего анионита на вес сухого для анионита в хлоридной форме 0,485 г/мл, в гидроксильной форме 0,503 г/мл.

Испытание анионита АН-18 на синтетических растворах, содержащих свободный цианид и щелочь (при отсутствии других примесей), проведено в двух ионных формах: хлоридной и гидроксильной, в тех же постоянных условиях, в которых ранее испытывали другие аниониты.

При испытании анионит АН-18 в хлоридной форме (объем слоя 2 мл, вес сухого 0,970 г) поглотил 184,9 мг Au, ПДОЕ по Au на еди-

ницу веса — 19,0%, а на единицу объема — 92,45 мг/мл. В первой порции раствора произошло полное поглощение щелочи за счет перехода анионита из хлоридной формы в гидроксильную. В соответствии с этим объем анионита в колонке уменьшился примерно на 4%.

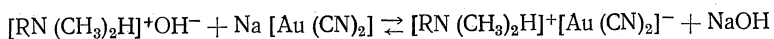
Анионит АН-18 в гидроксильной форме (объем слоя 2 мл, вес сухого 1,006 г) поглотил Au 191,4 мг, ПДОЕ по Au на единицу веса — 19,0%, а на единицу объема — 95,7 мг/мл.

В течение всего процесса объем слоя анионита и концентрация защитной щелочи в исходном растворе и в фильтрате оставались неизменными.

Таким образом, ПДОЕ анионита АН-18 по Au (в % от веса сухого анионита) не зависит от исходной формы и составляет в том и в другом случае 19% или 0,965 мг-экв/г, во много раз превосходя ПДОЕ других испытанных анионитов (см. табл. 2). Но все же гидроксильная форма анионитов по сравнению с хлоридной имеет некоторые преимущества: ПДОЕ по Au на единицу объема выше на 3,5%; не происходит снижения концентрации защитной щелочи в растворе; в течение всего процесса насыщения золотом анионит не изменяет свой объем. Кривые поглощения Au анионитом АН-18 изображены на рис. 2.

По величине ПДОЕ по Au на единицу веса в условиях опыта анионит АН-18 уступает лишь высокоосновному аниониту АВ-17, но зато превосходит его в 1,6 раз по величине ПДОЕ на единицу объема, что для производственных условий является более важным. ПДОЕ анионита АН-18 по Au превышает адсорбционную емкость активированного угля на единицу веса в 11,8 раза и на единицу объема в 15,2 раза.

Ярко выраженная способность низкоосновного анионита АН-18 к поглощению Au из щелочных цианистых растворов обусловлена, вероятно, тем, что ионообменный процесс поглощения Au сопровождается вторичным процессом образования прочного комплексного соединения золота непосредственно с аминогруппами смолы. Ионообменная сорбция анионитом АН-18 по реакции



является необходимой лишь в начальной стадии процесса поглощения золота. Количество Au, удерживаемое насыщенным анионитом в форме ионов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , весьма невелико. Из общего количества Au, поглощенного анионитом АН-18 в гидроксильной форме (191,4 мг или 0,965 мг-экв/г), нормальным раствором NaOH элюируется лишь максимум 1,5% (3 мг или 0,015 мг-экв/г). Золото же (0,95 мг-экв/г), которое не может быть извлечено из смолы раствором щелочи, входит, вероятно, в состав золотоаминных комплексов.

Анионит АН-18 при переводе в гидроксильную форму поглощает  $\text{OH}^-$  в количестве 3,8 мг-экв/г. Если считать, что число мг-экв поглощенных ионов  $\text{OH}^-$  равно числу аминогрупп в смоле, то можно сделать вывод, что на образование комплекса с 1 мг-экв Au расходуется 4 мг-экв аминогрупп.

Анионит АН-18 в гидроксильной форме был испытан на растворах, полученных при цианировании руды, в тех же постоянных условиях, в которых испытывались аниониты АВ-17 и Н-0. Результаты представлены на рис. 3 (кривая 1). Анионит АН-18 (объем слоя 2 мл, вес сухого 1,006 г) поглотил 50,4 мг Au. Следовательно, ПДОЕ анионита АН-18 в данном случае составляет: на единицу веса 5,01% и на единицу объема 25,2 мг/мл (или г/л). Поглощение цианида в количестве 10–15% от исходной концентрации наблюдалось лишь в самом начале процесса (в первой порции раствора), а затем поглощенные ионы  $\text{CN}^-$  были вытеснены из анионита гидроксильными ионами. В дальнейшем, в течение

всего процесса, концентрация цианида, а также концентрация щелочи в вытекающем растворе была такой же, как и в исходном растворе.

В процессе насыщения золотом объем анионита АН-18 оставался неизменным.

Наличие примесей в растворе вызвало снижение ПДОЕ анионита АН-18 по Au: на единицу веса с 19,0% до 5,01% и на единицу объема с 95,7 г/л до 25,2 г/л. Однако кривая поглощения Au из раствора, полученного при цианировании руды, для АН-18 идет значительно выше, чем соответствующие кривые активированного угля и анионитов АВ-17 и Н-0 (см. рис. 3). По извлечению Au из цианистого раствора сложного состава по величине ПДОЕ по Au анионит АН-18 во много раз превосходит другие испытанные иониты (АВ-17 и Н-0), а также активированный уголь.

Достаточно селективное извлечение Au из цианистых растворов анионитом АН-18 обусловлено, по-видимому, большей прочностью золото-анионных комплексов по сравнению с комплексами, которые образуют со смолой неблагоприятные металлы.

Наряду со значительной емкостью по золоту анионит АН-18 (в отличие от анионитов АВ-17 и Н-0 и от активированного угля) обладает высокой механической прочностью как в воздушносухом, так и в набухшем состоянии.

Совокупность специфических свойств анионита АН-18 позволит применить его для извлечения Au из производственных цианистых растворов, а также из сточных вод и сбросов растворов золотоизвлекающих фабрик.

## Выводы

1. Проведено испытание анионообменных смол на чистых растворах комплексной золотоцианистой соли, на цианистых растворах, содержащих свободный цианид и щелочь, и на растворах сложного состава, полученных при цианировании золотосодержащей руды.

2. Показано, что все аниониты обладают высокой способностью к поглощению золота из чистого раствора комплексной соли  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ; аниониты АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10 и АВ-16 весьма плохо извлекают золото из растворов, содержащих свободный цианид и щелочь; аниониты АВ-17 и Н-0 имеют очень низкую величину ПДОЕ при извлечении золота из растворов, полученных при цианировании руды.

3. Установлено, что вновь синтезированный анионит АН-18 обладает наибольшей по сравнению с испытанными анионитами способностью к поглощению золота из щелочных цианистых растворов сложного состава и может быть применен для его извлечения из производственных цианистых растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Burstall, P. Forrest, N. Kember, R. Wells. *Industr. and Engng Chem.*, 45, N 8, 1646 (1953).
2. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер.— *ЖПХ*, XXIX, 952 (1956).
3. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер.— *Цветные металлы*, 11, 1 (1956).
4. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер. Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии. М., ЦИИНЦветмет (1957).
5. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер. Передовой научно-технический и производственный опыт. М., Гостехника, 13, 6 (1957).
6. И. Д. Фридман. Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии. М., ЦИИНЦветмет (1957).
7. Н. А. Езерская, Н. В. Маркова.— *ЖПХ*, XXX, 1071 (1957).

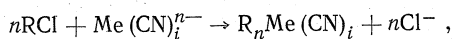
## К ТЕОРИИ СОРБЦИИ ЦИАНИСТЫХ КОМПЛЕКСНЫХ АНИОНОВ НА НЕКОТОРЫХ АНИОНИТАХ<sup>1</sup>

Совместно с А. Ю. БЕЙЛИНЫМ

Осуществление ионообменной сорбции в быстро развивающихся областях гидрометаллургии, а также выводы ряда исследовательских работ [1—3] делают необходимым рассмотрение некоторых закономерностей сорбции цианистых комплексных солей на анионитах, наблюдаемых нами и другими авторами при изучении сорбции золота из цианистых растворов на анионитах типа АВ-17 и АН-18.

В цианистых растворах, получаемых при извлечении золота, одновременно могут присутствовать следующие анионы:  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  и др.

В общем случае сорбция этих анионов на сильно- и слабоосновных анионитах может быть представлена уравнением

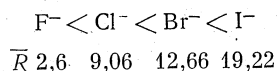


где  $R$  — символ для обозначения смолы;  $n$  — валентность комплексного аниона;  $i$  — координационное число.

Многочисленные трудности, возникающие при десорбции цианистых солей, и невозможность элюирования последних растворами минеральных кислот и щелочей исключают сколько-либо заметную обратимость обмена. Необратимость обмена и относительно высокая избирательность анионитов, особенно низкоосновных, к анионам благородных металлов, показывают, что ионообменная сорбция комплексных цианистых анионов сопровождается комплексообразованием с катионными группами смолы. Это имеет значение для понимания закономерностей сорбции цианистых анионов и, по-видимому, многих других.

При ионном обмене ван-дер-ваальсовские силы не принимают участия или не имеют сколько-нибудь весомого значения, тогда как электростатические и поляризационные силы являются определяющими и действуют одновременно. Однако при катионном и анионном обменах наблюдается преобладающее действие одной из последних. Как известно, катионный обмен определяется главным образом электростатическими силами и почти не зависит от поляризационного эффекта. В то же время почти все анионы обладают высокой поляризуемостью, силы поляризации начинают определять разницу в поведении анионов при ионообменной сорбции.

Впервые зависимость сродства некоторых анионов от поляризуемости наблюдал Грегор [4], изучая сорбцию галоидных ионов. Селективные коэффициенты позволили расположить галоидные ионы в следующий ряд, характеризующий линейную зависимость сродства от поляризуемости, однозначно определяемой значением ионной рефракции  $\bar{R}^*$



Вслед за Грегором было опубликовано исследование Уэллса [5] и соавторов, в котором обсуждается линейная зависимость сродства большинства анионов к анионитам от поляризуемости.

<sup>1</sup> Докл. АН СССР, 145, 3, 621—623, 1962.

\* Значения  $\bar{R}$  взяты по Фаянсу.

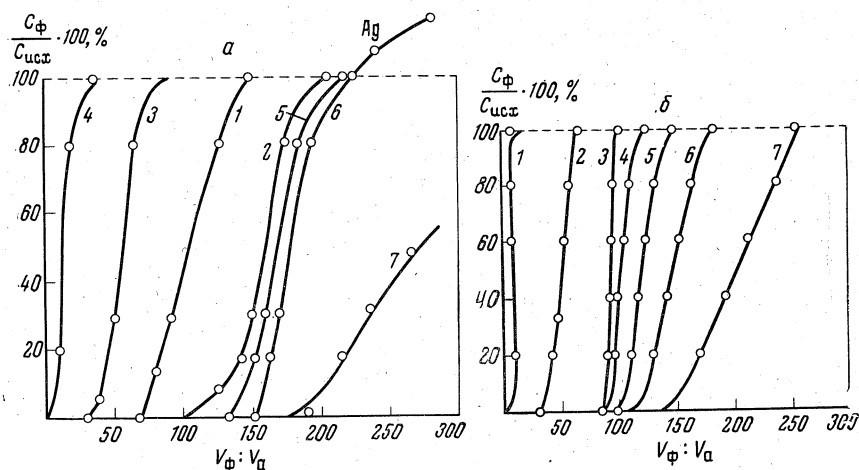
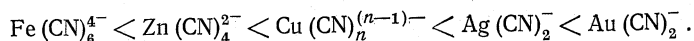


Рис. 1. Типичные выходные кривые сорбции цианистых комплексных анионов на анионитах АВ-17 (а) и АН-18 (б)

1 — Fe; 2 — Zn; 3 — NaCN; 4 — CaO; 5 — Cu; 6 — Ag; 7 — Au

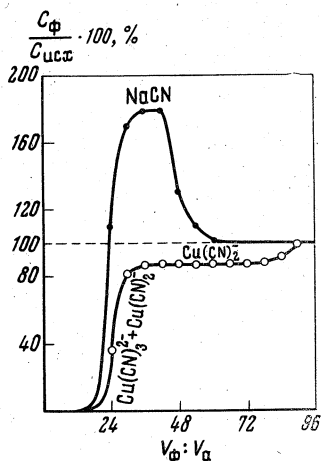
На рис. 1 представлены типичные для упомянутых смол выходные кривые сорбции цианистых комплексных ионов из цианистых растворов, состав которых изменялся в широких пределах (Au 4—12 мг/л; Ag 4—10; Fe 5—30; Zn 10—160; Cu 10—30 мг/л). Если предполагать, что порядок получения проскоков соответствует или связан с величиной сродства (что, по-видимому, отвечает действительному), то по порядку проскока и сродству к смолам в порядке возрастания цианистые анионы можно расположить в ряд:



Согласно Уэллсу, сродство этих анионов определяется величиной рефракции, что, очевидно, не дает линейной зависимости сродства от поляризуемости. Это справедливо только для ряда одновалентных комплексных анионов  $\text{Cu}(\text{CN})_2^- < \text{Ag}(\text{CN})_2^- < \text{Au}(\text{CN})_2^-$ , тогда как по значению рефракции  $\bar{R}$  железосинеродистый анион должен был бы обладать наибольшим сродством ( $\bar{R}_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 50,31 > \bar{R}_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} \approx 37$ ), что не соответствует экспериментально установленному ряду. Таким образом, ионная рефракция не всегда отражает физическую природу процесса. Для оценки сродства, по-видимому, значение ионных рефракций следует отнести к одной валентной связи, образуемой комплексным анионом с катионными группами смолы; в этом случае появляется возможность сравнения сорбируемости разновалентных анионов по эквивалентной или «координатной» рефракциям, по аналогии с координатными рефракциями Якшина [6]. Понятие эквивалентной рефракции относительно в том смысле, что оно предполагает допущение о равноудаленности многовалентного аниона от связанных с ним обменных групп смолы, что, очевидно, не совсем верно.

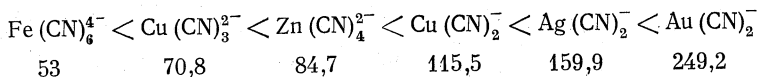
Для приближенной оценки сродства цианистых комплексных анионов, не требующей точных расчетов, возможно использование понятия атомности молекулы или иона. В самом деле, поляризуемость как мера возможной деформируемости иона зависит, во-первых, от силы связи внешних электронов с ядром, а во-вторых, от атомности иона, лежащей в основе молекулярного веса, что нашло отражение в формуле для

Рис. 2. Выходная кривая сорбции меди из раствора комплексной цианистой меди, содержащего 0,05% NaCN и 300 мг/л меди



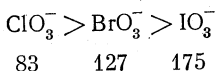
определения рефракций, где молекулярный вес один из основных множителей. В общем ряду однотипных соединений деформируемость тем больше, чем выше молекулярный вес. Однако и в этом случае следует пользоваться весом, отнесенным к одной валентной связи комплексного аниона с обменными группами смолы, т. е. грамм-эквивалентом. В этом случае относительное сродство и сорбируемость определяются величиной грамм-эквивалента, одновременно с учетом и поляризуемости и расположения анионов в смоле.

Действительно, построенный по грамм-эквивалентам ряд:



достаточно хорошо выражает сродство и порядок сорбции цианистых комплексных анионов на анионитах. Однако положение аниона  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  в приведенном ряде не отвечает действительному, так как медь, присутствующая в цианистых растворах в виде двух анионов  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  и  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  и определяемая при сорбции по металлической меди, сорбируется преимущественно по отношению к цинку. Такое поведение меди становится понятным при рассмотрении строения аниона  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , который, будучи несимметричным, обладает твердым дипольным моментом. В этом случае поляризуемость аниона  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , складываясь из ориентационного и индукционного эффектов, превосходит таковую для аниона  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ , не имеющего твердого дипольного момента. Таким образом, анион  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  должен занять место сразу же вправо от соответствующего аниона цинка, так как сорбируемость аниона  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  превосходит таковую для  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  (рис. 2); последний вытесняется из смолы первым анионом.

Для несимметричных однотипных ионов вообще оценка сродства по поляризуемости или грамм-эквивалентам не всегда может быть применена. Так, найденный Грегором ряд сродства кислородных соединений галоидов



нельзя описать по изложенному способу. Дело в том, что наблюдаемое сродство есть результат наличия твердых дипольных моментов приведенных ионов, при этом диполь тем меньше, чем тяжелее центральный ион (по ряду  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ), а поляризуемость растет в обратном порядке ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ). По-видимому, наблюдаемое отклонение — результат действия противоположных сил, из которых ориентация превосходит деформацию.

Приведенные рассуждения безусловно справедливы для определенного класса ионитов, сорбция на которых сопровождается ярко выраженным процессом комплексообразования с обменными группами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Burstall, P. J. Forrestet. *Industr. and Engng Chem.*, **45**, 1648 (1953).
2. И. Н. Плаксин, А. С. Синельникова, А. Ю. Бейлин.— Докл. АН СССР, **129**, 6 (1959).
3. I. Davison, F. O. Readet.— *Bull. Inst. Mining and Metallurg*, 651 (1961).
4. H. P. Gregor, R. A. Marcus.— *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2713 (1955).
5. I. Eveston, D. A. Everest, R. A. Marcus.— *J. Amer. Chem. Soc.*, **1**, 231 (1958).
6. С. С. Бацанов. Структурная рефрактометрия. М., МГУ (1959).

## О СОРБЦИОННОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ В НЕКОТОРЫХ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ<sup>1</sup>

Совместно с А. И. СИНЕЛЬНИКОВОЙ и А. Ю. БЕЙЛИНЫМ

В последние годы вопросу сорбции благородных металлов из цианистых растворов и пульпы анионитами уделяется большое внимание в связи с трудностями, возникающими при обработке руд, сложных по составу или содержащих значительные количества шламов. Новым методом является сорбционное выщелачивание, т. е. одновременное растворение металлов из руды и сорбция этих металлов ионнообменной смолой.

В литературе имеются данные о возможности сорбции золота и серебра из цианистых растворов и пульпы сильноосновными и слабоосновными анионитами [1—3], однако недостаточно детальных исследований в этом направлении не проводилось.

Сорбция благородных металлов из цианистой пульпы  
в зависимости от количества смолы АН-18  
(16 ч цианирования до загрузки смолы и 2 ч со смолой)

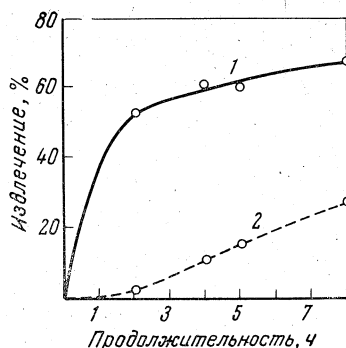
Количество смолы		Осталось в растворе, мг/л		Адсорбировано смолой, % от исходного	
сухой, г	набухшей, мл	Au	Ag	Au	Ag
0,130	0,5	5,6	9,8	52,6	2,2
0,360	1,0	3,1	8,2	73,8	21,5
0,540	1,5	1,8	5,8	84,8	43,5
0,720	2,0	0,8	4,8	93,2	59,0

Из отечественных анионитов заслуживают внимания слабоосновной типа АН-18 и сильноосновной типа АВ-17, которыми мы и пользовались при проведении экспериментов. Смолы брались в ОН-форме крупностью (в набухом состоянии) 0,9+0,4 мм с удельным объемом соответственно 2,8 и 3,32 мл/г. Во все опыты вводилось количество смолы, заведомо избыточное по отношению к содержанию металлов в растворе. Опыты проводились в статических условиях на мешалке бутылочного типа с 60 об/мин. В качестве объекта исследования использовалась руда сложного состава (%): SiO<sub>2</sub>—82,61; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—8,38; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—2,41; As—0,17; Zn—0,08; Sb—0,01; Sn—0,02; Cu—0,07; S—0,087.

<sup>1</sup> Докл. АН СССР, **129**, 6, 1359—1361, 1959.

Рис. 1. Сорбция благородных металлов из цианистых пульп анионитом АН-18 (0,5 мл)

1 — Au;  
2 — Ag



Характер сорбции благородных металлов из пульпы после 16 ч цианирования (см. рис. 1) показывает, что большая часть золота от количества, которое может быть сорбировано данным объемом анионита, переходит в фазу смолы за первые 1—2 ч. Увеличение времени контакта не дает заметного эффекта вследствие наступления равновесия в системе смола — пульпа. Согласно полученным нами данным, равновесие наступает через 8—10 ч контакта раствора с анионитом при содержании в смоле золота 68,4% и серебра 28%. При небольшом количестве, например, 0,180 г сухой смолы в основном сорбируется золота — 52,6% и только 2,2% серебра (рис. 1). При увеличении количества смолы в 4 раза, т. е. при 0,72 г сухой смолы, сорбируется 93,2% золота и 59% серебра. Это указывает на большее сродство к смоле иона цианистого золота  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , чем иона серебра  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Полная сорбция благородных металлов из растворов достигается значительным увеличением количества смолы (1,08 г).

В работе определено, что сорбция серебра начинается после установления отношения — золото : серебро = 1 : 1,5. Такое отношение благородных металлов достигается после сорбции около 50% золота.

Приведенные выше данные исследования подтверждают возможность и целесообразность практического осуществления сорбции благородных металлов из цианистых пульп, однако применение указанного метода непосредственно после цианирования требует затраты дополнительного времени, а следовательно, дополнительной аппаратуры и увеличения заводских площадей. Этого можно избежать, совместив оба процесса — цианирование и сорбцию, т. е. применив процесс, называемый нами сорбционным выщелачиванием, при котором в каждый данный момент, по-видимому, будет иметь место равновесие в системе смола — пульпа, и, таким образом, конечное равновесное распределение металлов, которое не должно отличаться от приведенного выше, установится значительно раньше.

Для выяснения характера процесса сорбционного выщелачивания в опытах приняты те же постоянные условия, как и в приведенном выше процессе сорбции благородных металлов из пульпы после цианирования, а именно: навеска руды 200 г при крупности 95,4% 0,043 мм, ж : т = 2 : 1, концентрация раствора 0,085% NaCN, остаточная щелочь 0,01% CaO. В данной серии опытов время цианирования 8 ч.

Результаты исследования (рис. 2) представляют интерес особенно при сравнении с данными по обычному цианированию в зависимости от времени (рис. 3). Высказанное нами ранее предположение об ускорении процесса сорбции полностью подтвердилось. Кроме того, преимуществом нового процесса является значительное сокращение времени цианирования, так как при сорбционном выщелачивании за 8 ч практически полностью сорбируется золото из пульпы, и в хвостах цианирования остается 0,8 г/т золота вместо 1—1,2 г/т после цианирования в обычных

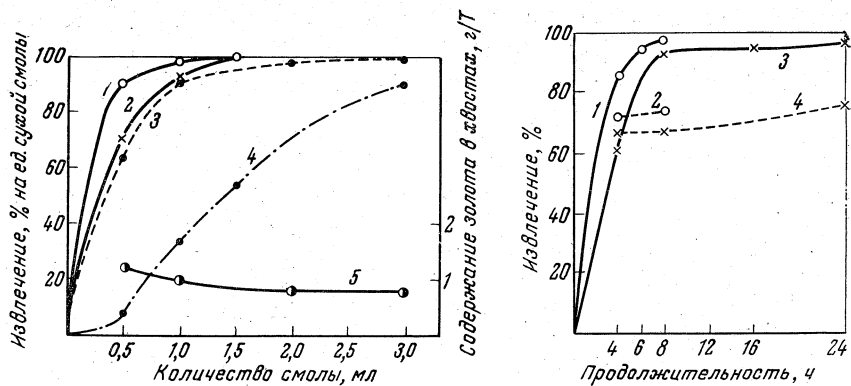


Рис. 2. Сорбция благородных металлов анионитами АВ-17 и АН-18 в условиях сорбционного выщелачивания

1 — Au (AB-17); 2 — Ag (AB-17); 3 — Au (АН-18); 4 — Ag (АН-18); 5 — содержание Au в хвостах

Рис. 3. Извлечение благородных металлов в процессе сорбционного выщелачивания (1 — Au, 2 — Ag) и при цианировании (3 — Au, 4 — Ag)

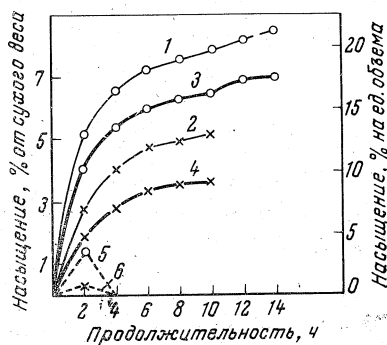


Рис. 4. Насыщение анионитов АН-18 и АВ-17 в заводских цианистых растворах и пульпах. Емкость анионитов в ОН-форме по объему набухшей смолы (1 — АВ-17, 2 — АН-18), в % на ед. сухого веса (3 — АВ-17, 4 — АН-18) и сорбция серебра анионитами (5 — АВ-17, 6 — АН-18)

условиях в течение 24 ч. В этих опытах, как и ранее, сорбция серебра протекает значительно труднее, и его общее извлечение из руды низкое (76,4%). Это, по-видимому, объясняется тем, что серебро в руде частично находится в виде минерала прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), вообще трудно вскрываемого в процессе цианирования.

Сорбционное выщелачивание ускоряет как протекание выщелачивания (в 3 раза), так и сорбцию смолкой благородных металлов (в 2 раза). Первое может быть объяснено изменением градиента концентрации, согласно которому при выведении смолкой благородных металлов из раствора равновесие смещается, скорость переноса в растворе возрастает. Очевидно, на повышение скорости растворения благородных металлов влияет и удаление в результате сорбции смолкой из раствора ионов других металлов (медь, цинк и др.), понижающих активную растворяющую способность цианистого раствора.

Сравнение анионитов АВ-17 и АН-18 по сорбции благородных металлов из цианистых пульп (см. рис. 2) в процессе сорбционного выщелачивания показывает, что сильноосновная смола АВ-17 обладает большей селективностью и лучшими кинетическими свойствами. Полная сорбция

золота и серебра анионитом АВ-17 достигается при расходе смолы 0,453 г — вдвое меньше, чем для АН-18 (1,08 г). Емкость анионита АВ-17 в цианистых растворах, полученных после 24-часового цианирования руды, составляет 7% на единицу сухой смолы, а для АН-18 — 3,65%.

Опыты насыщения смолы АВ-17 и АН-18 показывают (рис. 4), что только из первой порции раствора за 2 ч сорбируется незначительное количество серебра. В дальнейшем сорбируется только золото, так как соотношение концентрации золота и серебра не достигает значения 1:1,5. Наблюдаемая закономерность позволит разделить золото и серебро в процессе сорбции из цианистых растворов и пульп.

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Burstall, P. J. Forrest, N. F. Kember, P. A. Wells. *Industr. and Engng Chem.*, 45, 1648 (1953).
2. J. Averst, D. A. Everst, P. A. Wells. — *J. Chem. Soc.*, 231 (1958).
3. М. С. Гирдасов, И. Н. Плаксин. — *Изв. вузов. Цветн. металлург.*, 1, 74 (1959).

## СОРБЦИЯ ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ<sup>1</sup>

Совместно с И. Н. ПОПКОВЫМ

Из литературы широко известно применение анионитов для извлечения из сульфатных растворов урана, тория, циркония, гафния, ниобия, титана и др. Сведений об извлечении из сульфатных растворов спутников платины не имеется. Между тем известно, что большая часть иридия теряется в производственных процессах с сульфатными растворами, обработка которых в настоящее время не дает должного эффекта. Поэтому вполне понятен интерес к изучению формы нахождения платиновых металлов в сульфатных растворах и их извлечению ионообменными смолами.

В работе использованы производственные сульфатные растворы № 1 и 2 разного состава и чистый раствор сульфатов иридия № 3, приготовленный обработкой серной кислотой спека порошкообразного иридия с перекисью бария (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Состав растворов

№ раствора	Содержание основных компонентов						
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г/л	Ni, г/л	Cu, г/л	Fe, г/л	Rh, мг/л	Ru, мг/л	Ir, мг/л
1	61,3	86,9	0,3	35,4	3,5	29	100
2	85,0	91,2	5,3	3,7	3,2	4	10
3	100,0	—	—	—	—	—	1325

Анализ растворов на содержание иридия, рутения и родия производится химическим путем с осаждением платиновых металлов тиомочевой и колориметрическим окончанием; в ряде случаев поведение иридия контролировалось с помощью радиоактивного изотопа Ir<sup>192</sup>.

Сульфатный раствор радиоактивного иридия, полученный аналогично раствору № 3, вводили в чистые иридиевые и производственные растворы,

<sup>1</sup> Изв. вузов. Цветн. металлург., 5, 57—63, 1963.

которые затем хранили в домике из свинцовых кирпичей и по мере необходимости расходовали на проведение опытов. После контакта опытных растворов со смолами микропипеткой отбирали 1 мл раствора, помещали в кювету из оргстекла (диаметром 18 мм) и производили замер активности раствора при помощи торцевого бета-гамма-счетчика.

Опыты в статических условиях проводили в пробирках, помещенных в механический агитатор, вращающийся со скоростью 60 об/мин. В пробирку помещали 0,5 см<sup>3</sup> набухшей смолы и 10 мл раствора, содержащего радиоактивный иридий. По истечении заданного времени контакта смолу отделяли от раствора и определяли активность последнего способом, указанным выше. При анализе растворов химическим путем контакту подвергали 5 см<sup>3</sup> смолы с 100 мл раствора в конической колбе при помощи механического агитатора.

Опыты, проведенные на производственных растворах с анионитами: АН-2Ф, ЭДЭ-10п, АВ-17, АВ-16, ВП-1, АЭ-1 и катионитами: СГ-1, КУ-2, РФ, амберлит IRC-50, дуолит С-61, церолит-215, вофатит F, показали крайне низкое извлечение иридия. Максимальное извлечение в данных условиях получено на смоле ЭДЭ-10п и составляет около 30% при емкости смолы 0,16% Ig по весу. Кроме того, установлено, что иридий сорбируется как катионитами, так и анионитами.

Производственные растворы № 1 и 2 были подвергнуты электродиализу с ионитовыми мембранами на трехъячеевом диализаторе размером 80×100 мм в поперечном сечении. Катионитовая мембрана изготовлена на основе смолы КУ-2, анионитовая — ЭДЭ-10п. Катодом и анодом служила свинцовая фольга толщиной 0,15 мм; католитом и анолитом — однопроцентный раствор серной кислоты. Процесс проводился при плотности тока 140—700 а/м<sup>2</sup> и напряжении на электродах 3—10 в.

Процессы электродиализа подробно освещены в специальной литературе [1—3]. Под действием постоянного тока в течение 4 ч из производственных растворов при помощи ионитовых мембран извлекается от 5 до 20% спутников платины (в зависимости от параметра тока), причем рутений и родий на 99% переходят через катионитовую мембрану к катоду. Иридий также в основном проходит через катионитовую мембрану, однако в отличие от рутения и родия около 10% Ig извлекается в анолит

ТАБЛИЦА 2

Сорбция иридия из чистого раствора,  
содержащего 1000 мг/л Ig и 20 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Время контакта 2 ч 30 мин

Анионит (форма зарядки)	Сорбировано Ig, %	
	без хлорирования раствора	из хлорированного раствора
АВ-16 (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	20,5	66,0
Амберлит IR-45 (OH <sup>-</sup> )	23,0	47,0
ЭДЭ-10п (OH <sup>-</sup> )	41,0	46,0
АН-2Ф (OH <sup>-</sup> )	35,0	65,6
АН-18 (Cl <sup>-</sup> )	15,0	61,0
АН-20 (Cl <sup>-</sup> )	16,0	30,0
АН-22 (Cl <sup>-</sup> )	14,0	15,0
АН-23 (Cl <sup>-</sup> )	31,0	100,0
АН-25 (Cl <sup>-</sup> )	16,5	94,0
АВ-17 (2% ДВБ) (Cl <sup>-</sup> )	—	97,5
АВ-17 (4% ДВБ) (Cl <sup>-</sup> )	—	91,5
АВ-18 (Cl <sup>-</sup> )	—	93,0
АВ-27 (Cl <sup>-</sup> )	—	93,0

через анионитовую мембрану. Высокие параметры тока и значительный разогрев католита способствуют осаждению на катоде заметных количеств родия (более 50% от извлеченного металла) и рутения (около 25%). Интересно отметить, что в отличие от рутения и родия иридий на катоде не осаждался.

Результаты опытов по сорбции иридия из производственных растворов и электродиализу позволяют сделать вывод, что платиновые металлы в данных растворах присутствуют в основном в виде катионов. Однако применение катионитов для извлечения платиноидов невозможно ввиду того, что их содержание меньше, чем содержание тяжелых металлов в 1000—10 000 раз, а испытанные катиониты не обладают достаточной селективностью к катионам платиновых металлов.

ТАБЛИЦА 3

Сорбция иридия (в %) из раствора № 1, обработанного хлором

Анионит (форма зарядки)	Содержание $H_2SO_4$ в растворе, г/л		
	61	36	20
AB-18 ( $Cl^-$ )	48	55	68
АМП ( $Cl^-$ )	42	47	—
AB-17 (16% ДВБ)	33	42	52
AB-27 ( $Cl^-$ )	33	36	—
АН-23 ( $Cl^-$ )	31	36	45
АН-25 ( $Cl^-$ )	30	36	43
АЗ-1 ( $Cl^-$ )	—	—	39
ВП-1А ( $Cl^-$ )	—	—	41

При сорбции иридия в статических условиях анионитами из чистых иридиевых, а также из производственных растворов, предварительно обработанных хлором, получены результаты, представленные в табл. 2 и 3.

Сорбция иридия из хлорированных растворов рядом анионитов в данных условиях осуществляется практически полностью. Интересно отметить, что кинетика сорбции существенно отличается от кинетики многочисленных предыдущих опытов с нехлорированными растворами. Как показывают опыты, около 90%  $Ig$  извлекается смолами АН-23, АВ-18 и АВ-27 в первые 15—20 мин контакта.

Вместе с тем сорбционные свойства некоторых смол остались низкими и в случае их применения к хлорированным растворам. Особенно заметно это на примере анионитов ЭДЭ-10п, амберлит IR-45, АН-20, АН-22. Нами позднее было установлено, что многие аниониты восстанавливают в растворе ионы четырехвалентного иридия до трехвалентного, который сорбируется гораздо хуже четырехвалентного. Данное предположение подтверждается тем, что продувание хлором иридиевого раствора с находящейся в нем смолой (АН-23, АВ-18, АВ-27, АН-25) приводит к полному извлечению иридия в течение 5-минутного контакта. Это особенно наглядно проявляется при сорбции иридия из производственных растворов. Однако относить низкое извлечение иридия некоторыми указанными анионитами только за счет их восстанавливающего действия не следует. Поскольку низкое извлечение иридия характерно только для низкоосновных смол, имеющих в составе функциональных групп лишь первичные, вторичные и третичные аминогруппы, естественно предположение о низком сродстве этих смол к анионным комплексам иридия и более высоком их сродстве к анионам кислотных остатков.

Напротив, аниониты с четвертичными пиридиниевыми или аммонийными группировками проявляют высокую селективность к анионным комплексам иридия, что и обуславливает высокие сорбционные свойства этих смол.

Как видно из табл. 3, наилучшей сорбционной способностью в производственных растворах обладают смолы АВ-18, АМП, АВ-17. Как и при сорбции иридия из чистых растворов, лучшие результаты достигаются, если обрабатывать хлором раствор с находящейся в нем смолой. Так, например, продувая хлор через раствор № 1 со смолой АВ-18, удается извлечь за 2 ч 84% Ir против 68% при агитации без одновременного хлорирования. При этом не было замечено вредного воздействия хлора на смолу в смысле ее разрушения.

Поскольку в производственных растворах железо находится в основном в виде двухвалентного, обработку растворов хлором необходимо вести до полного перевода железа в трехвалентное состояние, что является необходимым условием образования в растворах анионных комплексов четырехвалентного иридия [4, 5]. Необходимо отметить, что все испытанные нами аниониты восстанавливают Ir (IV) до Ir (III).

Опыты в динамических условиях проводились с хлорированными растворами № 1 и 2 в стеклянных колонках диаметром 11 и высотой 100 мм. Учитывая, что все выбранные смолы имеют значительную набухаемость и поэтому плавают в растворах № 1 и 2, была применена подача растворов в колонку снизу, что обеспечивает сохранение фиксированного слоя смолы.

В работе ставилась задача выяснить, какое влияние на сорбцию платиновых металлов оказывают такие факторы, как температура растворов, скорость фильтрации (время контакта одного объема смолы с равным объемом раствора), содержание в растворах свободной серной кислоты, степень поперечной «сшивки» матрицы смолы, размеры сорбционных колонок. В работе использован в основном сильноосновной анионит АВ-18, получаемый аминированием пиридином хлорметилированного стиролдивинилбензолного сополимера [1]. Опыты проведены главным образом с раствором № 1, более богатым платиновыми металлами.

Испытаны две скорости фильтрации: 1,5 и 2,0 мл/мин·см<sup>2</sup>; при 5 см<sup>3</sup> (2г) смолы и диаметре колонки 11 мм время контакта одного объема смолы с равным объемом раствора составляло соответственно 3,5 и 2,6 мин. Для выяснения влияния температуры растворов на сорбцию платиноидов раствор фильтровался через колонку, погруженную вместе с питающей трубкой в термостат с водой, подогретой до 40° (при 40° смола АВ-18 может работать без потери ионообменных свойств). Температура воды поддерживалась на протяжении всего опыта на заданном уровне с точностью  $\pm 1^\circ$  при помощи контактного термометра и ртутного реле. Для определения влияния кислотности испытан раствор № 1 с содержанием 61 и 20 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (избыточная кислота нейтрализована углекислым кальцием).

На основании опытных данных построены выходные кривые (рис. 1). По оси ординат отложены значения содержания металла в фильтрате в процентах от исходного содержания, а по оси абсцисс — отношение объема фильтрата к объему смолы в колонке.

Как видно из графиков, во всех случаях уменьшение скорости фильтрации (иными словами, увеличение времени контакта раствора со смолой), повышение температуры раствора и особенно снижение содержания серной кислоты способствуют более полному извлечению иридия, рутения и родия из растворов. Характер кривых 4 говорит о том, что при фильтрации 180 объемов раствора через один объем смолы АВ-18 последняя еще далека от насыщения и содержание платиноидов в фильтрате остается на начальном уровне: 7% Ir, 5 Ru и 37% Rh.

«Проскок» платиноидов в первых же порциях фильтрата обусловлен главным образом большим содержанием в растворах конкурирующих ионов  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ; кроме того, благодаря восстановительному действию смолы на ионы платиновых металлов, а также на ионы трехвалентного железа, последние частично переходят в двухвалентное состояние, способствуя в свою очередь образованию соединений металлов-спутников более низких валентностей (например, для иридия и родия — переход в трехвалентное состояние), хуже сорбирующихся вследствие меньшей способности конкурировать с преобладающим количеством бисульфат- и сульфат-ионов. В пользу данного положения говорит практически постоянный уровень «проскока».

Для выяснения влияния на сорбцию платиновых металлов содержания дивинилбензола (ДВБ) в матрице смолы использовали раствор № 1, обработанный хлором. Содержание серной кислоты доведено до 20 г/л нейтрализацией углекислым кальцием (гипс отфильтрован). Раствор при 20° фильтровался через слой анионита со скоростью 1,5 мл/мин·см<sup>2</sup>. Испытан анионит АВ-17 с 6 и 16% ДВБ. Как видно на рис. 2 и 3, характер выходных кривых, полученных на анионитах АВ-17 с 6 и 16% ДВБ, аналогичен кривым, полученным на анионите АВ-18. Анионит АВ-17 с 16% ДВБ обладает значительно большей селективностью к анионам платиновых металлов, чем анионит АВ-17 с 6% ДВБ, но в то же время оба анионита уступают по своим сорбционным свойствам аниониту АВ-18. Для более полного извлечения платиновых металлов анионитом АВ-17 потребуется либо повторный цикл фильтрации раствора через смолу с промежуточным хлорированием, либо значительное уменьшение и без того крайне низкой скорости фильтрации. Ясно, что анионит АВ-18, обеспечивая извлечение более 90% иридия и рутения при фильтрации в одну стадию, является перспективнее для применения в производстве.

В работе испытаны колонки с различным отношением высоты  $H$  слоя смолы к диаметру  $D$  колонки (в мм):

$H$	19,6	32,5	52,5	130,0
$D$	13,0	14,0	11,0	7,0
$H:D$	1,1	2,3	4,8	13,6

при постоянном объеме смолы (5 см<sup>3</sup>) и равном времени контакта раствора со смолой (3,5 мин). Результаты показывают, что  $H:D$  колонок от 1 до 5 не влияет на качественные показатели сорбции иридия, рутения и

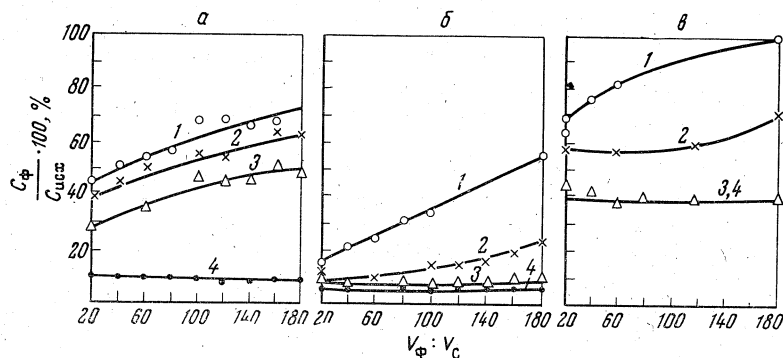


Рис. 1. Выходные кривые сорбции иридия (а), рутения (б) и родия (в) на анионите АВ-18

Скорость фильтрации, мл/мин·см<sup>2</sup>: 1—2; 2—1,5; 3 — то же (40°); 4—то же, при концентрации 20 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$

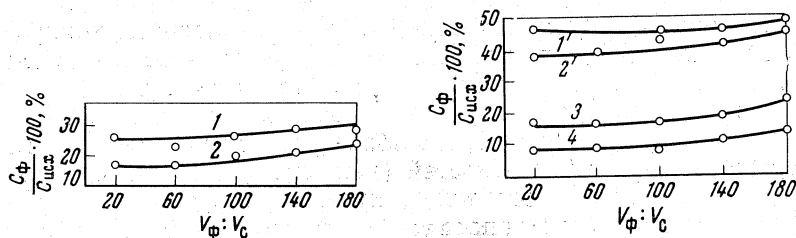


Рис. 2. Выходные кривые сорбции иридия на анионите АВ-17 с 6% (1) и 16% ДВБ (2)

Рис. 3. Выходные кривые сорбции рутения и родия на анионите АВ-17  
1 — Rh, 6% ДВБ; 2 — то же, 16% ДВБ; 3 — Ru, 6% ДВБ; 4 — то же, 16% ДВБ

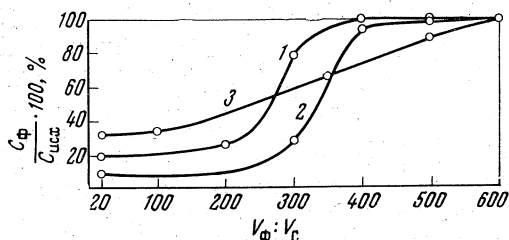


Рис. 4. Выходные кривые сорбции иридия при насыщении смол

1 — АВ-17, 16% ДВБ;  
2 — АВ-18;  
3 — АВ-18, кислота нейтрализована содой

родия из производственных растворов. Некоторое увеличение содержания платиновых металлов в фильтрате для колонки с  $H:D=18,6$  можно объяснить ухудшением гидродинамических условий фильтрации растворов через колонку малого диаметра.

Насыщение анионитов платиноидами испытывалось на растворе № 1 с содержанием 20 г/л  $H_2SO_4$  при 20° и скорости фильтрации 1,5 мл/мин·см<sup>2</sup> на анионитах АВ-18 и АВ-17 с 16% ДВБ. Результаты опытов представлены выходными кривыми по иридию (рис. 4). Содержание иридия в фильтрате достигает исходного значения при фильтрации через смолу АВ-18 500—600 объемов раствора, а для смолы АВ-17 (16% ДВБ) — 400 объемов.

Интересно отметить, что нейтрализация избыточной кислоты содой (кривая 3 для смолы АВ-18) приводит к резкому увеличению содержания иридия (а также рутения и родия) в фильтрате и ухудшает кинетику процесса сорбции. Ухудшение показателей сорбции платиновых металлов из раствора, в котором кислота нейтрализована содой, можно объяснить тем, что если содержание ионов  $SO_4^{2-}$  в растворе не снижается, то содержание ионов  $HSO_4^-$  снижается в гораздо меньшей степени, чем при нейтрализации кислоты углекислым кальцием, а введение в раствор ионов натрия увеличивает его вязкость, ухудшая диффузию ионов внутри зерна смолы, чем в основном и определяется кинетика процесса ионного обмена в подобных растворах [6].

Кроме того, содержание би- и трисульфатных комплексных анионов трехвалентного железа, отчасти препятствующих сорбции анионов платиновых металлов, при нейтрализации кислоты содой снижается в меньшей степени, чем при нейтрализации углекислым кальцием. Это подтверждается анализом анолита при электродиализе растворов с ионитовыми мембранами, а также опытами по десорбции платиновых металлов из анионитов.

Нагруженные платиноидами смолы промывались водой, высушивались и сжигались в муфеле при 750—800°; зола анализировалась на

содержание иридия, рутения, родия. Емкость смол при этом составила: для АВ-17 около 6,5% платиновых металлов по весу, а для АВ-18 — более 8%.

## Выводы

1. Исследованы производственные и синтетические сульфатные иридиевые растворы на предмет определения формы нахождения в них платиновых металлов методом электродиализа с ионитовыми мембранами и сорбции платиновых металлов на катионитах и анионитах. Установлено, что в производственных сульфатных растворах платиновые металлы находятся преимущественно в катионной форме, а в синтетическом растворе иридия последний находится и в катионной и в анионной формах.

2. Применение ионообменных смол для извлечения платиновых металлов из исходных сульфатных производственных растворов неэффективно. Напротив, предварительная обработка растворов хлором, приводящая к переводу платиноидов в комплексные анионы, и последующая фильтрация хлорированных растворов через слой анионитов (АВ-18, АМП, АВ-17, АВ-27, АН-23, АН-25 и др.) позволяют извлекать более 90% иридия и рутения в одну стадию.

3. «Проскок» платиновых металлов в первых же порциях фильтрата может быть причиной как восстанавливающего действия смолы, так и неполного окисления сульфата закиси железа в процессе хлорирования, в связи с чем обработку растворов хлором (гипохлоритом) следует вести до перевода всего железа в трехвалентное состояние.

Повторная фильтрация растворов с промежуточным хлорированием приводит к практически полному извлечению платиновых металлов из производственных сульфатных растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., Госхимиздат (1960).
2. Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, М. Н. Гантман. Ионообменные мембраны и их применение. М., Госхимиздат (1961).
3. Ф. Гельферих. Иониты. М., ИЛ (1962).
4. E. Blasius, D. Rexin. — Z. analyt. Chem., 2, 179 (1961).
5. О. Е. Звягинцев. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М., Металлургиздат (1945).
6. Г. И. Бойд, А. В. Адамсон, Л. С. Майерс. — Сб. «Хроматографический метод разделения ионов». М., ИЛ (1949).

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СВОБОДНОЙ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ПЛАТИНЫ НА СОРБЦИЮ КОМПЛЕКСНОГО ИОНА $[PtCl_6]^{2-}$ ИОНИТАМИ<sup>1</sup>

Совместно с А. А. КОРОБКИНЫМ

В работе изучено влияние концентрации свободной кислоты (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0% HCl) и платины (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 г/л) на сорбцию Pt в статических условиях на смолах АН-2Ф; АН-2Фг; ЭДЭ-10п; Н-0 и

<sup>1</sup> Изв. вузов. Цветн. металлург., 5, 90—96, 1958.

АН-1. Выбор указанных смол связан с промышленным масштабом их производства (смолы ЭДЭ-10п, АН-2Ф), а также с тем, что количественная десорбция легче может быть достигнута на слабых и среднеосновных ионитах, таких, как АН-2Ф и ЭДЭ-10п.

Первые работы по сорбции платиновых металлов синтетическими ионообменными смолами относятся к послевоенным годам. Однако к настоящему времени опубликовано всего 15—20 работ. Это объясняется в первую очередь малой доступностью смол и платиновых металлов. Между тем применение ионного обмена для сорбции платиновых металлов позволяет ожидать значительных экономических выгод.

В большинстве опубликованных работ поставленные задачи ограничиваются решением узких технологических вопросов, мало внимания уделяется систематическому изучению смол как сорбентов. Авторы [1], применяя иониты для сорбции платины и палладия из растворов, пришли к выводам, что концентрация платиновых металлов путем сорбции на смолах с последующим элюированием может быть повышена в 20 раз и что метод ионного обмена относительно дешев. Мак Невин и др. [2], работая с платиной, палладием, родием и иридием, показали, что последние количественно сорбируются на анионитах амберлит IR-4В, дауэкс-1 и дауэкс-2, но не сорбируются на катионите амберлит IR-100, тогда как аммиачный комплекс палладия сорбируется на последнем количественно. Положив в основу существующее различие в тенденции к образованию аминов и хлоридов у платиновых металлов, авторы смогли удовлетворительно разделять указанные металлы, получая их в спектрально чистой форме.

Используя различную устойчивость к гидролизу в ряду хлорокомплексов платиновых металлов, Блаузиус и Вацфел [3] успешно сорбировали платиновые металлы сильноосновной органической смолой «пермутит ЕС» в ОН-форме. При этом было показано, что гидроксильная группа смолы ведет себя как поливалентное основание и что в результате взаимодействия этой группы с малоустойчивыми хлорокомплексами последние переходят на сорбирующей поверхности смолы в тонкораздробленные гидроокиси и могут быть элюированы щелочами или кислотами. Стефенсон [4] отделял платину от иридия, родия и палладия на катионите дауэкс-50, освобождая предварительно солянокислый раствор от хлориона упариванием с азотной и хлорноватой кислотами, при этом ион платины проходил в фильтрат, в то время как ионы других платиновых металлов сорбировались на смоле и затем элюировались селективно растворами HCl различной концентрации.

В других исследованиях [5], применяя катионообменную смолу дауэкс-50W — X8, отделяли иридий от родия, переводя предварительно хлорокомплексы этих металлов в тиомочевинные комплексы с последующей их элюацией растворами HCl различной концентрации при повышенной температуре. Клуэтт, Берман и Мак Бридж [6] успешно отделяли иридий от родия на анионите амберлит IRA—400, из 0,1 М раствора HCl, содержащего 2% NaCl и 5 об. % насыщенной бромной воды, элюируя Rh вмещающим раствором, Iг — раствором 5 М по  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 1 М по  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с повторным элюированием оставшегося Iг 6 М HCl или 8 М  $\text{HNO}_3$ . Родиевосодержащий элюат количественно очищался от ионов натрия катионитом амберлит IR-120 в водородной форме. Батлер [7] на катионите дауэкс-50X8 отделял из искусственно приготовленного раствора Fe, Ni, Pb, Cr, Zn, Mn и Al от платины и родия, содержащихся в соотношениях, отвечающих сплаву, используемому для производства искусственного стекла, с последующим восстановлением благородных металлов из очищенного раствора щелочным гидразином. Краус и др. [8] изучили ионный обмен палладия и иридия в растворах различной концентрации соляной кислоты и показали влияние валент-

ности отдельных хлорокомплексов на их сорбцию анионитом. С. М. Чернобров и др. [9], применяя сульфоголь в Н-форме и анионит ЭДЭ-10п в ОН-форме для сорбции платиновых металлов из слабокислых сточных растворов, сорбировали смолой ЭДЭ до 6,2 мг-экв палладия на грамм смолы. В указанных, а также не вошедших в данный литературный обзор работах имеются лишь отдельные указания о влиянии на сорбцию платиновых металлов ионитами таких важных факторов, как концентрация извлекаемого металла и свободной кислоты. Результаты изучения влияния этих факторов изложены в предлагаемой работе.

При сжигании 300 мг смолы вес золы представлял весьма малую величину (см. таблицу). Поэтому при весовом анализе весом золы пренебрегали, 100 мг навески смолы в хлоридной форме с крупностью зерен — 20+35 меш замачивали в дистиллированной воде 48 ч.

Вес золы, полученной при сжигании 300 мг смолы

Наименование смолы	Влажность, %	Зола, мг
АН-2Ф	15,6	0,4
АН-2Фг	Не определялась	
ЭДЭ-10п	18,0	0,6
Н-0	11,0	0,2
АН-1	34,0	0,4

Исследованные смолы (кроме АН-1) приобретались в хлоридной форме; смола АН-1, полученная в сульфатной форме, переводилась в хлоридную 24-часовой обработкой сначала 5%-ным содовым раствором, затем 3%-ным раствором соляной кислоты. Предварительная обработка остальных смол не производилась, так как они применялись в малых навесках (100 мг) и количество содержащихся в них примесей было ничтожно. Навески каждой смолы брались в один день во избежание влияния влажности воздуха; влажность смолы определялась по стандартной методике.

Исходные растворы готовились растворением в царской водке аффинированной платины, фильтровались, переводились в мерные колбы, в которые вводилось расчетное количество реактивной НСl определенного удельного веса. Приготовленный раствор оставался на ночь, чтобы обеспечить комплексобразование, так как было замечено, что опыты с только что приготовленным раствором давали заметно заниженные результаты. Количество раствора необходимой концентрации бралось из расчета 50 мг платины на 100 мг смолы. Перед опытом обезвоженная на батистовом фильтре смола вводилась в колбы с испытуемым раствором, последний перемешивался в течение 4 ч при  $19 \pm 2^\circ$  на механическом перемешивателе. Затем смола отделялась на беззольном фильтре, промывалась большим объемом дистиллированной воды и вместе с фильтром сжигалась на электроплитке, после чего дожигалась в муфеле при  $900-1000^\circ$ . После охлаждения в эксикаторе губка взвешивалась.

Первые пробные опыты со смолами разных марок показали их неодинаковую способность сорбировать платину из чистых растворов. Максимальная сорбция получена на смолах АН-2Ф, ЭДЭ-10п и АН-2Фг; несколько хуже сорбировала платину смола Н-0. Смола же АН-1 обладает гораздо меньшей емкостью, но, учитывая, что она до сих пор находит применение в технологических операциях при заводской переработке платиносодержащих продуктов, мы исследовали и ее с тем, чтобы показать высокую емкость первых. На всех приводимых ниже рисунках по оси ординат отложена сорбция платины в мг-экв на 1 г воздушно-

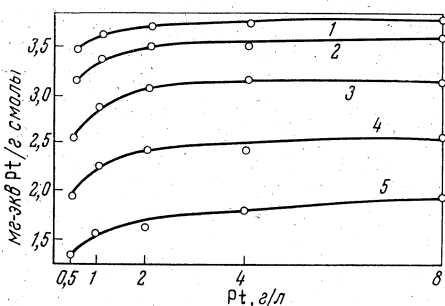


Рис. 1. Сорбция Pt на смоле АН-2Фг  
Концентрация HCl, %: 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—4; 5—8

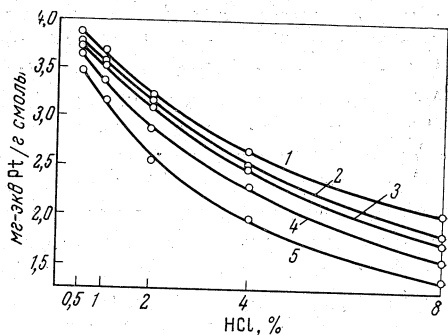


Рис. 2. Сорбция Pt на смоле АН-2Фг в зависимости от концентрации HCl  
Концентрация Pt, г/л: 1—8; 2—4; 3—2; 4—1; 5—0,5

сухой смолы; по оси абсцисс — концентрация платины (в г/л) или концентрация свободной кислоты (в %).

На рис. 1 и 2 видно, что сорбция платины, при увеличении ее концентрации возрастает, и по мере приближения к 8,0 г/л рост сорбции почти прекращается. Максимальная сорбция при концентрации платины 8,0 г/л и кислоты 0,5% составила для смолы АН-2Фг 3,86 мг-экв на 1 г воздушно-сухой смолы, или 376 г на 1 кг воздушно-сухой смолы. Опыты на смоле АН-2Ф показали такую же закономерность, при которой сорбция Pt соответственно составила 3,74 мг-экв и 365 г. При сравнении сорбции платины в этих условиях на смоле АН-1 видно (рис. 3 и 4), что сорбировано 1,55 мг-экв Pt на 1 г смолы, или 151 г/кг. Таким образом, по своей способности сорбировать платину из чистых растворов, смолы АН-2Ф и АН-2Фг более чем в 2 раза превосходят смолу АН-1, однако это превосходство несколько снижается с повышением концентрации кислоты.

Смола Н-0 (рис. 5, 6), уступая по емкости смолам АН-2Ф и АН-2Фг, при всех значениях концентраций Pt и HCl все же сорбирует вдвое больше платины, чем смола АН-1.

Для всех смол вряд ли можно ожидать повышения сорбции платины при увеличении ее концентрации выше 8,0 г/л, особенно при низких концентрациях кислоты; между тем при концентрации HCl ниже 0,5% можно ожидать повышения сорбции платины (рис. 2, 4, 6, 8) при всех концентрациях металла.

На рис. 3 и 5 видно, что с увеличением концентрации металла при повышенных концентрациях кислоты сорбция Pt стремится к пределу, который определяется ходом кривой 1 (при 0,5% HCl).

С повышением концентрации платины наблюдается тенденция к прямолинейной зависимости между концентрацией HCl и сорбцией Pt, но эта тенденция реализуется только на смоле АН-1 (рис. 4, кривые 1 и 2).

Наблюдаемые общие закономерности для четырех рассмотренных смол, несмотря на имеющиеся некоторые различия в характере кривых и величине сорбции, хорошо заметны при логарифмировании значений концентраций платины. В указанных координатах опытные точки удовлетворительно располагаются на прямых линиях.

Несколько отлично от рассмотренных выше четырех смол проходит сорбция платины на смоле ЭДЭ-10п. Как видно на рис. 7, с повышением концентрации платины от 0,5 до 2,0 г/л ее сорбция возрастает при всех значениях концентрации кислоты, как это имеет место на остальных рассмотренных смолах. С повышением концентрации платины до 4,0 г/л

сорбция при низких концентрациях кислоты несколько падает, а при высоких — остается постоянной и в интервале концентраций платины 4,0—8,0 г/л снова заметно повышается.

Отмеченное явление можно объяснить частичным восстановлением смолой четырехвалентной платины до двухвалентной. При этом, вероятно, отщепленные два иона  $\text{Cl}^-$  на каждую молекулу восстанавливаемой платинохлористоводородной кислоты, не находя в растворе избыточных ионов противоположного знака, реагируют с водородом аминогрупп, образуя две молекулы  $\text{HCl}$ , в результате чего понижается рН раствора, а следовательно, и сорбция платины. На рис. 7 видно, что с повышением концентрации кислоты это явление ослабляется, что, по-видимому, связано с наступлением равновесия при некотором значении концентрации  $\text{HCl}$ .

Приведенные графики показывают, что сорбция платины на всех исследованных смолах определяется двумя противоположно действующими факторами — концентрацией  $\text{Pt}$  и  $\text{HCl}$ . Повышение сорбции платины при увеличении ее концентрации в интервале 4,0—8,0 г/л, особенно при низких концентрациях  $\text{HCl}$ , связано с преобладающим действием первого фактора.

Отмеченное восстановление платины до двухвалентной и взаимодействие отщепленных хлор-ионов с активными группами смолы с образованием  $\text{HCl}$ , вероятно, сопровождается повышением основности смолы, что не может не сопровождаться улучшением сорбции слабого электролита, каким является платинохлористоводородная кислота [10]. Если этого не наблюдается для концентрации платины 4,0 г/л при всех значениях концентрации кислоты, то только потому, что само повышение основности смолы связано с образованием  $\text{HCl}$ , ослабляющей действие этого повышения.

По-видимому, указанное явление восстановления платины как частный случай окислительно-восстановительных процессов, происходящих на поверхности смолы (в результате

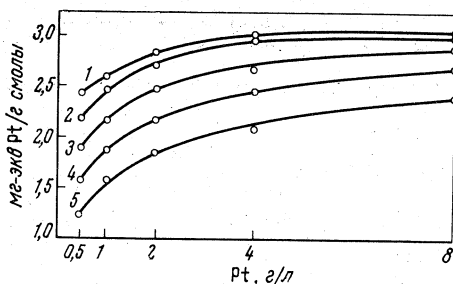


Рис. 3. Сорбция  $\text{Pt}$  на смоле АН-1

Концентрация  $\text{HCl}$ , %: 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—4; 5—8

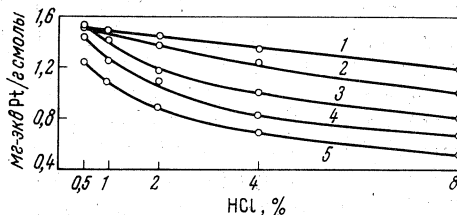


Рис. 4. Сорбция  $\text{Pt}$  на смоле АН-1 в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$

Концентрация  $\text{Pt}$ , г/л: 1—8; 2—4; 3—2; 4—1; 5—0,5

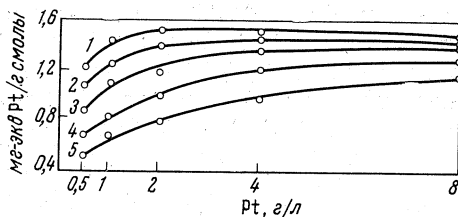


Рис. 5. Сорбция  $\text{Pt}$  на смоле Н-0

Концентрация  $\text{HCl}$ , %: 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—4; 5—8

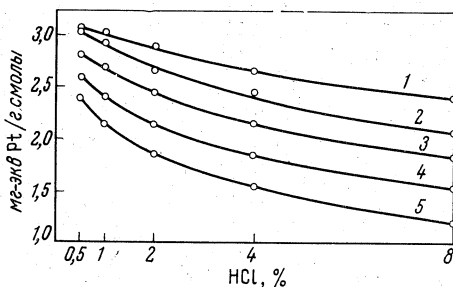


Рис. 6. Сорбция  $\text{Pt}$  на смоле Н-0 в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$

Концентрация  $\text{Pt}$ , г/л: 1—8; 2—4; 3—2; 4—1; 5—0,5

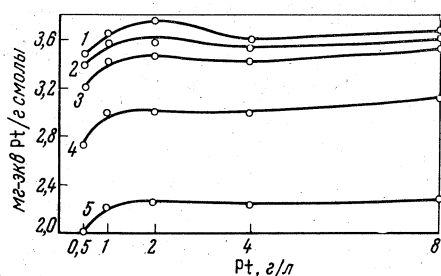


Рис. 7. Сорбция Pt на смоле ЭДЭ-10п

Концентрация HCl, %: 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—4; 5—8

которых возникает перераспределение зарядов как между отдельными активными группами смолы, так и между всей смолой, с одной стороны, и раствором — с другой), имеет место и на других смолах, особенно таких, как АН-2Ф и АН-2Фг. Это должно иметь особенно важное значение для сорбции других платиновых металлов, более склонных к восстановлению.

При сорбции платины на смоле ЭДЭ-10п при всех значениях концентрации платины, кроме концентрации 8,0 и 1,0 г/л (рис. 8, кривые 1,4), мы наблюдаем прямую зависимость сорбции Pt от концентрации HCl. При концентрации платины 8,0 и 1,0 г/л в точках с концентрацией HCl 2,0% прямая зависимость нарушается в интервале 0,5—2,0% HCl, при сохранении общей закономерности в интервале 2,0—8,0% HCl. Для данной смолы отсутствует общая закономерность в расположении кривых, отвечающих концентрации металла, которую мы наблюдаем на других смолах.

Были поставлены также опыты по сорбции платины из чистых растворов смолами ММГ-1 и АН-18 в хлоридных формах, показавшие их низкую сорбционную способность. Так, 100 мг смолы ММГ-1 из раствора, содержащего 1,0 г/л Pt и 0,5% HCl, сорбировали при тех же условиях лишь 9 мг Pt, а смола АН-18 — 11,3 мг Pt.

## Выводы

1. Исследована сорбция платины в статических условиях на пяти ионитах в широком интервале концентрации Pt и HCl.

2. Полученные данные показывают высокие сорбционные свойства четырех отечественных ионитных смол ЭДЭ-10п; АН-2Ф; АН-2Фг и Н-0.

3. Приводимые графики могут в первом приближении служить номограммами для расчетов как в аффинаже, так и в аналитической химии. С их помощью, особенно для смолы ЭДЭ-10п, можно путем экстраполяции рассчитать концентрацию солянокислого элюирующего раствора.

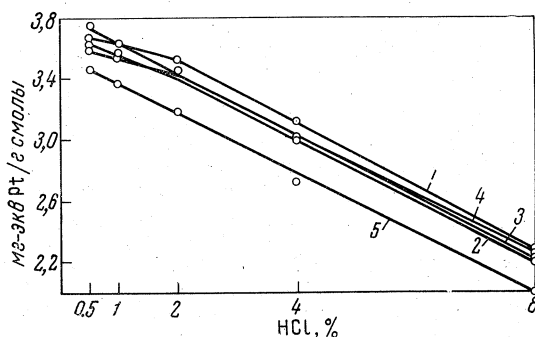


Рис. 8. Сорбция Pt на смоле ЭДЭ-10п в зависимости от концентрации HCl

Концентрация Pt, г/л: 1—8; 2—4; 3—2; 4—1; 5—0,5

4. Из сравнения сорбционных свойств АН-1 с остальными исследованными смолами показана необходимость замены ее другими смолами.

5. Опыты, проведенные на смолах ММГ-1 и АН-18, показали их низкую емкость и неприменимость для сорбции платины из солянокислых растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Sussman, F. C. Nachod, W. Wood. *Industr. and Eng. Chem.*, 37, N 7, 618 (1945).
2. W. M. Mac Nevin, W. B. Cbrummett. *Analyt. Chem.*, 25, N 11, 1628 (1953).
3. E. Blasius, U. Wachfel. *Analyt. Chem.*, 142, 341 (1954).
4. P. C. Stevenson. *Amer. Chem. Soc.*, 75, 4876 (1953).
5. E. W. Berg, W. Z. Seen, *Anal. Chem.*, 27, N 8, 1255 (1955).
6. M. L. Cluett, S. S. Berman, W. A. E. Brude. *Analyts.*, 80, N 48, 204 (1955).
7. C. K. Butler. *Industr. and Engng Chem.*, 48, N 4, 711 (1956).
8. K. A. Kraus, F. Nelson, G. W. Smith.—*J. Phys. Chem.*, 58, N 11 (1954).
9. С. М. Чернобров, Н. П. Колонина, Л. В. Душкина.—Сб. техн. информ. Гипронефель, Металлургиздат, 1, 32 (1956).
10. Ф. Г. Прохоров. Руководящие указания по химическому обессоливанию воды ионитами. М., Госэнергоиздат (1957).

#### ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕРЬ СМОЛЫ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПУЛЬП<sup>1</sup>

Совместно с Ю. В. ЗУБАРЕВЫМ

В процессе сорбции металла из пульпы смола находится непосредственно в пульпе, что исключает необходимость отделения раствора фильтрацией. Поэтому вопросы механических потерь смолы, с точки зрения экономичности процесса, представляют значительный интерес.

На ионит, находящийся в пульпе, в процессе сорбции действует несколько факторов, под влиянием которых происходит разрушение ионита. Это ведет к потерям смолы, а вместе с ней и части сорбированного металла, что может в некоторой степени снизить общее извлечение его.

На ионит действуют:

1) сила трения, возникающая между зерном ионита и раствором при турбулентном движении его вокруг зерна. Эта сила тем больше, чем больше скорость движения жидкости, т. е. чем больше скорость перемешивания пульпы;

2) сила трения между зерном ионита и зернами рудных частиц, находящихся в пульпе. Воздействие ее на ионит зависит, по-видимому, от времени контакта смолы и пульпы, формы зерен сорбента, плотности пульпы, размера и твердости зерен минерала, находящегося в пульпе;

3) сила трения между зернами смолы и стенками сосуда, в котором производится сорбция;

Силы трения ионита о жидкость и стенки сосуда не должны оказывать значительного влияния на процесс истирания смолы и на величину потерь, возникающих при разрушении зерен сорбента. Так, перемешивание смолы АВ-17 и раствора в стеклянном стакане с механической мешалкой при 250 об/мин в течение 18 ч дало величину потерь смолы, по весу равную  $\approx 2\%$ .

Основное значение в процессе разрушения сорбента имеют силы трения, возникающие между зернами ионита и зернами рудных частиц пульпы.

<sup>1</sup> Изв. вузов, Горный журнал, 4, 138—141, 1966.

Опыты по изучению потерь сорбента в процессе сорбции из пульпы проводили в стеклянном стакане с механической мешалкой при 250 об/мин. Необходимое количество ионита для опытов брали по весу в воздушно-сухом состоянии. Затем навеску 2 г ионита замачивали в воде и загружали в пульпу. Размер зерен ионита равнялся — 0,9+0,5 мм. После опыта сорбент отделяли от пульпы на сите с размером ячеек 0,5 мм, подвергали десорбции, высушивали в сушильном шкафу при 105° С. Убыль веса ионита давала величину потерь его, возникающих в процессе опыта.

Для экспериментов брали два типа сорбента: анионит АВ-17, зерна которого имеют сферическую форму, и катионит СГ-1, имеющий неправильную форму зерна, характеризующуюся наличием острых выступов и впадин.

Как видно из результатов опытов (табл. 1), потери смолы повышаются с увеличением времени контакта пульпы и сорбента, причем характер изменения величины потерь сорбента в процессе опыта зависит от первоначальной формы зерна ионита.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость величины потерь сорбента от продолжительности сорбции \*

Тип сорбента	Время сорбции, ч	Вес смолы после опыта, г	Вес потерянной смолы, г	Количество потерянной смолы в % к исходному
Анионит АВ-17	2	1,936	0,014	0,7
	4	1,974	0,026	1,3
	6	1,960	0,040	2,0
	8	1,950	0,050	2,5
	10	1,942	0,058	2,9
	12	1,930	0,070	3,5
Катионит СГ-1	2	1,9694	0,0306	1,53
	4	1,9494	0,0506	2,53
	6	1,9300	0,070	3,5
	8	1,9160	0,034	4,2
	10	1,9040	0,096	4,8
	12	1,8960	0,1040	5,2

\* Исходный вес смолы — 2,0 г.

Так, величина потерь анионита АВ-17 в процессе сорбции изменяется от времени контакта пульпы и сорбента по зависимости, близко отвечающей уравнению прямой линии, в то время как при сорбции с применением катионита СГ-1 потери сорбента в первый период опыта, отнесенные к единице времени контакта сорбента и пульпы, выше, а с увеличением продолжительности эксперимента эта величина уменьшается. При этом потери анионита АВ-17 ниже, чем потери катионита СГ-1 на протяжении всей сорбции.

Это следует объяснить тем, что в процессе сорбции из пульпы происходит сглаживание острых выступов зерна ионита. За счет большего развития поверхности зерна катионита СГ-1 испытывают большее воздействие со стороны рудных зерен пульпы по сравнению с тем воздействием, которое испытывает анионит АВ-17. В результате этого зерно принимает более правильную форму, что ведет к некоторому уменьшению относительных потерь сорбента в продолжение опыта.

Таким образом, характер изменения потерь сорбента в процессе сорбции из пульпы в значительной степени зависит от формы зерна

ионита, при одинаковой механической прочности смолы потери будут больше у сорбента, зерна которого имеют неправильную форму.

Значительное влияние на величину потерь сорбента оказывает плотность пульпы. Проведенные эксперименты, в которых отношение ж:т бралось равным 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, показывают (табл. 2), что с

ТАБЛИЦА 2

Влияние плотности пульпы на величину потерь сорбента\*

Тип сорбента	Отношение ж:т	Вес смолы после опыта, г	Вес потерянной смолы, г	Количество потерянной смолы в % к исходному
Анионит АВ-17	1:1	1,936	0,034	1,7
	2:1	1,936	0,014	0,7
	3:1	1,990	0,010	0,5
	4:1	1,992	0,003	0,4
	5:1	1,994	0,006	0,3
Катионит СГ-1	1:1	1,9552	0,0443	2,39
	2:1	1,9694	0,0306	1,53
	3:1	1,9330	0,0170	0,85
	4:1	1,9363	0,0132	0,66
	5:1	1,9920	0,0030	0,40

\* Исходный вес смолы — 2,0 г.

уменьшением плотности пульпы потери ионита от истирания уменьшаются. Это объясняется тем, что с ростом количества твердой фазы в пульпе растет взаимодействие зерен сорбента и руды за счет увеличения числа возможных соударений между зернами ионита и выщелачиваемого материала, а это ведет к более быстрому разрушению сорбента.

При этом зерна ионита, имеющие неправильную форму, подвергаются большему воздействию твердых частиц за счет большего развития их поверхности по сравнению с ионитом, обладающим правильной формой строения зерна.

При исследовании влияния крупности рудных частиц пульпы брали руду с размером зерен — 0,1 мм; +0,1—0,3 мм; +0,3—0,5 мм. Как показывают результаты опытов (табл. 3), потери сорбента увеличиваются с уменьшением степени измельчения руды (это является следствием увеличения кинетической энергии движущихся рудных частиц) и,

ТАБЛИЦА 3

Влияние крупности зерен минерала в пульпе на величину потерь сорбента\*

Тип сорбента	Крупность зерен руды, мм	Вес смолы после опыта, г	Вес потерянной смолы, г	Количество потерянной смолы в % к исходному
Анионит АВ-17	—0,1	1,933	0,012	0,6
	+0,1—0,3	1,936	0,014	0,7
	+0,3—0,5	1,963	0,032	1,6
Катионит СГ-1	—0,1	1,934	0,016	0,8
	+0,1—0,3	1,969	0,031	1,53
	+0,3—0,5	1,924	0,076	3,8

\* Исходный вес смолы — 2,0 г.

следовательно, увеличивается сила соударения между зернами ионита и зернами минерала, что ведет к более быстрому разрушению ионита. Кроме того, с увеличением размера рудных зерен их вес становится большим и разность скоростей движения зерен смолы и руды ( $V_{см} - V_{руда}$ ) возрастает, что также ведет к некоторому увеличению силы трения между зернами смолы и руды. Ввиду увеличения размера зерен минерала в пульпе вязкость ее уменьшается и в связи с этим растет число Рейнольдса, характеризующее турбулентность движения среды вокруг частиц, в результате чего потери сорбента увеличиваются.

Нагревание пульпы в процессе сорбции ведет к увеличению потерь смолы, причем, как видно из результатов опытов, приведенных в табл. 4, при увеличении температуры пульпы с 25 до 90°С происходит увеличение потерь сорбента более чем в 3 раза.

ТАБЛИЦА 4

Изменение величины потерь смолы при нагревании пульпы \*

Тип сорбента	Температура пульпы, °С	Вес смолы после опыта, г	Вес потерянной смолы, г	Количество потерянной смолы в % к исходному
Анионит АВ-17	25	1,960	0,040	2,0
	50	1,934	0,036	3,3
	75	1,893	0,102	5,1
	90	1,852	0,143	7,4
Катионит СГ-1	25	1,939	0,061	3,05
	50	1,902	0,093	4,9
	75	1,863	0,132	6,6
	90	1,833	0,162	8,1

\* Исходный вес смолы — 2,0 г.

Возникающие в процессе сорбции потери ионита ведут к потерям части сорбированного металла, что может привести к значительному снижению извлечения его на данной стадии процесса. Ситовой анализ смолы, полученной после цикла сорбции в течение 12 ч, и количество сорбированного металла в полученных фракциях приведены в табл. 5. Из табл. 5. видно, что количество металла, отнесенное к весу смолы, больше для тех фракций разделенного ионита, размер осколков зерен которых меньше.

Это можно объяснить тем, что при разрушении ионита откалывается верхний слой, который к этому моменту оказался или полностью насыщенным, или (ввиду малого размера его) насыщение этого осколка происходит быстрее по сравнению с крупным зерном смолы, находящимся в пульпе.

ТАБЛИЦА 5

Результаты ситового анализа смолы, полученной после цикла сорбции

Размер зерен ионита, мм	Количество смолы до опыта, г	Количество смолы после опыта, г	Количество смолы после опыта в % к исходному	Количество металла на смоле	
				г	%
+0,5—0,9	2,0	1,930	96,5	0,0496	84,3
+0,3—0,5	—	0,036	1,8	0,0043	8,0
+0,1—0,3	—	0,020	1,0	0,0027	4,5
—0,1	—	0,014	0,7	0,0020	3,2

Применяя сетки с меньшим размером ячеек для отделения более мелких фракций смолы от пульпы, можно добиться значительного снижения потерь сорбента, а вместе с ним и сорбированного металла.

## ЖИДКОСТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ЦИАНИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ЦИАНИСТЫХ РАСТВОРОВ<sup>1</sup>

Совместно с Б. Н. ЛАСКОРИНЫМ и Г. Н. ШИВРИНЫМ

Жидкостная экстракция, основанная на использовании свойств некоторых соединений металлов концентрироваться в органических растворителях, позволяет при соответствующем подборе селективного растворителя практически количественно извлекать металлы из растворов сложного состава.

Экстракционное извлечение металлов из промышленных растворов в цветной металлургии пока еще не применяется, в то время как в атомной промышленности для обогащения и очистки металлов методы экстракции получили широкое промышленное применение [1].

В США работают около 12 экстракционных заводов, имеющих большую производительность.

К числу преимуществ жидкостной экстракции следует отнести: а) возможность осуществления непрерывного процесса; б) высокую удельную производительность аппаратуры; в) получение продуктов высокой чистоты при сравнительно небольшом количестве стадий; г) удобство контроля.

Жидкостная экстракция цианистых комплексов золота и серебра из заводских растворов представляет значительный интерес, так как на ее основе могут быть созданы новые, более совершенные технологические схемы переработки золотосодержащих руд и концентратов.

Известно большое количество различных экстрагентов для извлечения золота из солянокислых и серноокислых растворов.

Для этой цели могут быть использованы алкилфосфорные эфиры, кетоны и другие кислородсодержащие органические соединения и различные их производные, плохо растворимые в воде и солянокислых растворах. Все эти известные типы экстрагентов не пригодны для извлечения золота непосредственно из цианистых растворов, получаемых при выщелачивании руд и концентратов.

В литературе не описаны какие-либо методы экстракции цианистых комплексов золота и серебра непосредственно из цианистых щелочных растворов.

Опубликованы результаты исследования экстракции цианистых соединений золота [1], авторы которого, испытав несколько десятков органических реагентов, пришли к выводу, что экстракцию золота из цианистых растворов в виде внутрикомплексных соединений следует считать невозможной ввиду исключительной прочности иона  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

Нами предложены способы экстракции цианистых комплексов золота и серебра непосредственно из цианистых щелочных растворов растворами алкиламинов или соединений типа четвертичных алкиламмониевых оснований в керосине или в другом инертном разбавителе.

В настоящей работе приводятся результаты исследования экстракции цианистых комплексов золота и серебра непосредственно из цианистых

<sup>1</sup> Цветные металлы, 9, 20—23, 1961.

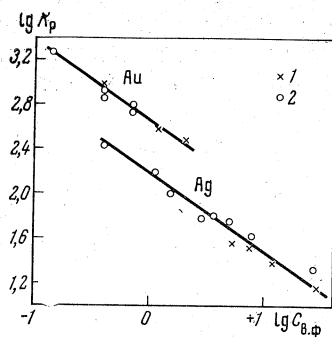


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации золота и серебра

Характеристика исходных растворов:

1— 12,7 мг/л Au, 14,2 мг/л Ag,  $V_{о.ф.}$ :

:  $V_{в.ф.}=1:10$ ;

2— 48,65 мг/л Au, 56,79 мг/л Ag,  $V_{о.ф.}$ :

:  $V_{в.ф.}=1:1$

растворов 10%-ным раствором в керосине технического *n*-триоктиламина (ТОА) или триалкиламинов, полученных на основе спиртов  $C_7$ — $C_9$ .

*n*-Триоктиламин *n*-( $C_8H_{17}$ )<sub>3</sub>N или триалкиламины на основе спиртов  $C_7$ — $C_9$  получают по реакции Гофмана или методом каталитического аммонолиза соответствующих спиртов. *n*-Триоктиламин отличается высокой химической устойчивостью и очень малой растворимостью в воде. Стоимость жидких анионитов типа триалкиламинов при промышленном производстве будет меньше стоимости анионитов.

Первоначально с целью изучения поведения цианистых комплексов золота и серебра экстракция их велась из растворов, не содержащих посторонних примесей. Концентрация цианида составляла 0,035—0,060 % по NaCN, щелочи —0,014—0,018 % по CaO ( $pH \sim 12$ ).

ТАБЛИЦА 1

Результаты экстракции золота и серебра из растворов

Стадия	Содержание в исходном растворе, мг/л	Отношение $V_{о.ф.}$ : $V_{в.ф.}$	Содержание в растворе после экстракции, мг/л	Содержание в органической фазе, мг/л	$K_p$ золота	Извлечение, %	$K_p$ серебра
1	2,72/3,18*	1:100	0,14/1,56	258/162	1845	94,8/51,1	104
2	12,7/14,2	1:10	Нет/4,0	127/102	>1000	100,0/77,8	25,5
3	48,65/56,79	1:1	Нет/Нет	48,65/56,79	—	100,0/100,0	—
4	2534/2958	3:1	40/1156	831/601	20,8	98,4/60,9	0,52

\* Здесь и в табл. 2 в числителе — Au, в знаменателе — Ag.

Как видно из табл. 1, золото в один прием экстрагируется практически полностью (извлечение не ниже 94,8%); серебро экстрагируется несколько хуже, но извлечение его в органическую фазу не ниже 51,1%.

ТАБЛИЦА 2

Результаты экстракции золота и серебра из растворов при  $V_{о.ф.}:V_{в.ф.}=1:10$

Стадия	Содержание в исходном растворе, мг/л	Содержание в растворе после экстракции, мг/л	Содержание в органической фазе, мг/л	$K_p$ серебра	Извлечение, %		
					Au	Ag	
						частное	суммарное
1	12,7/14,2	—/4,0	127/102	25,5	100,0	71,9	71,9
2	—/4,0	—/2,0	—/20	10,0	—	50,0	85,9
3	—/2,0	—/1,6	—/4	2,5	—	20,0	88,8
4	—/1,6	—/0,4	—/12	30,0	—	65,0	97,2
5	—/0,4	—/Нет	—/4	—	—	100,0	100,0

Примечание. Отношение  $V_{о.ф.}:V_{в.ф.}=1:10$ .

Увеличением числа стадий экстракции удается практически полностью извлечь и серебро (табл. 2).

Коэффициент распределения золота и серебра в равновесных условиях ( $K_p = C_{o.ф} : C_{в.ф}$ ) в изученных в настоящем исследовании пределах практически не зависит ни от концентрации металла в исходном растворе, ни от отношения объема органической фазы ( $V_{o.ф}$ ) к объему водной фазы ( $V_{в.ф}$ ).

Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации в растворе (рис. 1) в логарифмических координатах выражается прямой линией типа

$$\lg K_p = -n \lg C_{в.ф} + a,$$

где  $n$  и  $a$  — постоянные коэффициенты. Тогда зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации в водной фазе можно выразить в виде

$$K_p = A (C_{в.ф})^{-n},$$

где  $A$  — постоянная величина.

Коэффициент распределения серебра значительно меньше, чем золота, что свидетельствует о большем сродстве золота к ТОА.

Равновесное распределение золота между органической и водной фазами достигается очень быстро. Как следует из опытов, приведенных на рис. 2, при перемешивании органической и водной фаз ( $V_{o.ф} : V_{в.ф} = 1:10$ ) путем встряхивания в делительной воронке в течение одной минуты достигается количественное извлечение золота. Серебро экстрагируется в данных условиях несколько медленнее — для него  $K_p$  достигает равновесного значения только через 5 мин ( $K_p = 91$ ) при извлечении — 90,1%.

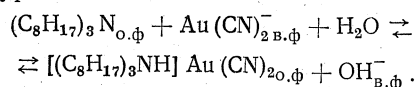
Разделение органической и водной фаз происходит достаточно быстро и не сопровождается образованием устойчивых эмульсий.

Для изучения поведения при экстракции сопутствующих золоту и серебру элементов был взят раствор, полученный путем цианирования руды. Раствор содержал (мг/л): 7,8 Au; 7,7 Ag; 32,4 Fe; 20,0 Cu; 163 Zn; 25 SiO<sub>2</sub>; 68 NaCNS; свинец отсутствовал. Концентрация в растворе NaCN — 0,060%; CaO — 0,018%.

Анализ водной и органической фаз после достижения равновесия показал наличие в органической фазе кроме золота и серебра только меди, что свидетельствует о высокой избирательности ТОА к металлам второй подгруппы I группы периодической системы Менделеева. Такие примеси, как железо, цинк, которые всегда в значительных количествах находятся в промысленных растворах, в органическую фазу в процессе экстракции не извлекаются. Ион CN<sup>-</sup> в широком диапазоне концентраций (от 0,035% до 0,350% по NaCN) совершенно не экстрагируется триоктиламиноом, что значительно упрощает процесс дальнейшей реэкстракции золота и серебра из органической фазы.

При отношении  $V_{o.ф} : V_{в.ф} = 1:10$  извлечение золота и серебра из данного раствора в один прием составило соответственно 88,5 и 38,2%, а коэффициент распределения — 158 и 6,1.

На рис. 3 приведены данные по экстракции золота и серебра, из которых видно, что по мере насыщения экстрагента происходит вытеснение серебра золотом (которое обладает большим сродством к ТОА) из органической фазы в раствор, в результате чего в растворе после экстракции содержание серебра выше, чем в исходном. Все это говорит о том, что экстракция цианистых комплексов золота и серебра ТОА представляет типичный ионообменный процесс, который может быть представлен уравнением типа:



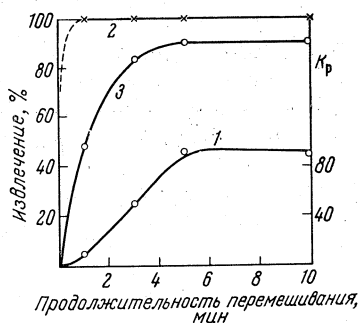


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения серебра (1), извлечения золота (2) и серебра (3) от продолжительности перемешивания

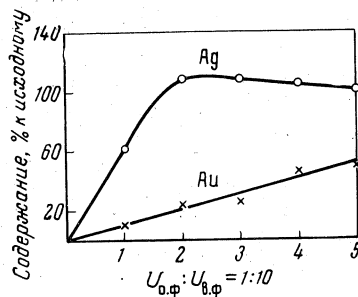


Рис. 3. Изменение концентрации благородных металлов в водной фазе в зависимости от числа контактов

Золото и серебро, перешедшие в результате экстракции в органическую фазу, могут быть реэкстрагированы с помощью ряда десорбентов. Наибольшего внимания с точки зрения промышленного осуществления заслуживает либо реэкстракция солянокислым раствором тиокарбамида с последующей цементацией свинцом и купеляцией, либо реэкстракция слабым раствором серной кислоты. Однократной обработкой органической фазы серной кислотой (1—5%) при отношении  $V_{o,ф} : V_{в,ф} = 2—3 : 1$  достигается извлечение золота в водную фазу 91,5—97%. При этом извлекается 79—80% серебра.

Реэкстракция серной кислотой обеспечивает высокие показатели процесса, позволяя сконцентрировать золото и серебро в реэкстракте до 1—1,5 г/л и больше. Полученный высококонцентрированный сернокислый раствор в дальнейшем может быть подвергнут электролизу с получением металлов высокой чистоты. При необходимости возможна селективная реэкстракция золота и серебра из органической фазы.

## Выводы

1. Установлено, что для экстракции цианистых комплексных соединений золота и серебра из цианистых щелочных растворов могут быть использованы растворы технических триалкиламинов в инертном разбавителе типа керосина.

2. Вследствие высокой селективности экстрагента ТОА по отношению к металлам второй подгруппы I группы периодической системы Менделеева уже в процессе экстракции происходит очистка от большого количества сопутствующих примесей—это позволяет получить соединения золота и серебра высокой чистоты непосредственно из растворов, полученных при цианировании руды.

3. Золото и серебро, извлеченные в процессе экстракции в органическую фазу, могут быть реэкстрагированы солянокислым тиокарбамидом либо слабым раствором серной кислоты. Этому благоприятствует то обстоятельство, что ионы  $CN^-$  в органическую фазу не экстрагируются.

4. Высокие коэффициенты распределения при экстракции позволяют достичь концентрации благородных металлов в реэкстракте до 3 г/л и больше, что обуславливает возможность получения металлов высокой чистоты путем электролиза реэкстракта. При этом возможно количественное разделение золота и серебра, так как экстрагент имеет большее сродство к золоту, чем к серебру.

5. Поведение благородных металлов как в процессе экстракции, так и при реэкстракции свидетельствует об ионообменном характере взаимодействия цианистых комплексных соединений благородных металлов с ТОА. Большим преимуществом данного метода извлечения цианистых комплексных солей золота и серебра являются значительно более легкие условия реэкстракции по сравнению с известными методами десорбции при использовании анионообменных смол.

6. Разработанный метод экстракционного извлечения золота и серебра непосредственно из промышленных цианистых растворов может быть применен в технологических схемах переработки золотосодержащих руд и концентратов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев, О. И. Захаров-Нарциссов. Изучение распределения золота, цианистой кислоты между водными растворами и некоторыми спиртами и кетонами.— ЖНХ, V, 1, 131 (1960).

## О МЕХАНИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ АМИНАМИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

Совместно с Г. Н. ШИВРИНЫМ

Амины экстрагируют кислоты по реакции типа:



после чего анион  $X^-$  способен к обмену с другими анионами. Это обуславливает ионообменную экстракцию металлов, находящихся в растворе в анионной форме. Некоторые исследователи считают, что экстракция аминами по данному механизму может осуществляться только из кислых растворов, так как в нейтральной среде и тем более в щелочной среде реакция (1) сдвигается влево с выделением свободного  $R_3N$  [1].

Такое представление механизма экстракции аминами не позволяет объяснить экстракцию *n*-триоктиламином и четвертичными аммониевыми основаниями типа  $[(CH_3)_2NR_2]Cl$  цианистых комплексов благородных и некоторых тяжелых цветных металлов из щелочных и нейтральных растворов [2].

Для исследования был взят *n*-триоктиламин (ТОА) в форме  $SO_4^{2-}$ , который был многократно обработан щелочью (20—40% NaOH) и затем тщательно промыт дистиллированной водой до нейтральной реакции. В результате исследования экстракции цианистых комплексов благородных металлов из щелочных растворов было установлено, что изотермы экстракции благородных металлов хорошо описываются уравнением  $a = BSc^m$ , где  $a$  — равновесная концентрация металла в ТОА;  $C$  — равновесная концентрация металла в рафинате;  $B$  и  $m$  — постоянные величины. Из уравнения изотермы экстракции следует, что коэффициент распределения  $D$  является функцией концентрации металла в рафинате и концентрации ТОА в органической фазе  $S$

$$D = \frac{C_{o.f}}{C} = \frac{aS}{C} = BSC^{m-1}.$$

<sup>1</sup> Докл. АН СССР, 150, 4, 870—873, 1963.

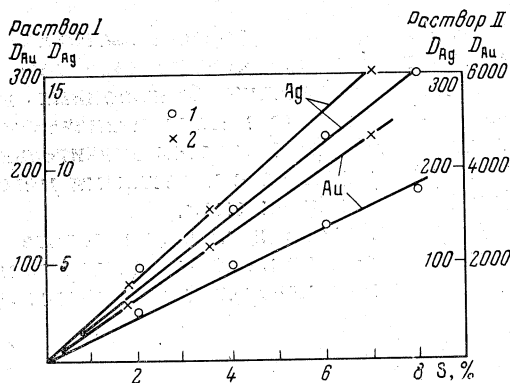
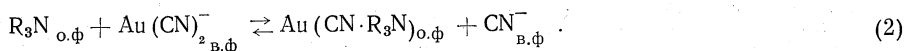


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения золота и серебра от концентрации ТОА в органической фазе

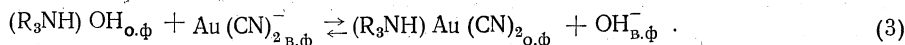
1 — раствор I;  
2 — раствор II

При постоянной концентрации металла в рафинате коэффициент распределения прямо пропорционален концентрации ТОА в органической фазе, что подтверждается также и прямым определением (рис. 1). В таком случае одна молекула ТОА экстрагирует один цианистый ион металла. При этом возможно предположить два различных механизма экстракции.

Во-первых, экстракция осуществляется в результате внедрения молекулы амина в координационную сферу цианистого комплекса металла



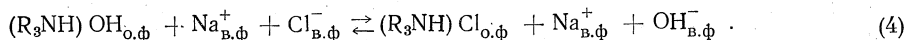
Во-вторых, ТОА в результате обработки щелочью не разлагается до свободного  $R_3N$ , а переходит в гидроксильную форму, что обуславливает ионообменный механизм экстракции



Последний механизм подтверждается рядом факторов.

1. ТОА, обработанный щелочью, как описано выше, является электролитом. Электропроводность ТОА и его растворов в различных разбавителях в солевой и гидроксильной формах одного порядка. По нашим измерениям удельная электропроводность ТОА в форме  $SO_4^{2-}$  составила  $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а в гидроксильной форме —  $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

2. При обработке ТОА в гидроксильной форме 3—4 N раствором NaCl ( $V_o : V_v = 1 : 5$ ) pH водной фазы возрастает на 2,0 в результате вытеснения гидроксил-ионов хлором



3. Повышение концентрации щелочи в растворе сдвигает равновесие реакции (3) влево. Экспериментально установлена зависимость равновесной концентрации золота в рафинате от концентрации гидроксил-иона

$$C = 10^{-5} \cdot C_{OH^-}.$$

Гидроксильная форма ТОА является слабым основанием и диссоциирует как в водной, так и в органической фазе с образованием алкиламмониевого катиона и гидроксил-иона



Изменение эквивалентной электропроводности ТОА в гидроксильной и сульфатной форме в зависимости от концентрации ТОА в ацетоне

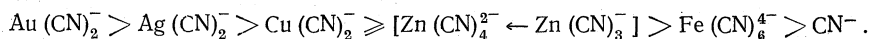
(рис. 2, а) свидетельствует о том, что обе формы ТОА диссоциируют в ацетоне подобно слабым электролитам. Следовательно, степень диссоциации ТОА может быть определена как отношение эквивалентных электропроводностей при данном и бесконечном разведении  $\alpha = \lambda/\lambda_0$ .

Степень диссоциации гидроксильной формы ТОА несколько меньше, чем сульфатной, и изменяется от 15,7% для 0,22 N раствора до 41,2% для 0,04 N раствора (рис. 2, б). Равенство  $\lambda_0$  для обеих форм ТОА указывает на образование в обеих формах одного и того же алкиламмониевого катиона  $R_3NH^+$ , который имеет меньшую подвижность, чем ионы  $OH^-$  и  $1/2 \cdot SO_4^{2-}$ .

Константа диссоциации ТОА в ацетоне, вычисленная по уравнению разведения Оствальда, для гидроксильной формы ТОА составила  $K_D = 1,2 \cdot 10^{-2}$ , для сульфатной формы —  $K_D = 1,8 \cdot 10^{-2}$ . В менее полярном разбавителе, чем ацетон, солевые формы ТОА диссоциируют в значительно меньшей степени. Так, с разведением гидроксильной формы ТОА дизельным топливом эквивалентная электропроводность (рис. 3) уменьшается пропорционально квадрату концентрации ТОА, но при концентрации ТОА в дизельном топливе ниже 8% (по объему) изменяется очень мало.

Снижение эквивалентной электропроводности с разведением указывает на взаимодействие молекул разбавителя с углеводородными радикалами алкиламмониевого катиона. Вследствие сольватации ионов (особенно иона  $R_3NH^+$ ) молекулами дизельного топлива увеличиваются их размеры и снижается подвижность ионов в органической фазе. Расчеты показывают, что с каждым алкиламмониевым катионом ассоциируется до 20—24 молекул дизельного топлива. Поэтому с увеличением концентрации ТОА в дизельном топливе выше определенного значения сольватная оболочка ионов становится тоньше и подвижность ионов возрастает. Напротив, при высоком разведении, когда имеется избыток молекул разбавителя, сольватация ионов максимальна, их подвижность постоянна, и эквивалентная электропроводность ТОА изменяется незначительно.

Таким образом, ТОА в любых средах выступает как ониевый катион, обуславливая анионообменную экстракцию. Нами установлено, что по сродству к ТОА цианистые комплексы металлов могут быть расположены в следующий ряд:



Если исходить из электростатической природы взаимодействия ионов  $R_3NH^+$  и  $Me(CN)_m^-$ , то прочность связи их должна определяться ионным

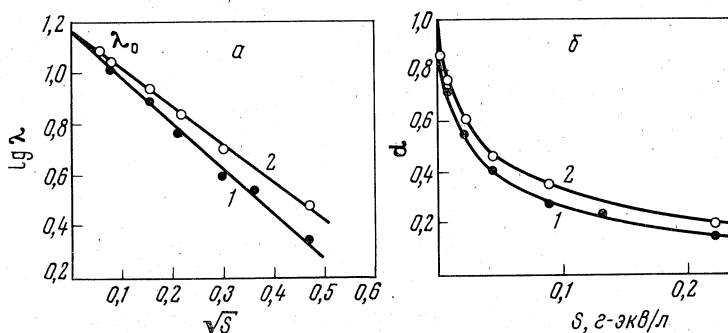


Рис. 2. Эквивалентная электропроводность растворов ТОА (а) и степень диссоциации ТОА (б) в зависимости от концентрации ТОА в ацетоне S

1 — гидроксильная форма; 2 — сульфатная форма

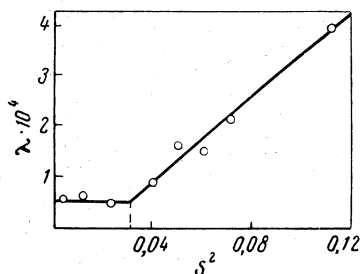


Рис. 3. Эквивалентная электропроводность растворов гидроксильной формы ТОА в дизельном топливе

потенциалом. Но в таком случае порядок сродства должен быть обратным написанному. Очевидно, силы ионного взаимодействия при экстракции цианистых комплексов играют второстепенную роль, связь ионов осуществляется в результате образования комплексного соединения. Тогда порядок сродства ионов и ТОА должен определяться их поляризуемостью.

Трудность полной реэкстракции цианистых комплексов металлов из ТОА с помощью электролитов подтверждает наличие гомеополлярной связи между анионом и алкиламмониевым катионом. Для оценки поляризуемости комплексных ионов и их сродства к функциональным группам анионообменных смол И. Н. Плаксин и А. Ю. Бейлин предложили использовать эквивалентную рефракцию иона или атомный вес иона, приходящийся на одну валентную связь [3].

Оценка сродства цианистых комплексов к ТОА по их поляризуемости позволяет объяснить порядок их экстракции, причем для однозарядных ионов количественно.

Экстракция многозарядных ионов резко усложняется, так как при этом небольшой цианистый комплексный анион должен координировать вокруг себя несколько крупных алкиламмониевых катионов, размеры которых увеличиваются за счет ассоциированных молекул разбавителя. Кроме того, многозарядный ион имеет весьма низкий коэффициент активности в растворе. Поэтому из заводских цианистых растворов многозарядные анионы практически не экстрагируются.

Способность алкиламмониевого катиона образовывать комплексные связи хорошо иллюстрирует его взаимодействие с циан-ионом. Нами установлено, что на каждый ион  $R_3NH^+$  экстрагируется по два циан-иона, образуя соединение  $[R_3NH(CN)_2]^-$ , в какой-то мере подобное цианистому комплексу одновалентного металла. Но вследствие несимметричности иона  $R_3NH^+$  связь обоих циан-ионов с амином неравноценна. Связь одного циан-иона легко разрушается кислотой или щелочью, что свидетельствует об электростатической природе взаимодействия, но разрушить связь второго  $CN^-$  удастся лишь с помощью комплексообразователя (например, тиокарбамид в кислой среде).

Таким образом, в результате проведенных исследований дан механизм экстракции анионов *n*-триоктиламином в гидроксильной форме, который позволяет объяснить экстракцию ТОА металлов из цианистых растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. F. Coleman, K. B. Brownnatal. *Industr. and Engng. Chem.*, 50, N 12, 1756 (1958).
2. Б. Н. Ласкорин, Г. Н. Шиврин, И. Н. Плаксин. — Докл. АН СССР, 139, 5, 1170 (1961).
3. И. Н. Плаксин, А. Ю. Бейлин. — Докл. АН СССР, 145, 3, 621 (1926).

## ЭКСТРАКЦИЯ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗОАМИЛОВЫМ СПИРТОМ<sup>1</sup>

Совместно с Г. С. ЛОПАТИНЫМ

В литературе имеется немало сведений по экстракции ряда металлов различными органическими реагентами, но по экстракции благородных металлов такие сведения малочисленны. О. Е. Звягинцевым и О. И. Захаровым-Нарциссовым рассмотрено распределение золотоцианистоводородной кислоты между водным раствором и некоторыми спиртами и кетонами [1] и изучена экстракция золота из цианистых растворов изоамиловым спиртом в присутствии серной кислоты [2]. Кроме того, работы по экстракции золота перечислены в статье В. И. Кузнецова [3].

Всякий процесс экстракции металла органическим реагентом характеризуется коэффициентом распределения ( $K_p$ ), который представляет собой отношение концентраций металла в органической и водной фазах.

Механизм экстракции благородных металлов изоамиловым спиртом предполагает образование солей оксония в диффузионном слое с последующим переходом этого соединения в органическую фазу [3]. Соли оксония легко гидролизуются, поэтому экстракция протекает из достаточно концентрированных по кислоте растворов. В солянокислом растворе золото, платина и палладий находятся в форме металлохлористоводородных кислот, которые при экстракции образуют комплексные оксониевые соединения с изоамиловым спиртом, растворяющиеся в органической фазе.

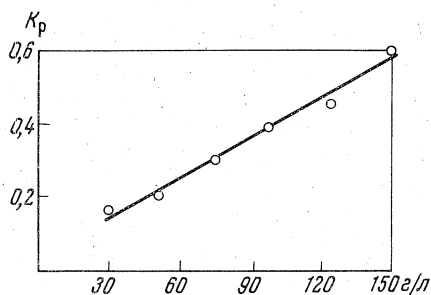
Настоящая работа посвящена экстракции хлорокислот золота, платины и палладия изоамиловым спиртом из солянокислых растворов. Основное внимание было уделено изучению влияния различных факторов на коэффициенты распределения металлов.

Предварительное изучение системы вода — соляная кислота — изоамиловый спирт показало, что соляная кислота экстрагируется изоамиловым спиртом (рис. 1) с небольшим коэффициентом распределения, увеличивающимся по мере повышения концентрации соляной кислоты в исходном растворе. Кроме того, с соляной кислотой переходит в органическую фазу и вода, что вызывает увеличение объема органической фазы. Расчеты, проведенные Л. М. Гиндиным и П. И. Бобиковым [4], показали, что с одной молекулой соляной кислоты в органическую фазу переносятся четыре молекулы воды. Необходимо указать на увеличение растворимости изоамилового спирта в растворе соляной кислоты с повышением кислотности раствора, вызывающее некоторые затруднения при последующей переработке растворов после экстракции.

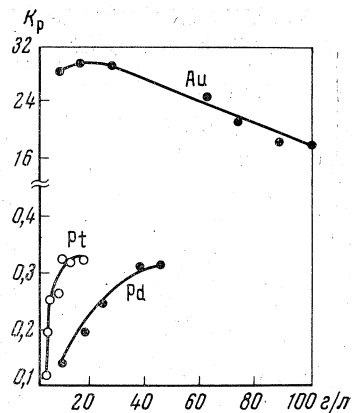
Изучение экстракционных равновесий металлов в системе с изоамиловым спиртом проводилось по следующей методике. В пробирку с притертой стеклянной пробкой или в делительную воронку наливали определенный объем раствора с необходимой концентрацией соляной кислоты и металла, затем к нему добавляли равный объем изоамилового спирта. После перемешивания и четкого расслоения органической и водной фаз от них отбирались пробы для определения концентраций металлов. Определение концентраций проводилось весовым и пробирным методами, а в некоторых случаях контролировалось радиометрическим путем. Предельные концентрации соляной кислоты и металлов при изучении экстракционных равновесий определялись конкретными условиями.

Изучение влияния концентрации металлов в исходном растворе на коэффициенты их распределения (рис. 2) велось при постоянной концен-

<sup>1</sup> Изв. вузов, Цветн. металлург. 4, 87—90, 1961.



1



2

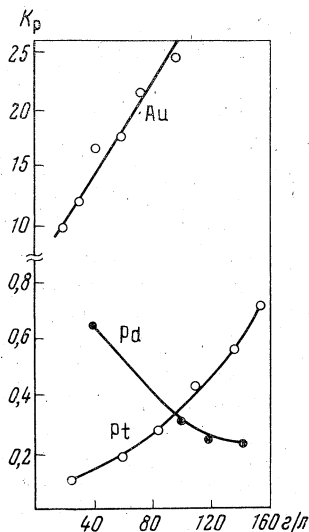


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения HCl между изоамиловым спиртом и водой от концентрации соляной кислоты в исходном растворе

Рис. 2. Коэффициент распределения металлов в зависимости от концентрации их в исходном растворе

Рис. 3. Коэффициент распределения металлов в зависимости от концентрации HCl

трации соляной кислоты в исходном растворе в пределах 90—100 г/л. Коэффициент распределения золота представляет собой довольно большую величину, снижающуюся с увеличением концентрации золота в исходном растворе. Коэффициенты распределения платины и палладия во много раз ниже коэффициента распределения золота.

Сопоставляя коэффициенты распределения платины, палладия и золота, можно отметить различную способность металлов образовывать оксониевые соединения с изоамиловым спиртом, в частности, золото обладает наибольшей способностью к образованию оксониевых соединений. Снижение коэффициента распределения золота с увеличением концентрации металла в исходном растворе, вероятно, происходит вследствие уменьшения числа свободных, не связанных в оксониевую соль молекул изоамилового спирта. С увеличением количества молекул золота в исходном растворе увеличивается число молекул изоамилового спирта, связанных золотом в оксониевый комплекс, и снижается число свободных молекул изоамилового спирта. Несмотря на то, что коэффициент распределения золота снижается с увеличением его концентрации в исходном растворе, значение его и при высоких концентрациях остается достаточно высоким.

Опыты по изучению зависимости коэффициентов распределения золота, платины и палладия от концентрации соляной кислоты в исходном растворе (рис. 3) показали, что кислотность по-разному влияет на коэффициент распределения металлов: в случае золота и платины с увеличением соляной кислоты в исходном растворе коэффициент распределения увеличивается, причем зависимость коэффициента распределения золота от концентрации HCl носит линейный характер. Это объясняется увеличением концентрации ионов водорода в исходном растворе, которые необходимы для образования оксониевого комплекса. Как было указано выше, оксониевый комплекс металла, растворенный в изоамиловом спирте, обладает невысокой прочностью.

Опыты по экстракции золота и платины при повышенных температурах показали, что с увеличением температуры коэффициенты распределения золота и платины снижаются вследствие разрушения оксониевого комплекса и выделяются металлические золото и платина. Увеличение температуры до  $80^\circ$  приводит к полному разрушению оксониевого комплекса золота, прочность же платинового комплекса несколько выше.

Извлечению металлов в органическую фазу способствует повышение соотношения объемов органической и водной фаз (рис. 4). Максимальное извлечение золота, приближающееся к 100%, наблюдается при соотношении объемов изоамилового спирта и водного раствора 2 : 1. Извлечение платины достигает максимума при соотношении объемов органической и водной фаз 3 : 1. Аналогичная картина наблюдалась и в случае извлечения палладия. Таким образом, изоамиловый спирт обладает способностью достаточно полно и селективно экстрагировать золото из солянокислых растворов.

На основании проведенных исследований экстракционных равновесий платины, палладия и золота в системе с изоамиловым спиртом можно рассчитать коэффициенты разделения ( $D_p$ ) золото—платина и золото—палладий и представить их зависимость от концентрации соляной кислоты в исходном растворе (рис. 5). Расчет проведен для раствора, содержащего 70,37 г/л Au, 24,35 Pt, 49,0 г/л Pd. Как видно на рис. 5, коэффициенты разделения изоамиловым спиртом получаются достаточно высокими для того, чтобы осуществить отделение золота от платины при всех концентрациях соляной кислоты в растворе и от палладия при высоких концентрациях соляной кислоты.

Необходимо отметить, что изучение экстракционных равновесий ряда неблагородных металлов и последующий расчет коэффициентов раз-

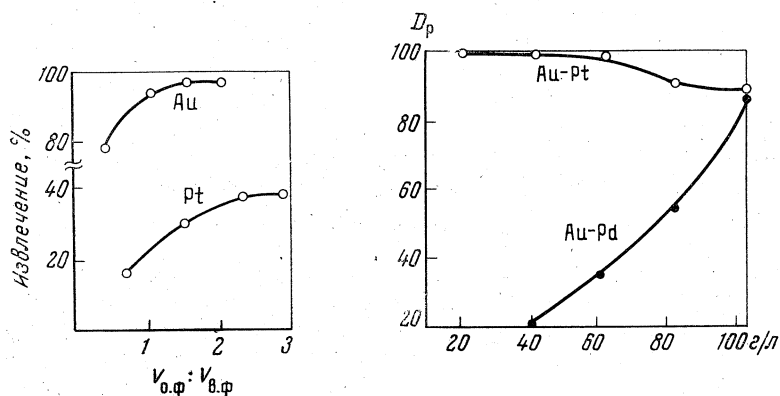


Рис. 4. Зависимость извлечения Au и Pt от соотношения объемов органической и водной фаз

Рис. 5. Коэффициенты разделения золото—платина и золото—палладий в зависимости от концентрации HCl

ления золото — металл показали полную возможность отделения золота от некоторых металлов изоамиловым спиртом. Так, были получены коэффициенты разделения золото — железо (108), золото — медь (48) и золото — селен (21).

Опыты по экстракции из синтетических растворов, содержащих изученные металлы, подтвердили выводы, сделанные на основании изучения экстракционных равновесий.

Обычно выделение металла из органической фазы производится в воду или слабую кислоту. Опыты показали, что за одно перемешивание при соотношении органической фазы и реэкстрагента 1:1 извлечение золота в водную фазу составляет 30—40%. Применение в качестве реэкстрагента раствора тиомочевины позволило повысить извлечение до 50—60%. Наиболее полное выделение золота было получено путем осаждения его из органической фазы солянокислым гидразином.

### Выводы

1. Изучение экстракционных равновесий золота, платины и палладия показало, что золото экстрагируется изоамиловым спиртом с высоким коэффициентом распределения, а различия в коэффициентах распределения золота, платины и палладия определяют принципиальную возможность выделения золота из растворов, содержащих платину и палладий.

2. Экстракция золота изоамиловым спиртом позволяет также отделить золото от некоторых неблагородных металлов.

3. Основным преимуществом экстракции золота изоамиловым спиртом являются невысокая стоимость последнего и возможность замены его спиртами фракции  $C_7$ — $C_9$  с получением аналогичных результатов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Е. Звягинцев, О. И. Захаров-Нарциссов. — ЖНХ, XXXIII, 5, 124 (1960).
2. О. Е. Звягинцев, О. И. Захаров-Нарциссов. — ЖНХ, XXXIII, 1, 55 (1960).
3. В. И. Кузнецов. — Усп. хим., 23, 654 (1954).
4. Л. М. Гундин, П. И. Бобилов. Разделение металлов методом экстракции. Норильск (1958).

### ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ<sup>1</sup>

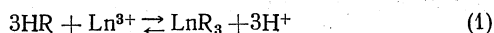
Совместно с В. С. СТРИЖКО и Ю. С. ФЕДОТОВЫМ

В работе изучались некоторые особенности взаимодействия разбавителей с жирными синтетическими кислотами фракции  $C_7$ — $C_9$  (ЖСК  $C_7$ — $C_9$ ) при экстракции лантана, празеодима, неодима и гадолиния.

В качестве разбавителей применялись керосин, четыреххлористый углерод, дихлордиэтиловый эфир, метаксилон, изоамиловый эфир уксусной кислоты — инертные в экстракционном отношении вещества. Уравнение взаимодействия экстрагента с извлекаемыми металлами для

<sup>1</sup> Докл. АН СССР, 171, 6, 1348—1351, 1966.

лантанидов имеет вид



(органическая фаза подчеркнута). Здесь R — радикал карбоновой кислоты;  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$ , Ln — редкоземельный элемент.

Условие равновесия для реакции (1)

$$K = \frac{[\text{LnR}_3]_0 [\text{H}^+]_B^3}{[\text{Ln}^{3+}]_B [\text{HR}]_0^3}, \text{ или } K = \frac{(\text{LnR}_3)_0 [\text{H}^+]_B^3}{(\text{Ln}^{3+})_B (\text{HR})_0^3}, \quad (2)$$

где в квадратных скобках обозначены активности, а в круглых — концентрации реагирующих веществ. Обозначив  $(\text{LnR}_3)_0 / (\text{Ln}^{3+})_0 = D$ , где  $D$  — коэффициент распределения, получим

$$K = D \frac{[\text{H}^+]_B^3}{(\text{HR})_0^3} \quad (3)$$

или

$$\lg D = \lg K + 3 \text{ pH} + 3 \lg (\text{HR})_0. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что на коэффициент распределения влияет не только равновесная концентрация водородных ионов, но и концентрация свободной кислоты. Принимая  $D = \text{const}$ , можно определить влияние концентрации жирной кислоты на равновесие реакции (1). Обозначив

$$\frac{\lg D - \lg K}{3} = a, \text{ перепишем уравнение (4) в виде}$$

$$\text{pH} = a - \lg (\text{HR})_0. \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что при постоянном коэффициенте распределения и постоянной концентрации металла в водной фазе с уменьшением концентрации жирной кислоты происходит сдвиг равновесия в сторону более высоких значений pH. На рис. 1 представлены равновесные кривые зависимости степени извлечения неодама от pH водной фазы при различных концентрациях жирной кислоты в  $\text{CCl}_4$ . Сравнение с кривой 1 для экстракции без разбавителя показывает, что равновесие смещается в сторону более высоких pH.

Роль разбавителей существенно зависит от сродства к протону, а также от способности образовывать продукты присоединения с молекулами кислот за счет водородных связей различной прочности и полярности [1].

Взаимодействие разбавителей с карбоновыми кислотами носит кислотно-основной характер. Растворенные кислоты взаимодействуют с разбавителями, образуя продукты присоединения



где M — разбавитель. Результатом сольватации является диссоциация с образованием сольватированных ионов

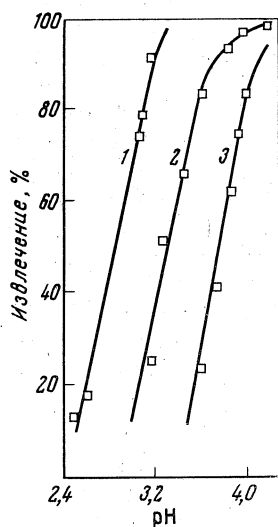


Рис. 1. Экстракция неодама в зависимости от концентрации карбоновых кислот

1 — без разбавителя;  
2 — 370 г/л  $\text{CCl}_4$ ;  
3 — 220 г/л  $\text{CCl}_4$

В средах с низкой диэлектрической проницаемостью ионы взаимодействуют между собой с образованием ионных пар



Для слабых кислот, какими являются карбоновые кислоты, большая часть молекул находится в виде продуктов присоединения  $\text{R} \dots \text{HM}_n$ .

При образовании водородной связи протон может занимать любое положение между атомами кислоты и основания. Это зависит от сродства к протону основания и аниона кислоты, а также от полярности самого молекулярного соединения.

При контакте с водной фазой продукт взаимодействия с разбавителем ступенчато диссоциирует на ионы



Водород, связанный с молекулой разбавителя, не способен обмениваться на металл. Связь протона с молекулой разбавителя прочнее, чем в молекуле  $\text{HR}$ . Поэтому равновесие реакции (10) устанавливается при более низкой концентрации водородных ионов, чем равновесие реакции диссоциации в водной фазе чистой карбоновой кислоты



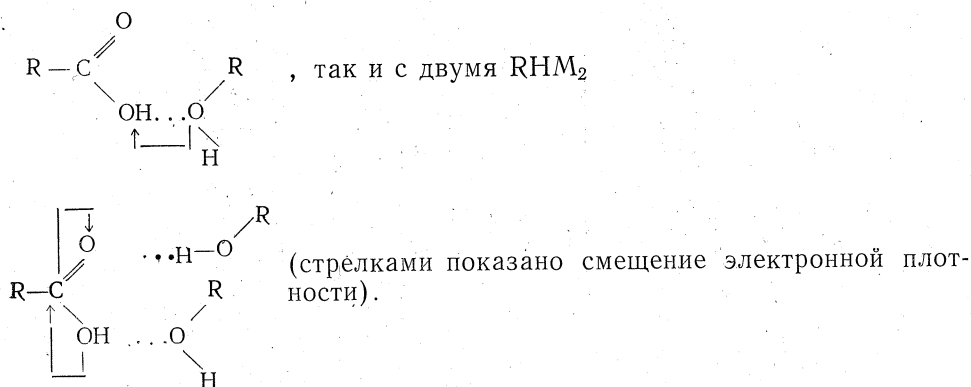
В соответствии с константами нестойкости обоих соединений высказанное предположение можно выразить следующим образом:  $pK_{10} > pK_{11}$ , где  $pK_{10}$  и  $pK_{11}$  — обратные логарифмы констант нестойкости реакций (10) и (11). В случае большей способности разбавителя к образованию водородной связи и большего сродства разбавителя к протону, равновесие экстракции сдвигается в сторону более высоких значений  $\text{pH}$ . В таблице представлены равновесные значения  $\text{pH}_{0,5}$  водной фазы, при которых извлечение лантана, празеодима, неодима и гадолиния в органическую фазу составляет 50%. Молярное отношение экстрагента к разбавителю 1:5. В скобках указаны диэлектрические проницаемости разбавителей.

Значение  $\text{pH}_{0,5}$  для La, Pr, Nd, Gd при использовании различных разбавителей  
(экстрагент — ЖСК  $\text{C}_7\text{—C}_9$ )

Разбавитель	La	Pr	Nd	Gd
Гептиловый спирт (11,1) [3]	4,46	4,30	4,20	4,36
Дециловый спирт (8,1) [3]	—	—	—	4,22
Изоамилацетат (4,79) [3]	4,32	4,22	4,32	4,06
Метаксилол (2,37) [3]	4,04	4,04	3,92	4,06
Дихлордиэтиловый эфир	—	4,00	4,00	—
Четыреххлористый углерод (2,2) [4]	3,95	3,85	3,75	3,63
Керосин (2,1) [4]	3,88	3,73	3,72	—
Без разбавителя	3,00	2,94	2,86	2,86

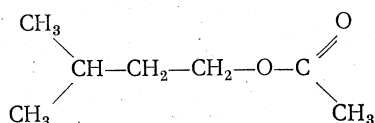
Спирты, так же как и карбоновые кислоты, обладают донорно-акцепторными свойствами по отношению к водороду. Поэтому при их взаи-

модействии, в зависимости от концентрации, образуются продукты как с одной молекулой спирта  $\text{RHM}$



Водородная связь, образованная с карбонильным атомом кислорода, уменьшает его электроотрицательный характер за счет смещения электронной плотности. Связь водорода в гидроксильной группе кислоты ослабляется. Чем выше диэлектрическая проницаемость разбавителя, тем больше полярность водородной связи в продукте присоединения, тем прочнее удерживается ион водорода молекулой разбавителя. Этим объясняется различное влияние на коэффициент распределения экстракции гадолиния гептиловым спиртом (диэлектрическая проницаемость 11,1) и дециловым (8,1) (см. таблицу, рис. 2).

Значительно меньше влияют на экстракцию металлов разбавители, которые в кислотно-основном взаимодействии являются только акцепторами протонов. В нашем случае это изоамиловый эфир уксусной кислоты



и дихлордиэтиловый эфир  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ . Как и следовало ожидать, последний меньше влияет на коэффициент распределения металлов (см. таблицу, рис. 3).

Различное влияние этих двух разбавителей на экстракцию заключается в наличии карбонильной группы в изоамилацетате, в которой атомы углерода и кислорода имеют  $\pi$ -связь. При этом полярность  $\pi$ -связи, определяемая смещением электронов, всегда больше полярности  $\sigma$ -связи, которой связан кислород в группе  $\text{C}-\text{O}$ . Дипольный момент карбонильной группы составляет приблизительно 2,7 D, в то время как дипольный момент группы  $\text{C}-\text{O}$  1,2 D [2]. Различная поляризация этих двух групп, в результате которой кислород приобретает некоторый отрицательный заряд, а атом углерода — положительный определяет их различную способность к образованию водородной связи, а также ее прочность.

Менее всего на равновесие экстракции оказывают влияние неполярные разбавители (см. таблицу, рис. 2, 3).

Значительное смещение равновесия для всех разбавителей по сравнению с чистым реагентом, как уже указывалось выше, определяется снижением его концентрации. Не обладая ни донорными, ни акцепторными свойствами по отношению к протону, эти разбавители не способны к образованию водородной связи, а следовательно, не образуют

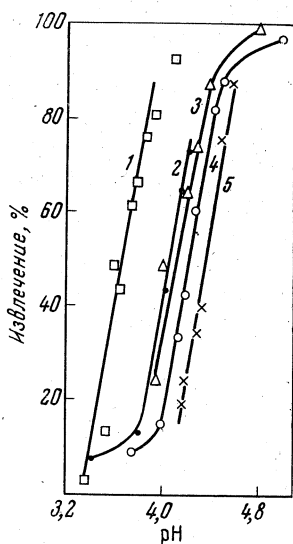


Рис. 2. Экстракция гадолиния карбоновыми кислотами  $C_7-C_9$  в зависимости от типа разбавителя

1 — четыреххлористый углерод; 2 — метаксилол; 3 — изоамиловый эфир уксусной кислоты; 4 — дециловый спирт; 5 — гептиловый спирт

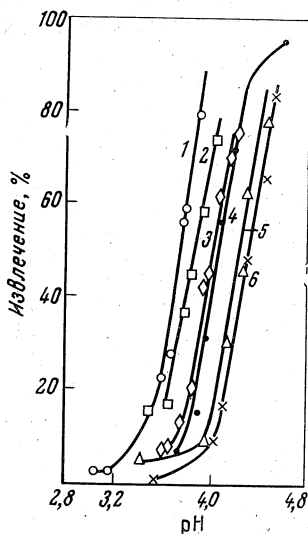


Рис. 3. Экстракция празеодима карбоновыми кислотами  $C_7-C_9$  в зависимости от типа разбавителя

1 — керосин; 2 — четыреххлористый углерод; 3 — дихлордиэтиловый эфир; 4 — метаксилол; 5 — изоамиловый эфир уксусной кислоты; 6 — гептиловый спирт

продуктов присоединения с молекулами реагента. Несколько отличное влияние метаксилола по сравнению с двумя другими неполярными разбавителями — керосином и четыреххлористым углеродом — объясняется различием в структуре этих веществ. Наличие бензольного кольца в метаксилоле, очевидно, существенно влияет на константу диссоциации карбоновых кислот, понижая ее. Влияние структуры веществ на экстракцию подтверждается тем, что константа электролитической диссоциации карбоновых кислот уменьшается с увеличением молекулярного веса. В той же последовательности, как установлено в [5], происходит понижение коэффициентов распределения металлов при прочих равных условиях. Кроме того, метаксилол обладает некоторым дипольным моментом, равным  $0,4D$  [4], и более высокой диэлектрической проницаемостью по сравнению с керосином и четыреххлористым углеродом, дипольный момент которых равен нулю.

Таким образом, изученные разбавители по своему влиянию на экстракционное равновесие можно расположить в ряд: гептиловый спирт > дециловый спирт > изоацетат > метаксилол > дихлордиэтиловый эфир > четыреххлористый углерод > керосин. По их способности к образованию водородных связей [1] изученные вещества располагаются в той же последовательности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Харьков, Техиздат (1959).
2. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. М., Госхимиздат (1963).
3. Справочник химика, т. 2. М.—Л., Гостехиздат хим. лит. (1963).
4. Краткий справочник химика. М.—Л., Госхимиздат (1964).
5. Л. М. Гиндин, П. И. Бобиков и др. — ЖНХ, V, 10, 23—66 (1960).

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ<sup>1</sup>

Совместно с К. Ф. БАРЫШЕВОЙ и А. В. АСТАФЬЕВОЙ

Комбинированные методы обогащения и гидрометаллургии находят все более широкое применение для обработки труднообогатимых продуктов, получающихся при обогащении комплексных руд.

Такого рода продуктами, в частности, являются бедные редкоземельные концентраты, доводка которых гравитационными и флотационными методами дает возможность получить концентраты, требующие еще дальнейшей обработки для выделения редких земель химикометаллургическими процессами.

В настоящей работе были применены комбинированные методы кислотного выщелачивания редких земель из труднообогатимых продуктов, с последующим их извлечением методом жидкостной экстракции органическим растворителем — трибутилфосфатом.

Кроме того, были проведены исследования по экстракции редких земель трибутилфосфатом непосредственно из пульпы в процессе выщелачивания редкоземельных продуктов обогащения.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема, позволяющая получить высококачественные редкоземельные продукты.

Объектом исследования служили три продукта (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

## Химический состав редкоземельных продуктов обогащения

Продукты	Содержание, %						
	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	CaF <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Mn
Грубый флюоритово-редкоземельный концентрат	11,1	7,9	49,0	6,0	8,0	1,2	0,2
Редкоземельный концентрат флотации	19,0	12,0	10,0	6,7	22,0	0,5	0,1
Редкоземельный промпродукт флотации	18,0	2,3	37,0	10,0	4,9	1,0	0,1

Редкие земли присутствуют в основном в виде минерала паризита  $\text{Ca}(\text{Ce, La, Pr, Nd} \dots)_2[\text{CO}_3]_3\text{F}_2$ , в меньшем количестве присутствует монацит  $(\text{Ce, La, Pr, Nd})\text{PO}_4$  и очень мало бастнезит  $(\text{Ce, La, Pr, Nd})[\text{CO}_3]\text{F}$ .

Другим наиболее распространенным минералом является флюорит, особенно в грубом флюоритово-редкоземельном концентрате и промпродукте флотации. Железо присутствует в виде гематита, мартита и в небольшом количестве магнетита. Породообразующие представлены кальцитом и силикатными минералами.

Так как исследуемый исходный продукт подвергался восстановительному обжигу, то его минералогический состав значительно изменился по сравнению с исходной рудой. Кроме этого, продукт очень тонко измельчен, до крупности свыше 95% класса — 0,074 мм.

**Выщелачивание редких земель из продуктов обогащения.** Основные условия и режимы были установлены при выщелачивании грубого флюоритово-редкоземельного концентрата, который содержал все компоненты, входящие в другие продукты. В процессе выщелачивания использовались азотная и соляная кислоты.

Изучалось влияние следующих факторов на процесс выщелачивания: концентрации кислоты, температуры выщелачивания, отношения

<sup>1</sup> Изв. АН СССР, ОТН. Metallургия и топливо, 6, 187—191, 1962.

жидкого к твердому (ж:т) и времени выщелачивания. Были испытаны два метода: перемешивание пульпы в течение 1 ч при нагревании до 80—90° с последующей фильтрацией; вакуумная перколяция в течение 1 ч с подогревом растворов до 70—80°.

ТАБЛИЦА 2

Извлечение редких земель в процессе выщелачивания продуктов обогащения  
(условия выщелачивания: 1—перемешивание, 2—вакуумная перколяция)

Условия выщелачи- вания	Кислота в коли- честве 50%	Продукты выщелачивания*	Выход, %	Содержание $TR_2O_3$	Извлечение $TR_2O_3$ , %
Грубый флюоритово-редкоземельный концентрат					
1	$HNO_3$	P	—	10—40 г/л	85—87
		O	50—60	2,0—2,6%	15—13
	HCl	P	—	10—30 г/л	85—86
		O	50	2,5—2,8%	15—14
2	$HNO_3$	P	—	15—30 г/л	85—86
		O	50—65	2,6—2,8%	15—14
	HCl	P	—	14—25 г/л	81—82
		O	60	2,7%	19—18
Редкоземельный концентрат флотации					
1	$HNO_3$	P	—	10—30 г/л	93—96
		O	45—50	1,0—1,6%	7—4
	HCl	P	—	20—37 г/л	93
		O	40	2,0%	7
2	$HNO_3$	P	—	20—34 г/л	93—95
		O	50—50	1,1—2,0%	7—5
Редкоземельный промпродукт флотации					
1	HCl	P	—	15—30 г/л	85—86
		O	32	7,0—8,0%	15—14
	$HNO_3$	P	—	18—36 г/л	84—86
		O	34—40	7,0—8,0%	16—14

\* P — раствор, O — остаток.]

Результаты выщелачивания редких земель из различных продуктов обогащения приведены в табл. 2 и на рис. 1.

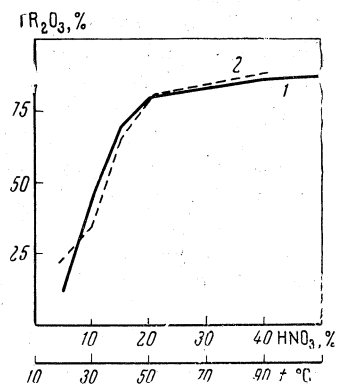
Испытания показали, что для успешного выщелачивания редких земель необходима концентрация азотной кислоты в исходном растворе в пределах 50—60%, а температура выщелачивания должна поддерживаться — 80—90°. Необходимое время выщелачивания 1 ч, а отношение ж:т=2:1. При увеличении отношения ж:т до 10:1 можно снизить концентрацию кислоты до 30—40%.

При выщелачивании грубого флюоритово-редкоземельного концентрата извлечение редких земель в раствор составляет 85—88%, а содержание в остатке — 2,0—2,8%  $TR_2O_3$ .

В процессе выщелачивания редкоземельного концентрата флотации извлечение редких земель в раствор достигает 95%, при этом содержание в остатке выщелачивания составляет 1,0—1,6%  $TR_2O_3$ .

В случае выщелачивания редкоземельного промпродукта флотации извлечение редких земель составляет 84—86%, а содержание в остатке выщелачивания — 7—8%  $TR_2O_3$ .

Рис. 1. Извлечение  $TR_2O_3$  из грубого редкоземельного концентрата в зависимости от концентрации  $HNO_3$  в растворе (1) и температуры выщелачивания (2); ж : т = 10 : 1



В процессе выщелачивания соляной кислотой получены аналогичные результаты по извлечению в раствор редких земель, однако в этом направлении работы не продолжались, так как для экстракции редких земель был выбран трибутилфосфат.

**Экстракция редких земель из азотнокислых растворов трибутилфосфатом.** На основании изучения литературных источников, исследовательских работ и промышленной практики для экстракции редких земель из азотнокислых растворов был выбран органический растворитель — трибутилфосфат (ТБФ). В процессе выщелачивания исследуемых продуктов обогащения в азотнокислый раствор вместе с редкими землями переходят кальций, железо и незначительное количество других сопутствующих компонентов.

Анализ растворов выщелачивания показал следующее содержание основных компонентов:  $TR_2O_3$  — от 0,5 до 3,8%,  $CaO$  — 0,2—2,5%,  $Fe$  — 0,2—0,8%. В незначительных количествах присутствуют магний, алюминий, марганец и другие.

Для выяснения влияния ряда факторов и присутствия сопутствующих примесей на экстракцию редких земель были проведены предварительные опыты с искусственно приготовленными растворами. Для приготовления брали чистые суммы окислов редких земель (полученные стандартным химико-аналитическим оксалатным методом, из исходных редкоземельных продуктов обогащения), которые растворялись в азотной кислоте. В полученные таким образом редкоземельные азотнокислые растворы вводились те или иные компоненты ( $Ca$ ,  $Fe$ ,  $Mg$  и др.).

Изученные на искусственных растворах закономерности проверяли на рабочих растворах, полученных от непосредственного азотнокислого выщелачивания редкоземельных продуктов обогащения.

На рис. 2, а приводятся зависимости извлечения редких земель трибутилфосфатом от концентрации их в исходном растворе. Извлечение редких земель из рабочих растворов выше, чем из искусственных, не содержащих примесей.

С увеличением концентрации редких земель возрастают коэффициенты их распределения и извлечение трибутилфосфатом.

Извлечение редких земель из рабочих растворов достигает 48—57%, а кальция и железа только — 3—4%. Коэффициенты распределения редких земель — 0,5—0,8, кальция и железа — 0,01—0,02.

В случае введения в раствор высаливателя ( $NH_4NO_3$  — 3н.) коэффициент распределения редких земель возрастает до 1,3—1,7, а извлечение трибутилфосфатом возрастает до 64—69%.

Повышение концентрации азотной кислоты в исходном растворе увеличивает извлечение редких земель трибутилфосфатом в отсутствие

примесей Са и Fe и высаливателя ( $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—Зн.}$ ) и снижает извлечение редких земель из рабочих растворов (рис. 2, б).

Увеличение отношения органической фазы к водной (рис. 2, б) повышает коэффициент распределения редких земель и их извлечение в ТБФ.

В присутствии высаливателя ( $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—Зн.}$ ) извлечение редких земель из рабочих растворов в одну стадию экстракции достигает 95%.

Присутствие в редкоземельных растворах таких сопутствующих компонентов, как кальций, железо, магний, марганец и алюминий, в той или иной степени увеличивает извлечение редких земель в ТБФ (рис. 3).

Так, увеличение концентрации алюминия в растворе с 0,28% до 1,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает извлечение редких земель в ТБФ с 26 до 46%, а в присутствии высаливателя ( $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—Зн.}$ ) — с 63,8 до 86,6%.

С возрастанием концентрации кальция в растворе до 3% СаО повышается извлечение редких земель в ТБФ с 34 до 42%.

Железо, присутствуя в рабочих растворах в пределах 0,5—0,8%, незначительно повышает извлечение редких земель в ТБФ. Отрицательное влияние на экстракцию редких земель оказывают ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{F}^-$ , однако в присутствии незначительных количеств их влияние не сказывается.

**Многостадиальная экстракция суммы редких земель из рабочих растворов.** С рабочими растворами, полученными после выщелачивания редкоземельных продуктов обогащения, были проведены опыты многостадиальной экстракции трибутилфосфатом. Состав исходного рабочего раствора: 1,96%  $\text{TR}_2\text{O}_3$ , 2,3% СаО, 0,46% Fe, 18%  $\text{HNO}_3$ .

Условия экстракции:  $\alpha=1/2$ , время перемешивания — 10 мин, отстаивания — 1 ч, число стадий экстракции — 6—8. Результаты разделения редких земель от кальция и железа после 6 стадий экстракции приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Извлечение суммы редких земель из рабочих растворов в ТБФ после 6 стадий экстракции

Продукты	Содержание, г			Извлечение, %		
	$\text{TR}_2\text{O}_3$	СаО	Fe	$\text{TR}_2\text{O}_3$	СаО	Fe
ТБФ	0,351	0,03	0,002	90,0	6,5	2,3
Водная фаза	0,039	0,43	0,034	10,0	93,5	97,7
Исходный раствор	0,390	0,46	0,036	100,0	100,0	100,0

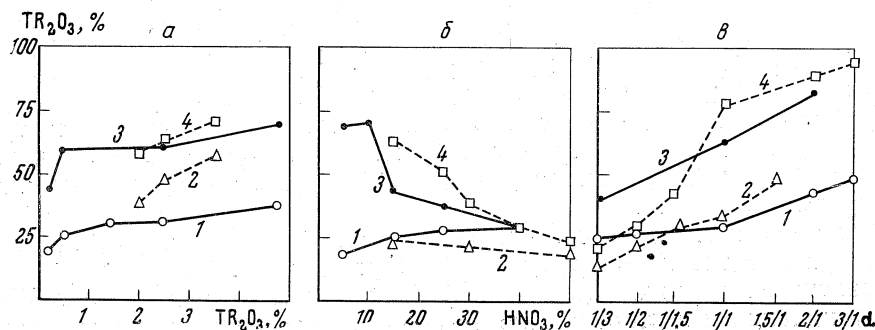


Рис. 2. Извлечение  $\text{TR}_2\text{O}_3$  в ТБФ в зависимости от концентраций в растворе  $\text{TR}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{HNO}_3$  (б), а также от отношения органической фазы к водной  $\alpha$  (в)

1 — из раствора  $\text{TR}_2\text{O}_3$ ; 2 — из рабочего раствора; 3 — из раствора в присутствии 3 н.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 4 — то же, из рабочего раствора

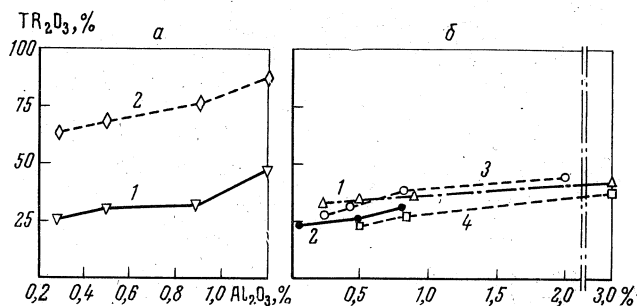


Рис. 3. Извлечение  $TR_2O_3$  в ТБФ

*a* — в зависимости от концентрации  $Al_2O_3$  в растворе (1 — из раствора  $TR_2O_3$ ; 2 — из рабочего раствора в присутствии высаливателя); *b* — в зависимости от концентрации в растворе примесей 1 — CaO; 2 — Fe; 3 — MgO; 4 — Mn

Данные по извлечению суммы редких земель в ТБФ по стадиям экстракции при различном отношении органической фазы к водной приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Извлечение редких земель в ТБФ по стадиям экстракции

$\alpha$	Извлечение $TR_2O_3$ , % по стадиям								Всего, %
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
1,5/1	54,5	19,7	9,7	5,5	4,3	2,4	1,81	1,36	99,27
1/2,5	17,7	16,6	12,4	12,6	10,3	10,9	9,40	4,50	94,40

Опыты показали, что многостадийная экстракция позволяет полностью перевести редкие земли в ТБФ. Применение противоточной экстракции позволяет уменьшить число стадий экстракции и отношение органической фазы к водной.

Для полного отделения кальция и железа от редких земель необходимо проводить промывку ТБФ слабым раствором азотной кислоты, при этом 10—20% редких земель из ТБФ переходят в водную фазу с кальцием и железом. Промывные воды должны направляться на повторную экстракцию или в оборот.

Применение для промывки раствора высаливателя ( $NH_4NO_3$ ) позволяет до минимума сократить потери редких земель в промывных растворах.

После промывки ТБФ с редкими землями направляется на реэкстракцию, в результате чего получены растворы суммы редких земель без кальция и железа. Из этих растворов редкие земли могут осаждаться обычными методами.

**Схема обработки редкоземельных продуктов обогащения с применением выщелачивания и экстракции.** В результате проведенного исследования были намечены схемы обработки редкоземельных продуктов обогащения с применением кислотного выщелачивания и экстракции в ТБФ суммы редких земель для отделения последних от кальция, железа и других примесей.

На рис. 4 приведен один из вариантов схемы обработки редкоземельных продуктов обогащения. В результате осуществления этой схемы возможно получить извлечение редких земель в растворы (очищенные от кальция и железа) до 80—85%. Остаток выщелачивания, обогащен-

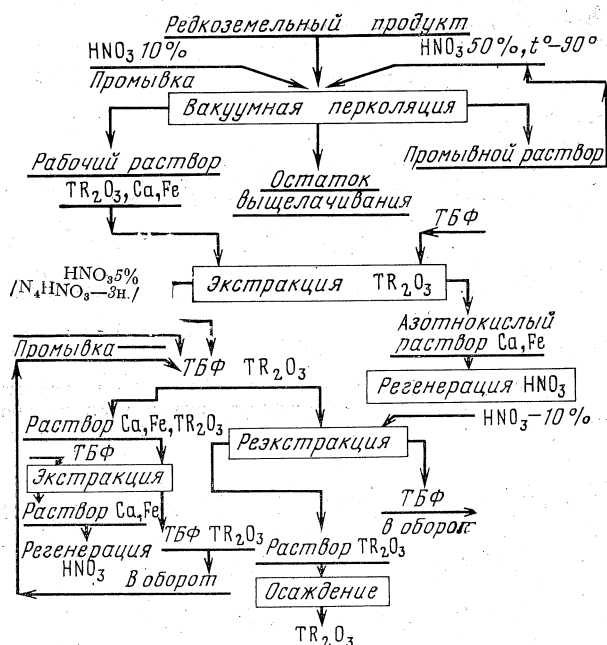


Рис. 4. Схема гидрометаллургической обработки редкоземельных продуктов обогащения

ный флюоритом, может быть направлен на доводку для получения флюоритового концентрата.

Для проверки результатов исследования необходимо провести укрупненные опыты на непрерывной установке с противоточной экстракцией. Эти опыты более точно позволят свести баланс металлов и установить оптимальный расход реагентов.

**Экстракция редких земель из пульпы.** Были проведены предварительные опыты экстракции в ТБФ суммы редких земель из пульпы. После непродолжительного выщелачивания (15 мин) грубого флюоритово-редкоземельного концентрата 50%  $\text{HNO}_3$  (ж:т=1:1) в пульпу вводили трибутилфосфат ТБФ при  $\alpha = 2:1$ .

Трибутилфосфат с пульпой перемешивали при  $80^\circ$  в течение 1 ч, затем пульпу охлаждали до  $20-25^\circ$  и перемешивали еще 10 мин. После непродолжительного отстаивания ТБФ сливали. Вторая стадия экстракции проводилась со свежей порцией ТБФ в аналогичных условиях.

ТАБЛИЦА 5

Извлечение суммы редких земель из пульпы экстракцией

№ опыта	Продукты	Выход, %	$\text{TR}_2\text{O}_3$ , %	Содержание, г			Извлечение, %		
				$\text{TR}_2\text{O}_3$	CaO	Fe	$\text{TR}_2\text{O}_3$	CaO	Fe
1	ТБФ	—	—	8,80	0,54	0,12	79,3	8,7	1,5
	Водная фаза	—	—	0,68	5,66	1,02	6,2	91,3	12,8
	Остаток выщелачивания	68	2,4	1,62	—	6,85	14,5	—	85,7
	Исходная проба	100	11,1	11,10	6,20	7,99	100,0	100,0	100,0
2	ТБФ	—	—	10,60	1,40	0,11	89,4	22,6	1,4
	Водная фаза	—	—	0,06	4,80	1,00	0,5	77,4	12,6
	Остаток выщелачивания	59	2,0	1,18	—	6,88	10,1	—	86,0
	Исходная проба	100	11,8	11,84	6,20	7,99	100,0	100,0	100,0

Остатки ТБФ удаляли из пульпы керосином. Во втором опыте в пульпу вводили раствор азотнокислого алюминия, так что концентрация алюминия в водной фазе составляла 1% (по  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Результаты опытов приведены в табл. 5.

Опыты показали, что после двух стадий экстракции при  $\alpha=2:1$  в органическую фазу переходит 79% редких земель, 8,7%  $\text{CaO}$  и 1,5%  $\text{Fe}$ .

Введение в водную фазу азотнокислого алюминия позволяет увеличить извлечение редких земель в ТБФ до 89,4%. Основные трудности при экстракции из пульпы связаны с потерями ТБФ. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

### Выводы

1. Разработан один из возможных вариантов технологической схемы гидрометаллургической обработки редкоземельных продуктов обогащения, с применением кислотного выщелачивания и экстракции трибутилфосфатом (ТБФ).

2. Гидрометаллургическая обработка редкоземельных продуктов обогащения позволяет извлекать в азотнокислые растворы до 85—95% редких земель при выщелачивании 50%  $\text{HNO}_3$  и подогреве до 80—90°. Выщелачивание методом вакуумной перколяции дает такое же извлечение, как и при перемешивании пульпы, но значительно упрощает аппаратное решение процесса. Остатки выщелачивания могут быть утилизированы для попутного извлечения флюорита.

3. Применение многостадийной и противоточной экстракции в ТБФ из растворов выщелачивания позволяет отделить редкие земли от кальция и железа и получить высококачественный редкоземельный продукт с извлечением  $\text{TR}_2\text{O}_3$  из растворов до 94—98%.

### О ВЛИЯНИИ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ<sup>1</sup>

Совместно с В. Д. ДЯТЛОВЫМ

В настоящее время в жидкостной экстракции начинают использовать четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), которые в отличие от аминов способны экстрагировать анионные комплексы металлов из щелочных сред. При наличии значительного экспериментального материала по экстракционным равновесиям работы по определению формы нахождения ЧАС в водной и органической фазах как в СССР [1], так и за рубежом [2] не дали должного ответа.

В данной статье приводятся результаты исследования по определению формы нахождения некоторых ЧАС в водной и органической фазах и дается объяснение возможного механизма экстракции этими соединениями.

Для исследований были выбраны четвертичные аммониевые соединения следующего типа: 1) триметилотдадециламмоний хлорид  $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_{18}\text{H}_{37}]\text{Cl}$  (ТМОДА); 2) диалкилдиметиламмоний хлорид  $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$  (ДАДМА), где  $n=17+20$ ; 3) бензилдиметилотдадециламмоний хлорид  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{NC}_{18}\text{H}_{37}]\text{Cl}$  (БДМОДА); 4) метилдиалкилбензиламмоний хлорид  $[\text{CH}_3(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{NC}_6\text{H}_5]\text{Cl}$  (МДАБА), где  $n=17+20$ .

<sup>1</sup> Докл. АН СССР, 169, 5, 1141—1144, 1966.

Все перечисленные ЧАС — твердые вещества. Синтез этих соединений осуществляется в среде изопропилового спирта, поэтому исходные образцы — вязкие жидкости. Изопропиловый спирт из них удалялся вакуумной дистилляцией ( $t = 40-60^\circ$ ). Отделение от других примесей (амины и др.) производилось многократной промывкой 1—2н. соляной кислотой. Применяемые для приготовления растворов порошки содержали 97—99% основной соли. Концентрация ЧАС в водной и органической фазах определялась по методу Фольгарда. Растворы с низкими концентрациями готовились методом разбавления в кратное число раз более концентрированных растворов с известным содержанием ЧАС.

Данные ЧАС относятся к поверхностно-активным веществам [2], поэтому поведение их в водных и органических растворах аналогично другим веществам этой группы. В очень разбавленных водных растворах ЧАС состоят из отдельных молекул, частично диссоциированных на ионы, по мере незначительного повышения их концентрации в таких растворах появляются агрегаты молекул, образующие мицеллы.

Образование мицелл в растворах ЧАС, при отсутствии свободной поверхности раздела, является самопроизвольным, термодинамически выгодным процессом. Молекулы исследованных ЧАС обладают резко выраженной дифильностью, так как имеют, с одной стороны, весьма гидрофильную полярную группу (хлор-ион), а с другой — очень длинную неполярную углеводородную часть. При образовании мицелл в водном растворе молекулы ЧАС ориентируются углеводородными цепями друг к другу (ядро), а наружную обкладку мицелл составляют полярные группы. При этом молекулы ЧАС частично диссоциируют, образуя двойной электрический слой ионов, который частично гидратируется. Этим объясняется некоторая растворимость ЧАС в водных растворах, так как на раздвигание молекул воды гидратированная мицелла затрачивает мало работы. В разбавленных молекулярных или ионных растворах мицеллообразование развивается в очень узкой области концентраций, называемой критической концентрацией мицеллообразования (к. к. м.). Резкое изменение свойств раствора, наблюдаемое в этой области, может быть использовано для определения величины к. к. м.

Так как данные по величинам к. к. м. применяемых нами ЧАС в литературе отсутствуют, был проведен ряд экспериментов для их определения. К. к. м. в водных растворах устанавливалась по характеру изменения эквивалентной электропроводности и поверхностного натяжения при увеличении концентрации ЧАС. Эквивалентная электропроводность измерялась при помощи реохордного моста Р-38, а поверхностное натяжение — по методу наибольшего давления образования пузырьков.

На рис. 1 приведены концентрационные кривые эквивалентной электропроводности для растворов, исследованных ЧАС. Из рисунка видно, что эквивалентная электропроводность ЧАС, содержащих 24\* и более атомов углерода в цепи (ДАДМА, БДМОДА, МДАБА), резко падает в области разбавленных растворов и достигает своего минимального значения в точке, отвечающей образованию мицелл (к. к. м.), а затем увеличивается. Причем, чем выше молекулярный вес ЧАС, тем меньше к. к. м. Понижение эквивалентной электропроводности при увеличении концентрации ЧАС в растворе обусловлено присоединением противоионов к ионным мицеллам. Последнее происходит под действием электрических сил, вызванных образованием высоковалентных ионных мицелл. Дальнейшее повышение эквивалентной электропроводности, вероятно, связано с частичным освобождением противоионов вследствие перекрытия ионных оболочек мицелл.

\* Бензольное кольцо эквивалентно нормальной цепи, содержащей 3—4 атома углерода [3].

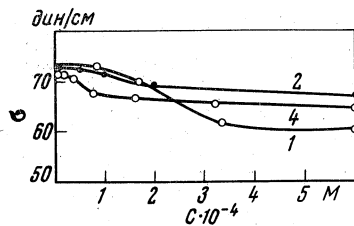
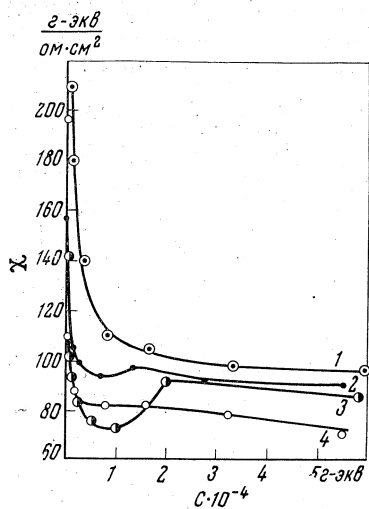


Рис. 1. Изменение эквивалентной электропроводности некоторых ЧАС в зависимости от их концентрации в водном растворе

1 — ТМОДА, 2 — ДАДМА; 3 — БДМОДА; 4 — МДАБА

Рис. 2. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации ЧАС в водном растворе

Обозначения те же, что на рис. 1

На рис. 2 приведены кривые, показывающие зависимость поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ЧАС. На рисунке видно, что с увеличением содержания ЧАС поверхностное натяжение раствора резко падает в области к. к. м., достигая затем предельного постоянного значения. Наиболее выраженный перегиб кривой наблюдается у ЧАС с большим молекулярным весом (МДАБА, ДАДМА).

На образование мицелл в водном растворе влияет ряд факторов. Так, при увеличении молекулярного веса ЧАС его истинная растворимость уменьшается, а склонность молекул к ассоциации возрастает.

Присутствие электролита в водном растворе также улучшает мицеллообразование, так как при введении мицелл в систему эквивалентно повышается концентрация ЧАС (вследствие связывания электролитами воды при гидратации их ионов) и уменьшается ионизация молекул ЧАС.

ЧАС способны образовывать мицеллы не только в водных, но и в органических растворах. При этом молекулы ЧАС ориентированы полярными группами внутрь мицеллы (ядро), а углеродными концами обращены к растворителю. Метод определения к. к. м. по кривым концентрационной зависимости коэффициента преломления растворов позволяет применять его в случае малой эффективности других методов. На рис. 3 показано изменение коэффициента преломления ( $n_D$ ) раствора при изменении концентрации МДАБА в органической смеси: керосин — *n*-дециловый спирт (мольное отношение МДАБА: спирт равно 1:5). На рисунке видно, что в области низких концентраций по мере увеличения содержания ЧАС в растворе коэффициент преломления увеличивается до некоторой величины, что, по-видимому, связано с количественным ростом молекулярных ассоциатов, которые в области к. к. м. (4—5  $10^{-2}$  М) переходят в мицеллы. Увеличение концентрации ЧАС выше к. к. м. способствует укрупнению мицелл и соответственно дальнейшему увеличению коэффициента преломления.

Таким образом, исследованные ЧАС в сильно разбавленных водных и органических растворах находятся в виде молекул и ионов, а при более высоких концентрациях — в виде мицелл, т. е. являются полуколлоидами.

Различные мицеллярные структуры, вероятно, можно рассматривать как изолированные фазы, переход между которыми во многом схож с классическими фазовыми переходами. Среди различных структур мицелл, образующихся в водных и органических растворах, необходимо выделить два основных типа — сферический и пластинчатый. Сферические мицеллы — относительно малых размеров и существуют в достаточно разбавленных растворах, но выше к. к. м., размеры их изменяются в нешироких пределах. Термин «сферический» включает и сфероидально-цилиндрическую форму. Сферические мицеллы являются началом образования пластинчатых, которые характерны для более концентрированных растворов. Они состоят из двух слоев молекул ЧАС, обращенных друг к другу углеводородными цепями (водный раствор), или ионогенными группами (органический раствор). Эти мицеллы менее заряжены, чем сферические.

Процесс экстракции ЧАС в случае образования мицелл в органическом растворе во многом аналогичен ионному обмену, в котором противоион может обмениваться с другими ионами, присутствующими в водной фазе. Причем, количество экстрагированных ионов пропорционально концентрации в органической фазе ЧАС, так как мицеллы составляют отдельную фазу и увеличение содержания ЧАС в органической фазе увеличивает количество ионообменных центров [4]. При увеличении концентрации экстрагента в молекулярных растворах коэффициент активности его и, как следствие, эффективность экстракции понижаются. На образование мицелл в органическом растворе большое влияние будет оказывать тип растворителя ЧАС, его диэлектрическая постоянная, дипольный момент и т. д. [4].

При контакте органической и водной фаз мицелла перестраивается таким образом, что полярная часть ее обращена в водный, а аполярная — в органический раствор.

Ионогенный анион замещается экстрагируемым анионом или анионным комплексом. Образующийся гидрофобный мицеллярный ион диффундирует в органическую фазу, вновь перестраивая свою структуру, причем ядром становится экстрагируемый анион или анионный комплекс.

Механизм процесса экстракции ЧАС, находящимися в водном растворе, видимо, более сложен. В этом случае после замещения хлор-иона (или другого аниона) происходит укрупнение мицеллярных ионов до размеров термодинамически неустойчивых в водных растворах, которые

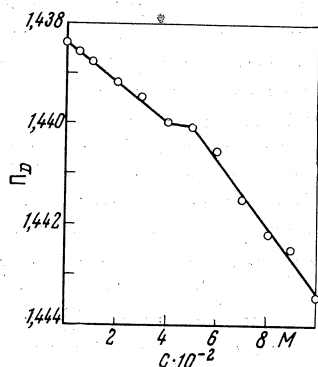


Рис. 3. Изменение коэффициента преломления раствора в зависимости от концентрации МДАБА в смеси *n*-дециловый спирт — керосин

затем выталкиваются в органическую фазу. Вероятно, этот процесс несколько улучшает частично растворенный в водной фазе органический растворитель, который солюбилизируется мицеллами, чем способствует их гидрофобизации.

Учитывая диффузионное равновесие между водными и органическими растворами, можно допустить, что критическая концентрация мицеллообразования экстрагентов ЧАС в водной фазе должна быть выше критической концентрации извлекаемого химического соединения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Шмидт, Э. А. Межов.— Усп. хим., 34, 8 (1965).
2. А. Шварц, Дж. Перри. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М., ИЛ (1960).
3. R. G. Paquetti, E. C. Lingafelter, H. V. Tartar.— J. Amer. Chem. Soc., 65, 686 (1943).
4. M. T. Sardina, R. F. Cellini, B. Rodriguez.— J. Inorg and Nucl. Chem., 24, 721 (1962).

## О МЕХАНИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ РТУТИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ<sup>1</sup>

Совместно с З. А. АНИСИМОВОЙ

Экстракция хлорида ртути изучалась рядом авторов [1—3]. Извлечение проводили в основном из нейтральных и слабокислых растворов соляной кислоты и из растворов 60% нитрата кальция. Ртуть переходила в органическую фазу в виде нейтральной ковалентной молекулы  $\text{HgCl}_2$ .

Нами исследовалась экстракция хлоридных соединений ртути из растворов соляной кислоты и хлоридов различных металлов [4], а также из растворов азотной кислоты различной концентрации такими кислородсодержащими органическими растворителями, как метилизобутилкетон (МИБК), изоамиловый спирт (ИАС), диэтиловый эфир (ДЭЭ) и другие.

Результаты показывают, что при экстракции хлоридных соединений ртути ДЭЭ происходит падение коэффициента распределения (к. р.) с увеличением концентрации соляной кислоты. Падение связано как с образованием в водной фазе анионных комплексов состава  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , слабо экстрагируемых соответствующим растворителем, так и с тем, что продукты взаимодействия эфира с данными соединениями, подобно продуктам взаимодействия эфира с молекулами соляной кислоты, лучше растворимы в водной фазе.

При экстракции ртути из азотнокислых растворов ДЭЭ, кривая к. р. непрерывно повышается с увеличением концентрации кислоты водной фазы. Продукты взаимодействия эфира с молекулами  $\text{HNO}_3$  или  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в противоположность солянокислым лучше растворимы в органической фазе. Объем органической фазы увеличивается с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  кислоты и азотнокислой ртути, поэтому можно предположить, что ртуть будет экстрагироваться в виде гидратированного соединения следующего состава:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot mS$ , где  $S$  — молекула эфира,  $m$  и  $n$  — число молекул эфира и воды в молекуле экстрагируемой соли. При увеличении концентрации азотной кислоты равновесие сдвигается в сторону увеличения числа недиссоциированных молекул азотнокислой ртути, и к. р. растет.

<sup>1</sup> Докл. АН СССР, 168, 6, 1331—1334, 1966.

При экстракции хлоридных соединений ртути ИАС, МИБК, а также сложными эфирами, менее растворимыми в растворах соляной кислоты, видно, что кривая к. р. в зависимости от концентрации соляной кислоты проходит минимум, в противоположность кривой к. р. при экстракции ртути из азотнокислых растворов соответствующими растворителями. Минимум для изоамилового спирта находится в области 0,7—0,9 МНСl. Для высокомолекулярных спиртов и кетонов, а также сложных эфиров, менее растворимых в растворах соляной кислоты, минимум находится в области более кислых растворов. Минимум указывает на изменение состава водной фазы в зависимости от концентрации соляной кислоты, а также на различный механизм экстракции хлоридных соединений ртути.

Правая часть кривой (до минимума) аналогична кривой к. р. при экстракции ртути из солянокислых растворов ДЭЭ. Это дает возможность предположить, что изоамиловый спирт, МИБК и сложные эфиры так же, как и ДЭЭ, экстрагируют ртуть из нейтральных и слабокислых растворов в виде  $\text{HgCl}_2$ . Падение к. р. связано, как и в случае ДЭЭ, с образованием анионных комплексов ртути, не экстрагируемых соответствующими растворителями при данной концентрации соляной кислоты. Левая часть кривой после минимума указывает на то, что ртуть из растворов соляной кислоты относительно высокой концентрации экстрагируется в виде металл-галогенидных кислот, так как водная фаза содержит в своем составе следующие компоненты:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NHgCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{HgCl}_4$ . При увеличении концентрации НСl равновесие сдвигается в сторону увеличения комплексных молекул металл-галогенидных кислот, экстракция которых идет, но при относительно высоких концентрациях НСl.

В подтверждение того, что ртуть из растворов НСl высокой концентрации экстрагируется в виде металл-галогенидных кислот, нами была проведена экстракция ртути из растворов различных хлоридов в отсутствие соляной или какой-либо другой кислоты, а также из растворов с постоянной ионной силой, где концентрация хлор-иона равна 6,0 М, а концентрация иона водорода изменялась за счет введения различных количеств НСl и хлорида кальция, и экстракция хлоридных соединений ртути из растворов  $\text{HClO}_4$  кислоты в отсутствие и в присутствии хлор-иона.

Результаты показывают, что даже насыщенные растворы хлоридами таких металлов, как Na, K, Ba, не дают повышение к. р. для хлоридных соединений ртути. При экстракции ртути из растворов LiCl и  $\text{CaCl}_2$  кривая к. р., так же как и в случае НСl, проходит минимум, но повышение к. р. в отличие от растворов НСl начинается из более концентрированных растворов соответствующих солей. Рост к. р. дает возможность предположить, что в данном случае экстрагируются соли металл-галогенидных кислот состава:  $\text{LiHgCl}_3$ ,  $\text{CaHgCl}_4$ . При экстракции ртути из растворов  $\text{HClO}_4$  в отсутствие хлор-иона кривая к. р. падает с увеличением концентрации  $\text{HClO}_4$ , а в присутствии хлор-иона и при такой его концентрации, которая бы перевела все молекулы  $\text{HgCl}_2$  в отрицательно заряженные анионные комплексы  $\text{HgCl}_3^-$ ,  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , кривая к. р. в зависимости от концентрации  $\text{HClO}_4$  повышается.

При экстракции ртути из растворов с постоянной концентрацией хлор-иона и переменной концентрацией иона водорода кривая к. р. непрерывно повышается в зависимости от концентрации иона водорода. Эти данные еще раз подтверждают то, что из растворов НСl высокой концентрации ртуть экстрагируется в виде металл-галогенидных кислот.

При помощи метода сдвига равновесий было установлено, что тангенс угла наклона кривой зависимости извлечения ртути от равновесной

концентрации  $\text{HCl}$  равен вначале (кривая повышения концентрации кислоты) единице, а затем двум и более. Отсюда следует, что экстрагируемые соединения соответствуют формулам:  $\text{NHgCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{HgCl}_4$ . Тангенс угла наклона больше двух можно объяснить тем, что при высоких концентрациях  $\text{HCl}$  происходит значительное смещение фаз.

При экстракции ртути из азотнокислых растворов спиртами и кетонами кривая к. р. непрерывно повышается с увеличением концентрации кислоты, как и в случае экстракции ДЭЭ. Поэтому можно предположить, что механизм экстракции ртути из азотнокислых растворов соответствующими растворителями аналогичен механизму экстракции ртути ДЭЭ.

Особое место среди кислородсодержащих растворителей занимает ТБФ (трибутилфосфат). Кривая к. р. ртути в зависимости от концентрации  $\text{HNO}_3$  непрерывно падает. Падение связано с тем, что  $\text{HNO}_3$  значительно лучше экстрагируется ТБФ, особенно при высоких ее концентрациях по сравнению с азотнокислой ртутью.

При изучении состава органической фазы методом ИК-спектроскопии нами были рассмотрены области как валентных (в), так и деформационных (д) колебаний (к) группы  $\text{OH}$  и область в. к. группы  $\text{C}=\text{O}$ .

Для изоамилового спирта характерны полосы в. и д. к. группы  $\text{OH}$ . Соответствующие полосы достаточно чувствительны к изменению состава, агрегатного состояния и силы водородной связи, поэтому при сравнении спектра чистого изоамилового спирта со спектрами экстрактов, содержащих такие вещества, как  $\text{H}_2\text{O}$ [2],  $\text{HgCl}_2$ [3],  $\text{NHgCl}_3$ [4], можно увидеть, что в. и д. к. группы  $\text{OH}$  претерпевают изменения. Чистый изоамиловый спирт в области  $1640\text{ см}^{-1}$  (полоса деформационных колебаний группы  $\text{OH}$ ) имеет слабый перегиб (рис. 1, 1), а спектр экстракта спирта, находящегося в равновесии с водой, имеет полосу д. к. группы  $\text{OH}$  (рис. 1, 2). Сравнивая эту полосу с полосой д. к. группы  $\text{OH}$  спирта, находящегося в равновесии с сулемой в отсутствие воды, а также с полосой д. к. спирта, но находящегося в равновесии с солянокислыми растворами ртути, видно, что спектр экстракта спирта, содержащего сулему, имеет более интенсивную полосу д. к. группы  $\text{OH}$  и сдвинутую в сторону более высоких волновых чисел по сравнению с полосой д. к. группы  $\text{OH}$  в случае спирт — вода. Спектр экстракта спирта, находящегося в равновесии с солянокислыми растворами ртути, имеет более интенсивную полосу д. к. группы  $\text{OH}$  и значительно сдвинутую в сторону высоких волновых чисел. Из работы [5] и других работ известно, что чем сильнее водородные связи, тем больше сдвиг полосы д. к. группы  $\text{OH}$  в сторону высоких волновых чисел.

Полоса в. к. группы  $\text{OH}$  также претерпевает изменения. В чистом спирте данная полоса расположена в области  $3340\text{ см}^{-1}$ , при растворении сулемы в спирте полоса в. к. группы  $\text{OH}$  заметного изменения не претерпевает, а в присутствии воды соответствующая полоса сдвинута в сторону более высоких волновых чисел. Данное смещение указывает на появление более слабых водородных связей, существующих между молекулами вода — спирт, по сравнению со связями между молекулами спирта.

При сравнении частот в. к. группы  $\text{OH}$  спирта, находящегося в равновесии с водой, с частотами в. к. группы  $\text{OH}$  спирта, но находящегося в равновесии с солянокислыми растворами ртути, видно, что в последнем случае полоса в. к. группы  $\text{OH}$  смещена в сторону более низких волновых чисел на  $250\text{ см}^{-1}$ . Такое смещение связано с наличием водородных связей, гораздо более сильных, чем в случае спирт — вода. Эти сильные водородные связи обусловлены появлением иона оксония, образованного за счет протона кислоты, гидратированного и сольватированного молекулами воды и спирта. Поэтому можно предположить, что из концентрированных растворов соляной кислоты хлоридные соединения

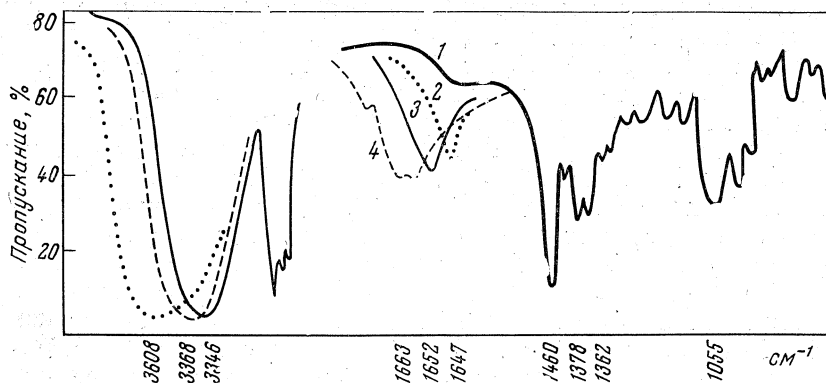


Рис. 1. Спектр изоамилового спирта и его экстрактов

1 —  $R-OH$ ; 2 —  $R-OH+H_2O$ ; 3 —  $R-OH+HgCl_2$ ; 4 —  $R-OH+H_2HgCl_3$

ртути экстрагируются в виде металл-галогенидных кислот состава:  $OH_3^+ \cdot nH_2O \cdot mS \cdot HgCl_3^-$ ;  $(OH_3^+)_2 \cdot nH_2O \cdot mS \cdot HgCl_4^{2-}$ .

ИК-спектры сложных эфиров и кетонов подтверждают сделанный вывод, но так как для данных соединений, кроме полосы в.к. группы  $OH$ , характерна еще полоса группы  $C=O$ , то эти полосы нами и рассматривались в случае кетонов и эфиров. Спектр кетона, находящегося

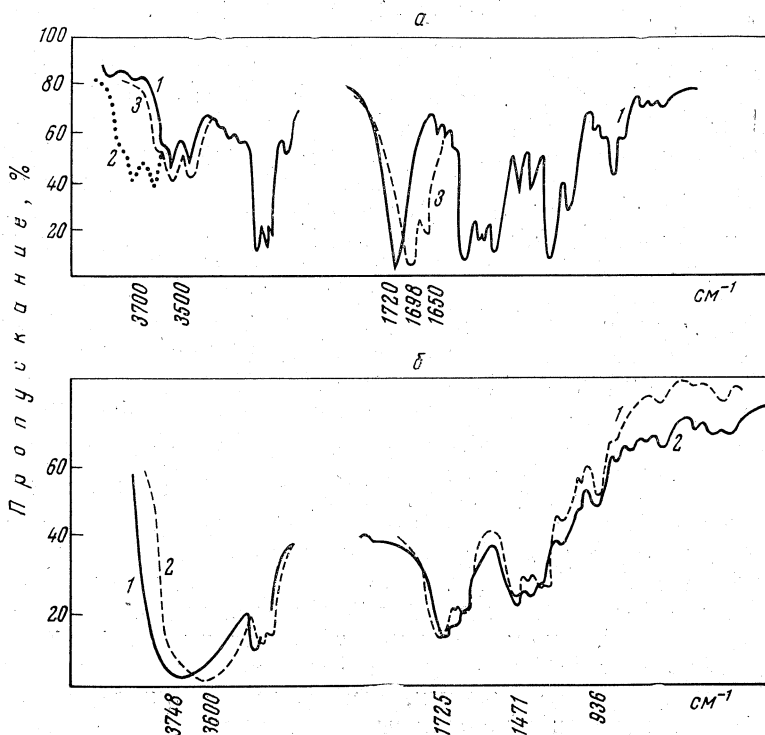


Рис. 2. Спектр метил-изобутилкетона (1) и его экстрактов

а — спектры кетона, находящегося в равновесии с водой (2) и солянокислыми растворами ртути (3);  
б — спектры кетона, находящегося в равновесии с растворами  $HNO_3$  (1) и  $Hg(NO_3)_2$  (2)

в равновесии с солянокислыми растворами ртути, по сравнению со спектрами кетона, находящегося в равновесии с водой, имеет смещение полосы валентных колебаний группы ОН в сторону более низких волновых чисел. Соответствующее смещение указывает на наличие сильных водородных связей.

Спектр кетона после экстракции хлоридных соединений ртути из нейтральных и слабокислых растворов  $\text{HCl}$ , а также из растворов, где наравне с молекулами  $\text{HgCl}_2$  существуют молекулы  $\text{NHgCl}_3$ , имеет дополнительную полосу поглощения в области  $1650\text{--}1660\text{ см}^{-1}$ , характерную для наличия в экстракте внутримолекулярных (хелатных) соединений. Аналогичная картина наблюдается и при рассмотрении спектров сложных эфиров (изоамиловый эфир уксусной кислоты). Поэтому можно предположить, что из нейтральных и слабокислых растворов  $\text{HCl}$  ртуть экстрагируется в виде  $\text{HgCl}_2$  кислородсодержащими органическими растворителями и процесс сопровождается хелатизацией, а из кислых растворов, где основным компонентом водной фазы является  $\text{HgCl}_3^-$ , ртуть экстрагируется в виде металл-галогенидных кислот, и процесс сопровождается образованием иона оксония.

Сравнение спектров кетона после экстракции азотной кислоты и ртути из азотнокислых растворов (см. рис. 2) со спектрами кетона, находящегося в равновесии с водой, показывает, что смещение полосы как валентных колебаний группы ОН, так и валентных колебаний группы  $\text{C}=\text{O}$  в сторону более низких волновых чисел не наблюдается, кроме того, спектры экстрактов кетона с азотной кислотой аналогичны спектру кетона с азотнокислыми растворами ртути. Можно предположить, что экстракция как  $\text{HNO}_3$  кислоты, так и  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  идет одинаково. Полос, указывающих на наличие в экстракте сильных водородных связей, в спектре нет, поэтому можно предположить, что иона оксония при экстракции соответствующих соединений не образуется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hantzsch, A. Vagt. — Z. Phys. Chem., **38**, 705 (1901).
2. Д. И. Моррисон, Г. Фрейзер. Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат (1960).
3. В. И. Кузнецов, Е. В. Митрофанов. — ЖНХ, **V**, 11—17 (1960).
4. И. Н. Плaksin, З. А. Анисимова, В. Г. Типцова. — ЖНХ, **11**, 3 (1966).
5. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., изд-во «Мир» (1965).

#### IV. НЕОПУБЛИКОВАННЫЕ СТАТЬИ

В последние годы получили развитие работы И. Н. Плаксина по теории гидрометаллургических процессов. В этих работах основное внимание было уделено роли энергетического строения твердого тела в процессах выщелачивания минералов и различных соединений. Энергетическое строение сульфидов и окислов рассматривалось с точки зрения современной теории полупроводникового состояния твердых тел.

Рассмотрение природных кристаллов как полупроводниковых соединений открывает большие перспективы для решения многих вопросов теории процессов гидрометаллургии, а также ее технологии. Соотношение носителей электрического заряда может быть изменено в желаемом направлении самыми различными способами. К числу таких способов следует отнести термическую обработку исходного материала перед выщелачиванием, воздействие фотонного излучения различной энергии на поверхности минералов, изменение окислительно-восстановительных свойств жидкой фазы, диффузионную обработку поверхности минералов электроактивными примесями, растворенными в жидкой фазе, каталитическую интенсификацию поверхностной реакции и т. д. Все эти вопросы имеют достаточно удовлетворительную теорию, которая следует из теории полупроводникового состояния кристаллических решеток.

Указанные работы проведены под руководством Игоря Николаевича Плаксина в последние месяцы его жизни и не могли быть опубликованы раньше. По этой же причине остались неопубликованными и некоторые работы в области экстракции и ионного обмена.

#### **НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Совместно с Р. Ш. ШАФЕЕВЫМ

Как известно, селективное выщелачивание руд, концентратов и других продуктов занимает одно из ведущих мест в современной гидрометаллургии. Однако, несмотря на большие достижения дальнейшего совершенствования технологии селективного выщелачивания, имеется ряд вопросов, которые до сих пор недостаточно изучены как с теоретической, так и с технологической стороны.

Одним из таких вопросов является выяснение роли энергетического строения твердого тела в процессе селективного выщелачивания. Как правило, на роль энергетического строения выщелачиваемых соединений при разработке технологических режимов исследователи обращали

мало внимания. Обычно минерал или другой продукт по своему поведению в водном растворе рассматривался как индивидуальное чистое химическое соединение, и режим выщелачивания выбирался только на основании химического поведения данного вещества в растворе. В результате весьма часто возникали затруднения в повышении извлечения ценных компонентов в водный раствор. Объяснение причин снижения извлечения ценных компонентов изыскивалось в сложности поверхностных химических процессов, сопровождающих переход ценных компонентов в раствор или в особенностях кинетики растворения сложных смесей исходного продукта. Очевидно, такое объяснение могло лишь оправдать низкую эффективность процесса, но не дать перспективных направлений к ее устранению. В этом заключается некоторая односторонность чисто химического описания процесса селективного выщелачивания руд и других продуктов гидрометаллургического производства.

Как известно, природные минералы и другие кристаллические вещества первичной переработки исходного сырья не являются чистыми химическими соединениями, а характеризуются известной примесностью и дефектностью своей кристаллической структуры. Такие кристаллы имеют существенные отклонения в химических свойствах на границе раздела твердой и жидкой фаз по сравнению с соответствующими химическими соединениями, обладающими идеальной кристаллической решеткой. Различие в свойствах кристаллов природного и чистого химического соединения является основной причиной их разнообразного поведения по отношению к выщелачивающему раствору. Анализ причин отклонений поверхностных химических свойств соединений позволит найти такие режимы процесса выщелачивания, в которых будет достигнут максимум извлечения ценного компонента при минимальных технологических затратах.

В настоящей статье рассмотрены вопросы поведения в процессе выщелачивания соединений, которые обладают полупроводниковыми свойствами, т. е. тех веществ, которые имеют в своем объеме определенное количество свободных носителей электрического заряда. Основными носителями электрического заряда в кристаллах служат свободные электроны и свободные электронные вакансии — дырки, которые появляются в кристаллах в результате теплового перехода электронов на более высокие энергетические орбиты атомов, составляющих кристаллическую решетку. Выбор для исследования полупроводниковых соединений обусловлен двумя причинами:

1) к полупроводниковым веществам можно отнести большинство сульфидов, окислов и солей различных металлов, электропроводность которых находится в пределах от  $10^2$  до  $10^{-10}$   $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ;

2) содержание в кристаллах свободных носителей электрического заряда зависит от примесности и дефектности исходных соединений.

Кроме этого, следует считать благоприятным фактом то, что в последние годы физика полупроводников получила чрезвычайно интенсивное развитие, в результате которого накоплен большой теоретический и практический материал, который может быть использован в изучении поведения кристаллических соединений в процессе выщелачивания.

Основным условием самопроизвольного процесса перехода компонентов кристалла в жидкую фазу является наличие разности химического потенциала данного компонента в твердой и жидкой фазах

$$\mu_i^T > \mu_i^{\text{ж}}; \text{ при } P, T \text{ и } \sum_j n_j = \text{const.} \quad (1)$$

При стремлении к равновесию разность химических потенциалов компонентов рассматриваемой системы минерал — раствор стремится исчезнуть. В состоянии системы, когда  $(\Delta \mu_i^{\text{тж}} = 0)$ , на границе раздела фаз

устанавливается подвижное равновесие, в результате которого прекращается направленный перенос вещества через границу раздела фаз. Нашей задачей является рассмотрение различных факторов, которые изменяют химический потенциал компонента в твердой фазе ( $\mu_i^T$ ).

В полупроводниковых соединениях химический потенциал компонентов зависит от примесности и дефектности кристаллической решетки.

К примесям можно отнести как посторонние ионы и атомы в кристаллической решетке, так и сверхстехиометрические атомы основного состава соединения. Структурными дефектами могут служить атомы в междоузлиях решетки (по Шоттки), пустые узлы решетки (по Френкелю), плоские и спиральные дислокации, а также механические деформации кристалла. Все эти нарушения кристаллической решетки вызывают появление в кристалле свободных электронов и свободных электронных вакансий. Рассмотрим кратко термодинамические аспекты энергетического поведения коллектива свободных электронов и свободных дырок. Предварительно сделаем несколько замечаний о свойствах свободных носителей электрического заряда в кристаллах минералов, имеющих не очень высокую электропроводность.

а. Объемная концентрация свободных электронов и дырок настолько мала, что их взаимодействием можно пренебречь.

б. Для скоростей и энергии свободных электронов может быть применена статистика Максвелла—Больцмана.

в. При своем движении в кристалле электроны перемещаются преимущественно по катионным узлам, а дырки — по анионным узлам решетки.

г. Рекомбинацией электронов и дырок пренебрегаем, вследствие чего допускается существование в кристалле одновременно электронов и дырок.

В этих условиях поведение всего коллектива свободных электронов и дырок весьма близко приближается к поведению молекул идеального газа. Термодинамические соотношения для идеального газа будут справедливы и для электронного коллектива в кристалле.

Напомним основные термодинамические соотношения для идеального газа и применим их для характеристики свойств электронного газа в кристалле. Как известно, уравнение изобарно-изотермического потенциала или свободной энергии процесса имеет вид

$$F = PV - TS. \quad (2)$$

Дифференцируя это уравнение, получим

$$dF = VdP - SdT \text{ или } T = \text{const} \\ dF_i = VdP_i. \quad (3)$$

Из уравнения Менделеева — Клайперона  $PV = n_i RT$  подставим в уравнение (3) значение объема идеального газа  $dF = n_i RT \frac{dP}{P}$  или после интегрирования

$$F - F_0 = n_i RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (4)$$

Продифференцируем это уравнение по числу молей газа  $n_i$  при  $T_1 \sum_j n_j = \text{const}$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right) = \left( \frac{\partial F_0}{\partial n_i} \right) + RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (5)$$

Замечаем, что частные производные свободной энергии по числу молей газа являются химическим потенциалом этого газа в системе, т. е.

$$\mu_i = \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (6)$$

По аналогии со свойствами идеального газа для химического потенциала электронов в кристалле можно записать уравнение

$$\mu_0 = \mu_e^0 + RT \ln n_e \text{ и } \mu_0 = \mu_p^0 + RT \ln \frac{1}{n_p}. \quad (7)$$

Очевидно, что в беспримесном кристалле концентрация свободных электронов равна концентрации свободных дырок ( $n_e = n_p$ ), так как при переходе электрона в зону проводимости в валентной зоне остается «место» от электрона, т. е. дырка. Минимальная энергия свободного электрона соответствует энергии дна зоны проводимости  $E_c$ , а наименьшая энергия дырки равна энергии потолка валентной зоны  $E_v$ .

Эти величины могут быть приняты в виде стандартных энергий для данного кристалла, т. е.  $\mu_e^0 = -E_c$  и  $\mu_p^0 = -E_v$ . В этих условиях химический потенциал электронов, отнесенный к одному электрону или дырке, выражается уравнениями

$$\mu_0 = -E_c + KT \ln n_e \text{ и } \mu_0 = -E_v - KT \ln n_p. \quad (8)$$

Как в любой термодинамической системе уровень химического потенциала электронов, или уровень Ферми в равновесном кристалле должен быть одинаков. В противном случае возникнет направленный поток электронов в соответствии с возникшим градиентом потенциала, равного

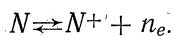
$-\text{grad}\left(\frac{\Delta\mu}{e}\right)$ , где  $e$  — заряд электрона, т. е. поток электронов равен

$$Q = -DrS \text{ grad } \frac{\Delta\mu}{e}. \quad (9)$$

В этом кристалле возникнет ряд областей с различными концентрациями свободных электронов и дырок, т. е. кристалл станет электрически неоднородным. Подобный случай весьма часто встречается в примесных и дефектных кристаллах природных минералов.

Рассмотренные свойства носителей электрического заряда характерны для чистого полупроводникового кристалла, иначе называемого собственным полупроводником. На самом деле природные кристаллы практически всегда содержат различные примесные атомы, которые служат источником дополнительного количества свободных носителей электрического заряда. Следует отметить, что энергия диссоциации почти всех примесных атомов настолько мала ( $\sim 0,01$  эв), что при комнатной температуре можно считать практически все атомы диссоциированными на ионы.

Концентрация свободных носителей заряда в примесных кристаллах обычно намного выше, чем в кристаллах, обладающих собственной проводимостью. Рассмотрим условную химическую реакцию диссоциации примесных атомов в кристалле



Константа диссоциации этой реакции равна

$$K_0 = \frac{[N^+]n_e}{[N]},$$

так как  $[N^+] = n_e$ , то

выражение для концентрации свободных электронов имеет вид

$$n_e = K_0^{-2} \sqrt{N}, \quad (10)$$

где  $K_0$  — константа диссоциации атома на электрон и ион;  $N$  — число примесных атомов в  $1 \text{ см}^3$  кристалла.

Как известно, константа диссоциации химического соединения  $x$  зависит от температуры следующим образом:

$$K_t = K_0 \exp(-E/RT), \quad (11)$$

где  $E$  — энергия активации.

Объединяя уравнение (10) с уравнением (11), получим выражение для концентрации свободных носителей электрического заряда с учетом ее температурной зависимости

$$n_e = K_0 \exp(-E/KT). \quad (12)$$

Проанализируем данное уравнение с точки зрения полупроводникового строения кристаллического соединения. Свободные электроны в полупроводниках образуются в основном из валентных электронов соединения и примесных атомов в решетке. Вследствие этого число электронных состояний в объеме кристалла численно равно числу анионных узлов решетки. Валентные электроны, получая необходимую тепловую или лучистую энергию, переходят на более высокие электронные орбиты, но уже в зоне проводимости. В равновесном состоянии возбужденные электроны размещаются по электронным орбитам (уровням в зоне проводимости), т. е. совершается перераспределение всего коллектива свободных электронов по энергиям. Очевидно, что вид распределения электронов по энергетическим состояниям в кристалле зависит от величины химического потенциала электронов или уровня Ферми. Принимая аналогию свойств электронного газа со свойствами идеального газа для числа состояний в объеме кристалла, можно записать выражение

$$K = \frac{2(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3}. \quad (13)$$

Таким образом, для окончательного уравнения определения концентрации свободных электронов и дырок, учитывая уравнения (12) и (13), получим

$$n_{e(p)} = \sqrt{N} \frac{2(2\pi mKT)^{3/2}}{h^3} \exp[(-E_{c(v)} - \mu_0)/2KT] \text{ носителей/см}^3. \quad (14)$$

Далее рассмотрим, каким образом влияет присутствие свободных носителей заряда на поверхностные химические свойства кристаллов, погружаемых в водный раствор. Очевидно, что свободные электроны и дырки оказывают влияние на поверхность соединений несколькими путями.

а. Электроны и дырки сами по себе являются микронарушениями кристаллической решетки и само их присутствие увеличивает свободную энергию кристалла, изменяя конфигурационную часть энтропии

$$S_k = K \ln W = K \frac{n!}{n!(N-n)!}, \quad (14)$$

которая связана со свободной энергией следующим соотношением:

$$\partial F = T \partial s = -T \partial \ln W. \quad (15)$$

б. Имея неизмеримо более высокую поверхность по сравнению с примесными атомами, электроны и дырки статистически более часто появляются на поверхности минерала, и появляется реальная возможность их участия в поверхностных химических реакциях.

в. При неравномерном распределении примесей и деформаций в кристалле появляется возможность возникновения в объеме минерала объемно распределенных электронно-дырочных переходов, которые способны катализировать реакции растворения кристаллов.

г. Свободные носители электрического заряда оказывают влияние на работу выхода электронов с поверхности минерала, а также изменяют ее электрические свойства, которые также принимают активное участие в поверхностных химических процессах.

Вблизи поверхности кристалла, погруженного в водный раствор, образуется пограничный слой жидкой фазы, свойства и состав которого отличаются от объемных свойств жидкой фазы. Пограничный слой является следствием наличия свободной энергии границы раздела твердой и жидкой фаз; он присутствует на поверхности любых кристаллов, за исключением крайне редкого случая, когда взаимодействие молекул воды между собой становится равным их взаимодействию с поверхностью твердого тела. Иначе говоря, все процессы переноса вещества через границу раздела фаз, в том числе и при растворении кристаллов, происходят при активном участии пограничного слоя. Вообще понятие пограничного слоя является весьма полезным для оценки химической обстановки в непосредственной близости от поверхности твердого тела.

Процесс растворения кристалла в водном растворе определяется двумя основными факторами. Во-первых, ослабление электростатической связи между анионным и катионным узлами водным раствором, диэлектрическая проницаемость которого равна около 80. Ион, перешедший в раствор, в 80 раз слабее взаимодействует с положительным зарядом поверхности по сравнению с аналогичным взаимодействием в кристаллической решетке. Во-вторых, природные минералы, как правило, являются труднорастворимыми соединениями. Концентрация анионов и катионов в водном растворе определяется произведением растворимости

$$C_{Me}^{2+} = C_{An}^{2-} = \text{ПР}_{MeAn}^{1/2} \quad (16)$$

Если в растворе присутствует более сильная кислота, имеющая большую степень диссоциации и дающая большее количество протонов при диссоциации, то растворимость образующегося соединения повышается. Переход в жидкую фазу катионов или анионов труднорастворимого соединения может быть увеличен за счет выполнения условий:

$$\begin{aligned} C_{Me}^{2+} &= \frac{\text{ПР}_{MeAn}}{C_{An}^{2-}} \quad \text{при } C_{An}^{2-} \rightarrow \min, \\ C_{An}^{2-} &= \frac{\text{ПР}_{MeAn}}{C_{Me}^{2+}} \quad \text{при } C_{Me}^{2+} \rightarrow \min, \end{aligned} \quad (17)$$

т. е. если в водном растворе присутствуют вещества, образующие с катионом или анионом более труднорастворимое соединение  $\text{ПР}_{MeR} > \text{ПР}_{MeAn}$  или происходит связывание ионов в комплексы и молекулярные спиртовые соединения, то процесс сопровождается химическим разрушением исходного соединения.

Очевидно, в этих условиях роль свободных носителей заряда в общем виде сводится к изменению произведения растворимости исходного соединения на некоторую дополнительную величину

$$PR_{MeAn} = PR_{MeAn}^0 \pm \Delta PR. \quad (18)$$

Свободные носители заряда способны изменять состояние химической связи между анионом и катионом в решетке, изменять электрическое состояние поверхности, а также непосредственно участвовать в элементарных поверхностных химических процессах.

Таково краткое изложение влияния полупроводниковых свойств кристаллических соединений на их поверхностные химические свойства.

Далее рассмотрим перспективы использования энергетического строения минералов и других соединений в процессах их селективного выщелачивания. Очевидно, общим фактором, влияющим на процесс растворения кристалла, является изменение процесса электронного обмена между ионами гидроксония ( $H_3O^+$ ) или гидроксила ( $OH^-$ ) и поверхностными узлами кристаллической решетки. При этом безразлично, в свободном ли виде водород или кислород или же они переходят в виде соответствующих соединений. Важным моментом в этом процессе является характер электронных переходов через границу раздела твердой и жидкой фаз. В связи с вышеизложенным можно выделить следующие направления интенсификации процесса селективного выщелачивания с учетом полупроводниковых свойств минералов и других соединений.

### Термообработка исходного сырья

Термическая обработка полупроводниковых окислов и сульфидов перед выщелачиванием позволяет изменить стехиометрическое соотношение между металлом и серой или кислородом, а также изменять фазовый состав соединений, металлы которых обладают поливалентными свойствами. Как правило, изменение стехиометрии состава или перевод соединения в другое фазовое состояние весьма сильно отражается на концентрации носителей электрического заряда. Так, например, при оксидном способе выщелачивания марганцевых руд желательно перевести основную массу пиролюзита из электронного типа в дырочный. Оксалаты обладают восстановительными свойствами. Кроме этого, для уменьшения потерь щавелевой кислоты желательно перевести пиролюзит ( $MnO_2$ ) в манганин ( $Mn_2O_3$ ). При термической обработке исходной марганцевой руды с содержанием марганца около 15% при температуре обжига около 450°С можно извлечь в раствор в одной операции выщелачивания до 90% всего марганца, содержащегося в исходном сырье.

### Изменение окислительно-восстановительных свойств жидкой фазы

Окислительно-восстановительный потенциал компонентов жидкой фазы является выражением химического потенциала электронов ионов, растворимых в воде. Задачей интенсификации процесса выщелачивания является создание максимальной разности уровня Ферми и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы. Подобные процессы широко применяются в практике выщелачивания золотосодержащих и урановых руд. Подобная интерпретация процесса выщелачивания имеет достаточно простое теоретическое объяснение с точки зрения учета полупроводникового строения исходных соединений.

## **Влияние ионизирующих излучений на поверхностные свойства минералов**

Полупроводниковые соединения весьма заметно изменяют свои электрофизические параметры под действием облучений в широком диапазоне спектра электромагнитных колебаний (от видимой области до  $\gamma$ -излучения). Особенностью влияния ионизирующих излучений на частицы полупроводниковых минералов является их спектральная характеристика поглощения излучения, которое связано с генерацией дополнительных электронов и дырок в кристаллической решетке. Этот способ открывает большие возможности повышения селективности выщелачивания исходного сырья сложного вещественного состава. Положительная роль излучения отмечается на многих сульфидах и окислах, что позволяет использовать этот внешний физический фактор воздействия на пульпу в промышленных условиях.

Таким образом, из перечисленных направлений использования особенностей полупроводникового строения соединений становится очевидным их полезность не только для вопросов теории процессов селективного выщелачивания, но и для широкого промышленного применения в гидрометаллургических процессах.

### **О ВЗАИМОСВЯЗИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С ПРОЦЕССОМ ИХ РАСТВОРЕНИЯ**

Совместно с Л. В. СТОРОЖЕВЫМ и Р. Ш. ШАФЕЕВЫМ

В гидрометаллургии, как правило, приходится иметь дело с гетерогенными процессами, происходящими на границе фаз (твердой, жидкой и газообразной). Следовательно, скорость процесса главным образом должна определяться законами кинетики гетерогенных процессов.

Одним из важных вопросов теории гидрометаллургии является выяснение механизма взаимодействия растворителя с поверхностью минеральной частицы, т. е. сама химическая реакция. Принципиально любая строгая теория химических реакций должна базироваться на законах квантовой механики. Однако в настоящей стадии развития квантовой химии проблема разработки более или менее строгой квантовомеханической теории химических реакций встречается со значительными математическими трудностями. В связи с этим представляет большой интерес привлечение вопросов современной теории твердого тела и теории растворов электролитов для изучения поверхностных химических процессов, так как изучение связи энергетического строения поверхностных слоев минерала с механизмом действия реагентов имеет весьма важное значение. Теория растворов электролитов позволяет судить о состоянии иона или молекулы, которые вступают во взаимодействие с поверхностью минерала. Решетка минерала и его поверхность представляет собой сложное кристаллохимическое образование. Кроме того, при измельчении неоднородных кристаллов возникает большое количество частиц с неодинаковыми поверхностными свойствами.

В полупроводниковых кристаллах свободные электроны и дырки кристаллической решетки оказываются важными действующими факторами, выступая в роли равноправных партнеров в химических процессах.

Их роль заключается в том, что в этих процессах они выполняют функции «свободных» валентностей, способных разрывать валентные связи хемосорбированных частиц [1]. Известно, что между объемом и поверхностью кристалла происходит непрерывный обмен носителями заряда, которые служат «блуждающими» валентностями. Равновесная концентрация таких «свободных» валентностей зависит не только от природы кристалла, но и от условий, в которых он находится, и может быть искусственно увеличена или уменьшена. Кроме того, разрыв и возникновение связей можно представить как перераспределение электрического заряда, т. е. переход электронов из одного состояния в другое. Таким образом, изучение электрофизических свойств твердого тела, таких как электропроводность, термоэлектрический потенциал и т. п., позволит, получив некоторые энергетические характеристики поверхности, связать их с электрохимическими и химическими параметрами и на основании этого сделать определенные выводы о механизме растворения минерала.

В настоящей работе изучены электрофизические свойства сульфидов свинца, цинка, меди и выявлена зависимость скорости их растворения от целого ряда причин, которые в ранее опубликованных работах почти не учитывались, это — концентрация носителей заряда, ширина запрещенной зоны, уровень Ферми и т. д. Кроме того, в работе изучен вопрос о возможности интенсификации процесса растворения при помощи воздействия на пульпу  $\beta$ -излучения, которое изменяет свойства твердой и жидкой фаз и позволяет направленно изменять процесс растворения.

Изученные сульфиды являются типичными полупроводниковыми соединениями, электрофизические свойства которых являются весьма чувствительными к изменению концентрации свободных носителей электрического заряда, являющихся частным следствием содержания в кристаллах различных нарушений решетки. В работе в качестве измеряемых электрофизических параметров приняты электропроводность и термоэлектрический потенциал частиц минералов. Эти параметры выбраны на том основании, что измерение их не представляет больших сложностей и одновременно позволяет получить достаточную информацию о состоянии кристаллической решетки. Измерения проводились на

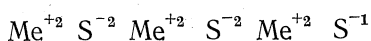
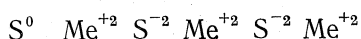
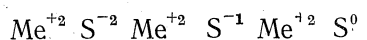
ТАБЛИЦА 1

Некоторые электрофизические свойства сульфидных минералов

Тип образца	Электропроводность $\sigma, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Отношение носителей электрического заряда, $n_p/n_e$	Ширина запрещенной зоны $E, \text{эв}$
Галенит			
№ 1	$1,33 \cdot 10^{-4}$	1,69	0,189
№ 2	$0,867 \cdot 10^{-4}$	1,52	0,26
№ 3	$0,515 \cdot 10^{-4}$	1,32	0,305
№ 4	$0,301 \cdot 10^{-4}$	1,23	0,344
Борнит			
№ 1	$2,28 \cdot 10^{-3}$	1,10	0,624
№ 2	$3,73 \cdot 10^{-3}$	1,275	0,563
№ 3	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1,45	0,504
№ 4	$6,71 \cdot 10^{-3}$	1,70	0,416
Сфалерит			
№ 1	$0,403 \cdot 10^{-8}$	0,500	2,72
№ 2	$0,433 \cdot 10^{-8}$	0,565	2,85
№ 3	$0,485 \cdot 10^{-8}$	0,566	3,07
№ 4	$0,496 \cdot 10^{-8}$	0,553	3,1

образцах галенита, сфалерита и борнита различных месторождений крупностью 40—50 мк. Полученные данные электрофизических свойств изученных образцов минералов приведены в табл. 1.

Как следует из полученных результатов, образцы одного и того же минерала из различных месторождений резко отличаются друг от друга по своим электрофизическим свойствам, при почти идентичном химическом составе. На основе определений электрофизических свойств рассчитана концентрация свободных электронов и электронных вакансий (дырок), зная соотношение которых можно судить об адсорбционной и химической активности минералов. Из представленных результатов следует, что отдельные образцы отличаются друг от друга соотношением числа электронных вакансий к электронам проводимости. Различие в их соотношении может быть схематически представлено различием в концентрации вакансий ионов металла или в наличии однозарядных и нейтральных атомов серы в исходном сульфиде. Как известно, проводимость чистого сульфида свинца может быть увеличена путем добавления к нему избытка свинца или серы. Наблюдавшееся Андерсоном и Ричардсом [2] возрастание скорости самодиффузии ионов свинца при увеличении избытка серы в галените, по-видимому, указывает на образование вакансий ионов свинца в решетке сернистого свинца. Ввиду монотонного уменьшения коэффициента самодиффузии при уменьшении соотношения серы к свинцу Андерсон и Ричардс в этом случае делают вывод об образовании в образцах сульфида свинца, содержащего избыток свинца, вакансий ионов серы, так как появление ионов свинца в междоузлиях вызвало бы дальнейшее увеличение скорости диффузии. С другой стороны, Хауффе [3] считает, что дырки могут быть представлены трехвалентными ионами свинца. Ниже схематически изображена разупорядоченность в сульфиде свинца, представленная в виде однозарядных или нейтральных атомов серы:



Аналогичные схематические изображения можно составить для любого сульфида.

Полученные экспериментальные материалы показывают, что отдельные образцы минералов резко отличаются степенью разупорядоченности кристаллической решетки и соотношением концентраций основных и неосновных носителей электрического заряда. При этом подобные отклонения в свойствах минералов легко контролировать при помощи электрофизических методов.

Между отдельными образцами минералов наблюдается различие в величине ширины запрещенной зоны. Образцы одного и того же минерала, но различных месторождений могут быть поставлены в ряд по убыванию (или возрастанию) ширины запрещенной зоны. Уменьшение ширины запрещенной зоны можно объяснить появлением новых примесных уровней энергии. Центры примесных уровней располагаются на различных расстояниях (0,04—0,9 эв) от валентной зоны. Различие в энергетическом спектре примесных уровней существенно изменяет характер электронных переходов в решетке минерала. Можно показать, что нарушения в кристаллической решетке природного минерала вызывают различие в величине свободной энергии на единицу объема по сравнению с идеальным кристаллом или хотя бы монокристаллом полупроводниковой чистоты. В то же время С. А. Семеновичем [4] было показано, что ширина запрещенной зоны хорошо совпадает с энергией диссоциа-

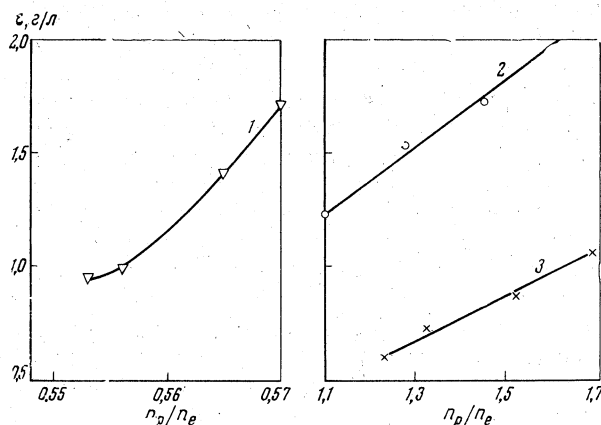


Рис. 1. Изменение степени извлечения металла в раствор в зависимости от соотношения концентраций носителей заряда ( $n_p/n_e$ )

1 — сфалерит; 2 — борнит; 3 — галенит

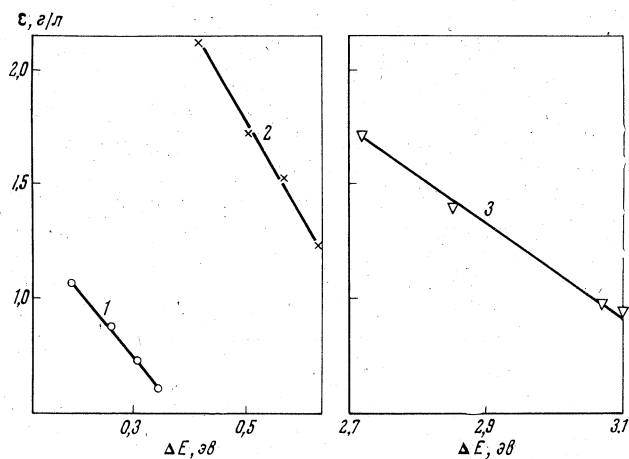


Рис. 2. Изменение степени извлечения металла в раствор в зависимости от ширины запрещенной зоны образцов минералов

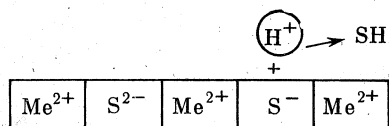
1 — галенит; 2 — борнит; 3 — сфалерит

ции полупроводниковых соединений и находятся в согласии с температурными коэффициентами. В ранних сообщениях наблюдалась корреляция между шириной зоны и различными энергетическими и физическими показателями кристаллической решетки, связанными с химическими свойствами [5—7]. Изменение ширины запрещенной зоны будет вызывать изменение указанных энергетических характеристик кристаллической решетки и, следовательно, будет меняться химическая активность минерала. При этом изменение химической активности в сопоставлении со скоростью растворения можно контролировать электрофизическими измерениями. Одновременно, зная энергетическую характеристику зонной структуры минерала, можно сделать выводы о виде межфазовых переходов при его растворении, т. е. о механизме процесса растворения.

Для оценки химической активности различных образцов минералов, с предварительно замеренными электрофизическими свойствами, навески минералов растворяли в растворе серной кислоты при одинаковых условиях (гидродинамический режим, концентрация кислоты, размер частиц,

температура и т. д.). На рис. 1 приведен график зависимости степени извлечения металла в раствор от соотношения концентраций носителей заряда, на рис. 2 и 3 — от ширины запрещенной зоны электропроводимости различных образцов минералов. Как показывают эти результаты, количество металла, перешедшего в раствор, растет с уменьшением ширины запрещенной зоны и с увеличением соотношения  $n_p/n_e$ . Для образцов  $p$  типа (галенит и борнит) скорость растворения изменяется прямо пропорционально изменению электропроводности. Для образцов  $n$  типа (сфалерит) имеет место обратная зависимость. Необходимо отметить, что элементарная сера в ходе реакции в выбранном нами режиме не выделялась, т. е. процесс растворения идет при непосредственном участии носителей электрического заряда, интенсивность перехода металла в раствор зависит от природы и концентрации носителей заряда как в поверхностном слое минерала, так и в его объеме. Из-за наличия в полупроводниковом минерале различных примесей его энергетический спектр может содержать как донорные, так и акцепторные примесные уровни энергии. Но поскольку донорным уровням соответствует большее значение энергии, чем акцепторным, то электроны могут перейти с более высоких донорных уровней на более низкие свободные акцепторные уровни.

В исследованном случае увеличение растворимости, по-видимому, связано с увеличением числа акцепторных уровней, что приводит к относительному увеличению числа электронных вакансий (дырок) на поверхности полупроводника и соответствующему сдвигу электрохимического потенциала электронов. Следовательно, с ростом дырочной проводимости, как было показано ранее, на поверхности увеличивается концентрация однозарядных  $[S]^-$  или нейтральных ионов серы, что влияет на процесс растворения. Так как с ростом дырочной проводимости увеличивается положительный заряд на поверхности, то и растет вероятность образования на поверхности растворимого комплекса  $[MeS]^+$ , связь которого с кристаллической решеткой значительно слабее, вследствие чего легче протекает разрушение минерала окислительной средой. Схематично это можно изобразить следующим образом:



т. е.  $S^- + H^+ \rightarrow SH$ .

Итак, анализ экспериментальных зависимостей показывает, что скорость растворения минерала может быть изменена внешним воздействием на твердую фазу с учетом знания ее электрофизических свойств. Увеличение или уменьшение концентрации носителей электрического заряда и ширины запрещенной зоны может быть достигнуто различными путями: термической обработкой, предварительным воздействием теми или иными растворами, радиоактивным излучением и т. д. Особый интерес представляет воздействие радиоактивного излучения в достаточно широком диапазоне длин волн, так как оно очень сильно меняет электрофизические свойства кристаллической решетки. При этом можно достигнуть значительного выхода, используя небольшую энергию (всего несколько электронвольт), при условии достаточной интенсивности. Полученные результаты можно использовать не только для поиска путей непосредственного ускорения процесса растворения, но и для интенсификации его путем избирательного выщелачивания минералов в пульпе.

В нашей работе изучено влияние  $\beta$ -излучения от источника  $Si^{90}$  активностью 440 мкюри. Облучение порошков галенита, борнита и сфа-

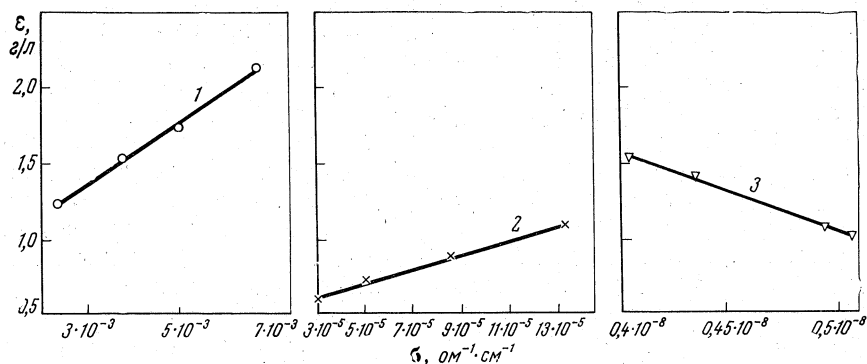


Рис. 3. Изменение степени извлечения металла в раствор в зависимости от электропроводности образцов

1 — борнит; 2 — галенит; 3 — сфалерит

лерита проводили при 22° С. Поглощаемая доза излучения ориентировочно составляла 30 рад. Навески минерала (1 г) брали одинаковые во всех опытах и облучали их в одинаковых условиях одно и то же время. В табл. 2 приведены данные по изменению электрофизических параметров до и после облучения.

Из представленных результатов следует, что у галенита и борнита под действием бомбардировки электронами энергией 0,6 мэв увеличивается электропроводность и уменьшается ширина запрещенной зоны. Для сфалерита уменьшение запрещенной зоны сопровождается некоторым уменьшением величины электропроводности. Однако во всех случаях увеличивается соотношение числа электронных вакансий к числу электронов проводимости. Как известно, в сульфидах возрастание дырочной проводимости может быть связано с увеличением примеси кислорода на поверхности кристалла. Таким образом, из опытных данных следует, что облучение сульфидных минералов приводит к более интенсивной хемосорбции кислорода на поверхности минерала и соответствующему изменению энергетического спектра. Уменьшение ширины запрещенной зоны

ТАБЛИЦА 2

Изменение электрофизических свойств минералов под действием облучения

Тип образца	Без облучения			После облучения		
	$\sigma, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$n_p/n_e$	$E, \text{эв}$	$\sigma, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$n_p/n_e$	$E, \text{эв}$
Галенит						
№ 1	$1,33 \cdot 10^{-4}$	1,69	0,139	$1,66 \cdot 10^{-4}$	1,83	0,102
№ 2	$0,867 \cdot 10^{-4}$	1,52	0,26	$1,25 \cdot 10^{-4}$	1,67	0,200
№ 3	$0,515 \cdot 10^{-4}$	1,32	0,308	$0,913 \cdot 10^{-4}$	1,48	0,251
№ 4	$0,301 \cdot 10^{-4}$	1,23	0,344	$0,672 \cdot 10^{-4}$	1,30	0,330
Борнит						
№ 1	$2,28 \cdot 10^{-3}$	1,10	0,624	$2,53 \cdot 10^{-3}$	1,21	0,593
№ 2	$3,73 \cdot 10^{-3}$	1,275	0,563	$3,90 \cdot 10^{-3}$	1,32	0,530
№ 3	$5,0 \cdot 10^{-3}$	1,45	0,504	$5,30 \cdot 10^{-3}$	1,63	0,480
№ 4	$6,71 \cdot 10^{-3}$	1,70	0,416	$6,94 \cdot 10^{-3}$	1,79	0,330
Сфалерит						
№ 1	$0,403 \cdot 10^{-8}$	0,570	2,72	$0,46 \cdot 10^{-8}$	0,610	2,65
№ 2	$0,433 \cdot 10^{-8}$	0,565	2,85	$0,44 \cdot 10^{-8}$	0,590	2,70
№ 3	$0,485 \cdot 10^{-8}$	0,556	3,07	$0,32 \cdot 10^{-8}$	0,536	2,90
№ 4	$0,496 \cdot 10^{-8}$	0,553	3,1	$0,21 \cdot 10^{-8}$	0,582	2,98

во всех изученных случаях объясняется появлением новых примесных уровней энергии. Помимо этого, возможно образование группы очень мелких уровней, электроны с которых рекомбинируют с основными примесными уровнями. Появление новых примесных уровней существенно меняет картину электронных переходов в решетке минерала. Новые уровни, с одной стороны, облегчают возможность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости под воздействием на поверхность минерала акцептора электронов (например, кислорода) и тем самым способствуют более быстрой его хемосорбции. С другой стороны, уменьшение электропроводности у сульфида цинка вызвано, по-видимому, возникновением новых акцепторных примесных уровней энергии, которые располагаются ниже донорных. Эти новые уровни заполняются электронами, переходящими на них с более высоких донорных уровней, что уменьшает концентрацию электронов в зоне проводимости. В общем случае при достаточно большом количестве новых уровней, возникших в результате облучения полупроводника, может произойти изменение типа проводимости полупроводника. Облучение полупроводника сказывается и на подвижности носителей тока в нем, так как при этом изменяется число нарушений периодичности решетки кристалла, являющихся центрами рассеяния носителей тока. Но изменение подвижности носителей тока влияет на величину электропроводности полупроводников гораздо слабее, чем изменение их концентрации.

Изучение изменений электрофизических свойств минералов после их бомбардировки электронами заставляет нас предположить, что у сульфидных минералов в результате предварительной бомбардировки должна увеличиваться скорость растворения за счет повышения концентрации кислорода и однозарядных ионов серы на поверхности сульфидов.

Нами были проведены опыты по растворению предварительно облученных минералов по ранее описанной методике. Во всех опытах извлечение металла в раствор из облученных образцов по сравнению с необработанными возросло за один и тот же промежуток времени весьма незначительно, всего на 1—2%. Подобное незначительное увеличение скорости растворения, вероятно, объясняется недостаточной интенсивностью облучения, которое не вызвало существенных электрофизических изменений. Известно, что после прекращения облучения полупроводника система его электронов более или менее быстро (в наших опытах через 5—6 ч) возвращается в первоначальное состояние, т. е. повышенная концентрация носителей тока и повышенная электропроводность полупроводника исчезают.

Несмотря на то, что при данной интенсивности предварительное облучение не дало заметного положительного эффекта, можно констатировать тот факт, что процесс облучения положительно сказывается на скорости растворения за счет более интенсивной хемосорбции кислорода и увеличения концентрации однозарядных ионов серы.

Предварительное изучение воздействия  $\beta$ -излучения  $\text{Sr}^{90}$  показало, что под действием облучения кристаллическая решетка минерала претерпевает изменения, благоприятствующие растворению минерала. Но для получения ощутимого эффекта необходимо либо получить устойчивые кристаллохимические сдвиги в результате облучения, либо проводить облучение при контакте минерала с растворителем. Условия воздействия излучения на поверхность минерала резко меняются при наличии на поверхности молекул и ионов растворителя [8]. Нами был выбран второй вариант.

Выщелачивание, как и ранее, осуществлялось в 40%-ной серной кислоте в стакане из полистирола с толщиной стенки 0,1 мм со стороны источника. Облучение проводили при 22° С в течение заданного времени перемешивания минерала с раствором серной кислоты при доступе воз-

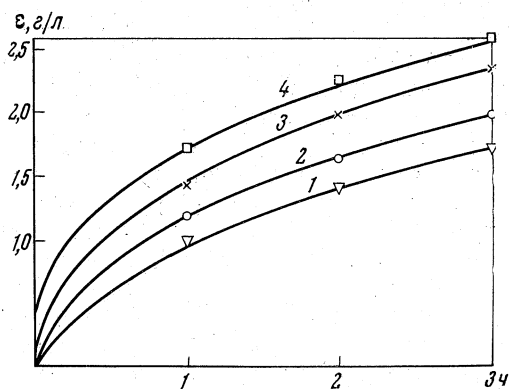


Рис. 4. Кинетика растворения сульфида цинка ( $n_p/n_e = 0,565$ )  
 1 — в атмосфере воздуха;  
 2 — при барботаже кислорода;  
 3 — под действием облучения;  
 4 — под действием облучения и кислорода

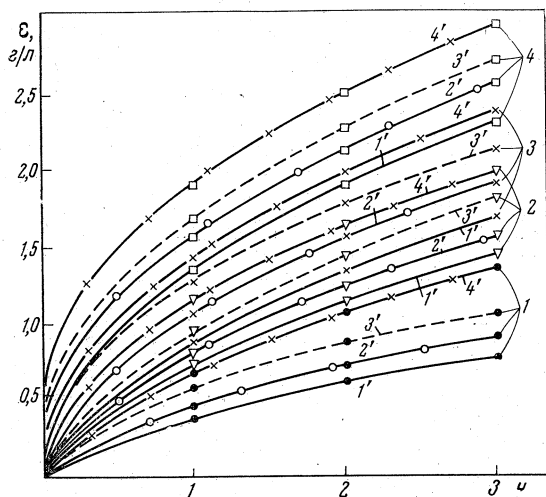


Рис. 5. Изменение степени извлечения свинца в раствор в различных условиях  
 1 — 4 — как на рис. 4;  
 1' —  $n_p/n_e = 1,23$ ;  
 2' —  $n_p/n_e = 1,32$ ;  
 3' —  $n_p/n_e = 1,52$ ;  
 4' —  $n_p/n_e = 1,69$

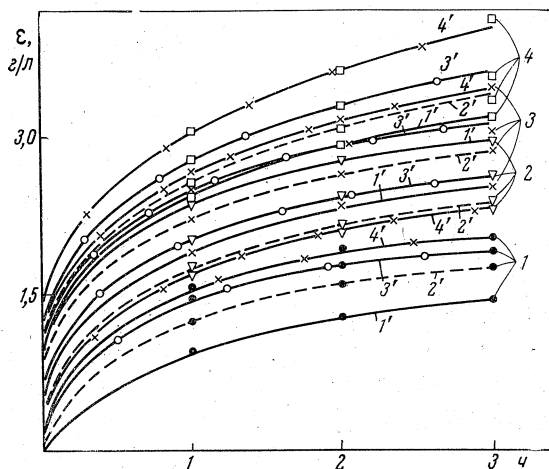


Рис. 6. Изменение степени извлечения меди в раствор в различных условиях  
 1 — 4 — как на рис. 4;  
 1' —  $n_p/n_e = 1,10$ ;  
 2' —  $n_p/n_e = 1,275$ ;  
 3' —  $n_p/n_e = 1,45$ ;  
 4' —  $n_p/n_e = 1,70$

духа и в атмосфере кислорода. Параллельно вели опыты без облучения, но в тех же условиях. Поглощенная доза, как и при облучении сухих порошков, составляла приблизительно 30 рад/ч.

На рис. 4—6 приведены кинетические кривые извлечения металла из галенита, сфалерита и борнита в сернокислый раствор с облучением и без него. Из приведенных данных следует, что если в присутствии только растворенного кислорода извлечение цинка из сфалерита повышается только на 2—3%, то под действием облучения оно возрастает на 5%. Извлечение из галенита и борнита под действием излучения также выше, чем при барботаже кислорода, но не столь значительно, всего на 1—1,5%.

Интенсификацию процесса растворения можно объяснить появлением двух новых основных возможностей ускорения межфазового перехода. Первая возможность появляется, как было показано ранее, в результате благоприятных изменений в кристаллической решетке минерала под воздействием излучения. Вторая — за счет возможного изменения состава раствора, появления в нем радикально-активных групп, ион-радикалов с более высокой химической активностью нежели ионы растворителя. Вероятность появления ион-радикалов в растворе серной кислоты под действием электронного облучения можно оценить по литературным данным. Серная кислота в отличие от азотной и хлорной относительно устойчива к действию излучения. В разбавленных растворах образуются надсерные кислоты [9], причем обнаружены как  $\text{H}_2\text{SO}_5$ , так и  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . В коллоидных растворах сульфид-ион окисляется до сульфата. Концентрированная серная кислота, как и средней концентрации, довольно устойчива к воздействию облучения. Образование  $\text{SO}_2$  наблюдалось только в 60%-ной серной кислоте [10] и то только в отсутствие кислорода. В присутствии кислорода  $\text{SO}_2$  начинает появляться при 90%-ной концентрации. Таким образом, можно сделать заключение, что в наших опытах влияние продуктов разложения серной кислоты будет сказываться на процессе растворения весьма незначительно и им можно пренебречь.

В итоге, в условиях опробованного нами режима, облучение прежде всего изменяет свойства кристаллической решетки минерала. Те временные структурные образования, которые возникают в объеме и на поверхности минерала при контакте с жидкой фазой, сразу же вступают во взаимодействие с ней. Таким образом, непосредственно реализуется эффект взаимодействия  $\beta$ -излучения с решеткой минерала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматиздат (1960).
2. I. S. Anderson, R. Richards.— J. Chem. Soc., 537 (1946).
3. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., Госхимиздат (1962).
4. С. А. Семенович.— Докл. АН СССР, 158, 2 (1964).
5. Н. Н. Сирота. Физика и физико-химический анализ, 1, 30 (1957).
6. Б. Ф. Ормент.— ЖФХ, 33, 7, 1455 (1959).
7. В. П. Жузе.— ЖТФ, 25, 12, 2079 (1955).
8. В. В. Свиридов. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. Минск, Техиздат (1964).
9. А. О. Аллен. Радиационная химия воды и водных растворов. М., Атомиздат (1963).
10. А. Т. Бугаенко и др. Химическое действие ионизирующих излучений. М., Атомиздат (1958).

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССАХ РАСТВОРЕНИЯ

Совместно с М. Д. ИВАНОВСКИМ и Л. В. КАРМАЗИНОЙ

В последние годы получено много экспериментальных данных об изменении свойств воды и растворов под влиянием магнитных и электрических полей, причем главную роль в развитии этих работ играют исследования прикладного характера.

Диапазон этих данных, особенно связанных с магнитной обработкой воды и растворов, необычайно широк: от аномалий физических свойств воды под действием указанной обработки до влияния солнечной деятельности на свойства воды.

Изменение указанных физических свойств воды в последнее время, как правило, связывают с изменением ее структуры. Все это в свою очередь существенно влияет на ряд физико-химических процессов (про-

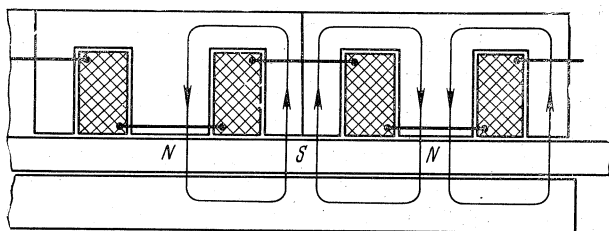


Рис. 1. Схема электромагнитной системы

цессы кристаллизации, осаждения, флотации и др.), что имеет большое практическое значение.

Изучению последних посвящено много зарубежных и отечественных исследований. В нашей стране эти исследования связаны с именами ученых В. В. Кондогури, Р. Л. Берлаги, Ф. К. Горского, Н. П. Лапотышкиной, В. И. Миненко, С. И. Ремпеля, М. Ф. Скалзубова и многих других, а также с большим коллективом ученых под руководством В. И. Классена.

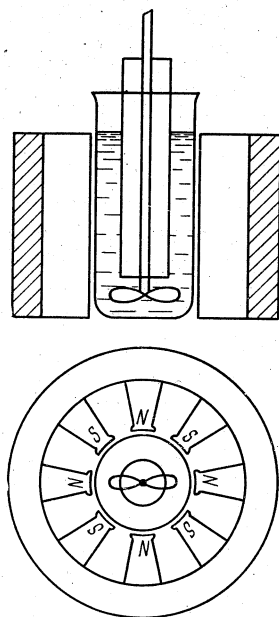
Однако, несмотря на практические успехи, теоретические трактовки результатов весьма противоречивы. Тем не менее статистическая достоверность и объективные закономерности многих эффектов все больше привлекают внимание теоретиков физики и физической химии.

В этой работе авторы ставили задачу изучить влияние магнитной обработки на процессы растворения, широко используемые в гидрометаллургии.

Исследования проводились как в однородных магнитных полях, источниками которых служили специально изготовленная электромагнитная система (кольца Гельмгольца) и баллистически однородные соленоиды, так и в аппаратах для магнитной обработки. Традиционные аппараты для магнитной обработки включают осевые электромагнитные системы с чередующейся полярностью и с одинаковой для каждого полюса напряженностью.

В исследованиях использовался специально сконструированный аппарат с линейной электромагнитной системой из 11 полюсов, предусматривающей шаговое изменение напряженности от первого до последнего полюса (рис. 1).

Рис. 2. Магнитная система для изучения влияния магнитного поля на процесс растворения



Максимальная рабочая напряженность аппарата достигала 1000 э. Так как эффект обработки связан с напряженностью сложной зависимостью периодического характера [1], то распределение напряженности вдоль трубки на возрастание или убывание с шагом 50, 100 или 200 э позволяло охватывать сравнительно широкий диапазон напряженности.

Технологическая сторона исследований состояла в изучении кислотного выщелачивания некоторых редкоземельных элементов.

Методически целевой и контрольный (без магнитной обработки растворителя) эксперименты выполнялись одновременно и в идентичных условиях. Растворение навесок производилось при перемешивании спаренными мешалками. Для полной идентичности опытов по обработке необходимо, чтобы они точно совпадали во времени. Кроме того, желательно было изучить влияние «безгистерезисной» магнитной обработки, т. е. магнитной обработки в момент растворения. Эти условия можно выполнить только в специально сконструированном аппарате, который и был спроектирован и изготовлен нами специально для повышения точности методики и повышения ее возможностей.

Магнитная система аппарата была принята радиальной, обратной, с кольцевым ярмом из магнитомягкой стали и с чередующейся полярностью магнитов (рис. 2). Напряженность поля на поверхности магнитов достигала 1000 э, убывая экспоненциально к центру по уравнению

$$H_x = H_0 \cdot e^{-C(R-r_x)},$$

где  $H_0$  — напряженность поля на поверхности полюсов;  $C$  — коэффициент неоднородности, зависящий от диаметра магнитной системы и числа полюсов;  $R$  — радиус окружности, на которой находятся поверхности полюсов;  $r_x$  — расстояние от точки  $x$  до центра.

Для предотвращения попадания жидкости в зону с пониженной напряженностью поля на вал мешалки оказалось целесообразным надевать пустой стеклянный баллончик (для повышения напряженности внутри баллончика можно вставлять железный стержень).

Вектор напряженности магнитного поля относительно вращающейся жидкости в указанном аппарате непрерывно вращается с частотой

$$\dot{\varphi} = v/s \text{ эц},$$

где  $v$  — линейная скорость жидкости у стенок стакана;  $s$  — шаг полюсов.

Условия магнитной обработки в данном аппарате, таким образом, соответствуют требованиям стандартных методик, позволяя к тому же варьировать скорость движения жидкости (число оборотов импеллера) и напряженность (диаметр стакана).

Контроль эффекта магнитной обработки осуществлялся с помощью химанализов по определению концентрации при изучении растворимости и с помощью спектрофотометрического метода для изучения структуры.

Для этой цели был использован автоматический спектрофотометр СФ-10, позволяющий регистрировать изменения коэффициента пропускания в диапазоне видимого света (400—750 мкм). Прежде чем приступить к описанию результатов исследований, целесообразно кратко рассмотреть связанные с ними современные теоретические представления.

Физика твердого тела в настоящее время изучена достаточно хорошо, тогда как теория жидкости находится на ранней стадии развития. Имеются молекулярная теория строения и физических свойств, а также рентгенографические данные о структуре простых жидкостей, состоящих из сферически симметричных бездипольных частиц с ненаправленными и ненаасыщающимися ван-дер-ваальсовскими силами взаимодействия. Однако к ним относятся, строго говоря, только сжиженные благородные газы. Вода является сложной жидкостью с дипольными молекулами, электрическим и магнитным взаимодействием между ними.

Дырочная теория жидкости, разработанная Я. И. Френкелем, получила дальнейшее развитие в работах Дж. Бернала [2], который установил, что структура жидкости имеет симметрию 5-го порядка. Такая структура получается математически при условии компактного, но абсолютно хаотического распределения точек и наличия между ними минимального расстояния (рис. 3). Минимальное расстояние между молекулами определяется мощными силами отталкивания, обратно-пропорциональными 13-й степени расстояния.

В связи с этим молекулы взаимодействуют почти как твердые сферы, которые не отталкиваются до тех пор, пока не столкнутся. Силы притяжения падают, приблизительно как 7-я степень расстояния, поэтому они наиболее существенны для соседних молекул. Потенциальная энергия жидкости [3] равна

$$E = N \left\{ \frac{3}{2} kT + \frac{2\pi}{V} \int_0^{\infty} \Phi(r) g(r) r^2 dr \right\},$$

где  $N$  — число молекул;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $V$  — объем жидкости;  $\Phi(r)$  — молекулярный потенциал Ленард — Джонса:  $\Phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right\}$ , где  $\varepsilon$  и  $a$  — постоянные, имеющие размерность энергии и длины соответственно;  $g(r)$  — функция распределения;  $r$  — межмолекулярное расстояние.

Вполне очевидно, что зависимость энергии от температуры и объема определяется здесь не только явно входящими коэффициентами, но и радиальной функцией распределения. Поэтому при прочих равных условиях ( $T = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ ) энергия и энтропия состояния жидкости изменяются при изменении функции распределения.

Влияние магнитного поля на воду связано с поляризацией атомных моментов, что должно приводить к изменению ориентировки диполей и деформации структуры, связанной с изменением радиального распределения.

Рентгеноскопические исследования влияния магнитной обработки на структуру воды, проведенные Б. М. Корякиным, подтверждают этот вывод, так как показали смещение максимума функции радиального распределения вправо. Все это говорит о том, что в результате магнитной обработки структура делается более однородной. В этом случае коэффициент пропускания должен уменьшаться.

В настоящей работе последний вывод был подвергнут экспериментальной проверке. Однородное магнитное поле ( $H = 60\text{э}$ ) накладывалось на кювету с бидистиллятом в момент снятия спектрограммы. Как видно на экспериментальном графике (рис. 4), коэффициент пропускания при наложении поля начинал резко снижаться, достигая равновесного мини-

Рис. 3. Радиальная функция распределения жидкости. Функция измеряет вероятность нахождения некой молекулы на любом данном расстоянии от любой произвольно выбранной молекулы [2]

1 — реальная функция распределения для расплавленного свинца;  
2 — полученная из модели, в которой расстояние между ближайшими молекулами почти постоянно

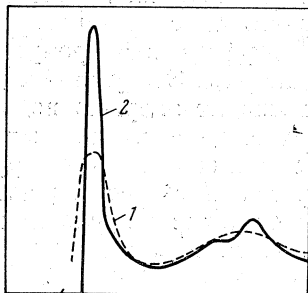
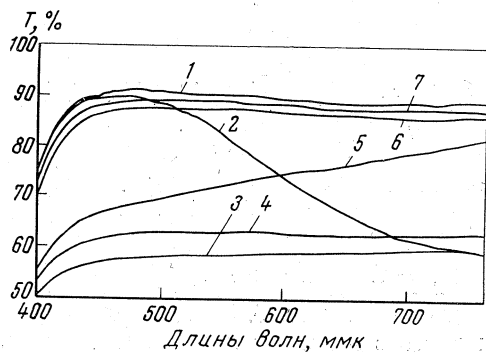


Рис. 4. Коэффициент пропускания в зависимости от наложения магнитного поля

1 — значение коэффициента пропускания без наложения магнитного поля;  
2 — понижение коэффициента пропускания с момента включения тока в катушках электромагнитной системы;  
3 — установившееся значение коэффициента пропускания при наличии магнитного поля;  
4—7 — постепенное уменьшение влияния магнитного поля на коэффициент пропускания в результате повышения температуры жидкости от 20 до 42° С



му. Время релаксации данного процесса составило 6 мин. К сожалению, поддерживать состояние с повышенным пропусканием длительное время не удавалось из-за несовершенства аппаратуры. Вписать в камеру спектрофотометра достаточно мощные электромагниты невозможно, поэтому для достижения необходимой напряженности режим работы электромагнитных колец Гельмгольца был фиксированным, причем предельно допустимый нагрев катушек (80—90° С) достигался за 20 мин. Все это приводило к нагреву воды в кювете, и в результате коэффициент пропускания постепенно увеличивался и при 46—50° С практически поднимался до исходного уровня.

Направление магнитного поля по отношению к лучу спектрофотометра (по ходу луча и против, а также перпендикулярно к лучу) практически не изменяло результатов.

Если предположить, что указанные изменения структуры, связанные с магнитной поляризацией, носят характер магнитострикции, при этом неизбежны флуктуации объема. Такое предположение легко проверить экспериментально. Это было сделано с помощью установки (рис. 5), весьма чувствительной к самым незначительным колебаниям объема, так как уровень фиксировался в микробюретке, размеры канала которой близки к капиллярным. Установка термостатировалась, так как реагировала на малейшие колебания температуры. Тем не менее в полях от 0 до 2000 э флуктуаций объема воды не обнаружено.

Магнитная обработка воды в специальном аппарате (см. выше) дала аналогичные, быстровосстанавливающиеся изменения, а обработка в импульсных полях с  $H = 50\,000$  э и  $t = 0,1$  сек вообще не дала регистрируемых изменений структуры, что, по-видимому, объясняется малым временем «жизни» поля, которое не перекрывает период релаксации.

При растворении в воде серной кислоты, используемой в процессах растворения окислов некоторых редкоземельных элементов, эффект снижения коэффициента пропускания уменьшался с повышением концентрации кислоты. Это уже объясняется тем, что энергия ионов электролита превосходит энергию водородных связей, структурирующих воду, и чем больше доля сольватных оболочек в объеме раствора, тем меньше проявляются собственные структурные свойства воды. В этом случае работу приходилось вести в аппарате для магнитной обработки, так как опыты в статических условиях не дали регистрируемых изменений структуры. Зависимость величины коэффициента пропускания  $T$  от напряжен-

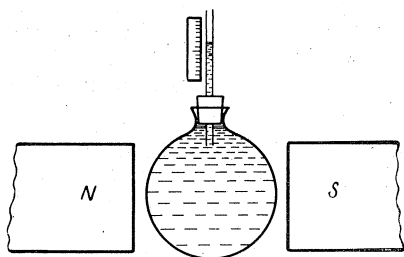


Рис. 5. Установка для определения флуктуации объема воды

ности поля  $H$  и времени (кратности) магнитной обработки в этом аппарате показана на рис. 6. Эти зависимости построены по результатам серийных опытов и имеют характер, близкий к экспоненциальному.

Зависимость  $T=f(H)$  по аналогии с другими эффектами при обработке в традиционных аппаратах ожидалась периодической, но при данных интервалах максимальной напряженности периодических отклонений не наблюдалось. Возможно, это произошло за счет шагового изменения напряженности в данном аппарате. В этом случае может быть предложен следующий гипотетический механизм обработки. При движении в аппарате вдоль полюсов магнитной системы ионы под действием сил Лоренца и своих магнитных моментов периодически меняют ориентацию в соответствии с относительной частотой (последняя зависит от шага полюсов и скорости движения раствора) и напряженностью поля. Частота вращения ионов определяется только напряженностью поля (крутящий момент) и структурно-гидродинамическими условиями.

Таким образом, резонансные условия можно подобрать только варьируя напряженность и шаг полюсов (или скорость движения). Само движение раствора, как известно, способствует разрушению водных структур и слоев дальней гидратации.

Однако термодинамическая вероятность разрушения оболочек ближней гидратации увеличивается тогда, когда магнитный момент иона направлен противоположно магнитному полю и общая энергия снижается. Такие моменты и должны быть периодичны изменениям  $H$ . Упорядоченное, встречное движение ионов под действием сил Лоренца создает условия для их столкновения, а уменьшение сольватных оболочек при этом способствует процессам ассоциации. Многие растворы солей (например, соли жесткости) при этом образуют нерастворимые, безводные ионные ассоциаты (без кристаллической воды), и процесс становится практически необратимым. Это объясняет успехи многолетней практики котловинок в магнитной обработке воды для борьбы с накипью. Для электролитов этот процесс безусловно обратим, но присутствие посторонних ионов обычно всегда усиливает эффект обработки. После определения оптимальных условий магнитной обработки растворителя проводились опыты по выщелачиванию редкоземельных окислов.

Было проведено 65 парных опытов и в подавляющем большинстве случаев концентрация металла в обработанном растворителе была на 1—3% выше, чем в контрольном. При повышении температуры выше 30°С этот эффект уменьшается, а выше 50°С он находится в пределах точности химического определения.

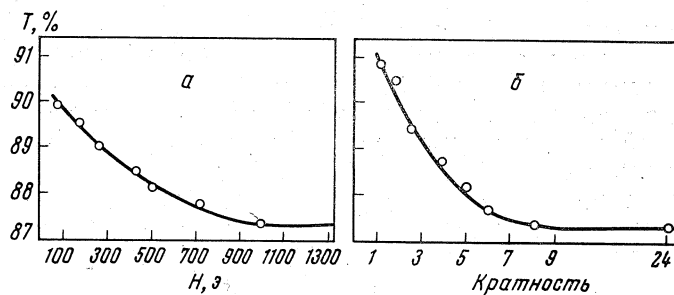


Рис. 6. Зависимость коэффициента пропускания от напряженности магнитного поля (а) и кратности магнитной обработки растворителя (б)

Рассмотренные выше результаты экспериментов и некоторые аспекты теории этих процессов показывают перспективность использования магнитной обработки растворов в процессах гидрометаллургии.

Безусловно, дальнейшее изучение и установление количественных взаимосвязей этого явления позволит применить его для оптимизации и управления процессами растворения, экстракции, хемосорбции и др.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Классен.—Сб. «Применение новых физических и физико-химических воздействий на пульпу при обогащении полезных ископаемых». М., изд-во «Наука», 5—15 (1967).
2. Д. Бернал.—Сб. «Квантовая микрофизика». М., изд-во «Наука», 117—127 (1967).
3. И. З. Фишер. Статическая теория жидкостей. М., (1961).

#### ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АНИОНИТОВ

Совместно с С. П. ЗАЙЦЕВОЙ и Т. Ф. БРОВКИНОЙ

Ввиду того, что кислород является необходимым агентом в процессах выщелачивания благородных металлов, для интенсификации которых в ряде случаев применяются дополнительная аэрация или накислороживание пульпы, представляет интерес изучение влияния его на сорбционные свойства анионитов в условиях цианистого процесса. Основным способом оценки сорбционных свойств смол, содержащих функциональные группы  $\text{SO}_3^-$  или  $\text{NR}_3^+$ , английские ученые Эверест и Уэллс [1] считают парциальную молярную энтропию  $S^0$  соответствующих ионов. Но этот порядок оценки применим лишь к ионам одинаковой валентности, и в данном случае, по признанию самих авторов, предпочтительнее сравнение энтропий гидратации. Нами в связи с этим для оценки состояния ионогенных групп при воздействии кислорода принято измерение теплот сма-

чивания, являющихся частным случаем более общего явления — теплот сорбции.

Исследования проводились на примере слабо-и сильноосновных анионитов. Перед проведением исследований смолы соответствующим образом подготавливались. Необходимость подготовки вызывается тем, что приготовление многих ионитов осуществляется в аппаратуре, недостаточно защищенной от коррозионного воздействия реакционной среды, в результате чего в зерна смолы попадают ионы металлов (преимущественно поливалентных), удаление которых требует длительного промывания ионита растворами кислот. Наряду с нерастворимой высокомолекулярной фракцией в смолах содержится некоторое количество исходных веществ, вошедших в реакцию смолообразования, или продуктов реакции, имеющих сравнительно низкий молекулярный вес.

Кроме того, смолы содержат продукты распада высокомолекулярных фракций, образующиеся в результате частичной деструкции при введении ионогенных групп. Исходя из этого, перед применением иониты отмывались как от многозарядных ионов, так и от растворимых низкомолекулярных компонентов. Отмывку сорбента производили динамическим методом в адсорбционных колонках при минимальной скорости движения промывного раствора. Набухающие иониты перед заполнением колонны увлажняли, отсеивали через контрольные сита нужную фракцию набухших зерен, заливали ее водой и переносили в заранее подготовленную колонку, что дало возможность избежать образования воздушных пузырей между зернами. Промывание зерен ионита производили раствором соляной кислоты до полного удаления ионов железа, а затем водой до нейтральной реакции. При применении анионита в форме основания колонну промывали 2%-ным раствором щелочи до тех пор, пока щелочность фильтрата не становилась равной щелочности раствора, применяемого для промывания колонны. При применении анионита в солевой форме колонну, заполненную анионитом, промывали 2—3%-ным раствором соответствующей кислоты до выравнивания кислотности фильтрата и исходного раствора. После окончания обработки ионита щелочным или кислым раствором производили промывание колонны дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Во время подготовки ионогенных групп скорость фильтрации растворов составляла 5—6 л/ч. Исследования проводились с равными объемами анионитов в набухом состоянии. Отбор проб осуществлялся при помощи точно отградуированного сосуда при постоянном встряхивании для уплотнения слоя.

Отбор проб считался законченным, когда при отсутствии усадки половина зерна смолы выступала над меткой сосуда.

Теплоты адсорбции измеряются в различных по конструкции и методам расчета приборах. Наиболее применимым в данном случае является адиабатический калориметр, позволяющий проследить и рассчитать выделение тепла в течении нескольких часов [2]. С целью уменьшения теплотер, обусловленных наличием нескольких отверстий для мешалки, термометра и давилки, была разработана новая конструкция адиабатического калориметра, предусматривающая одно отверстие, куда входит корзинка, давилка и термометр по принципу цилиндр в цилиндре. Корзинка одновременно служит и мешалкой. Такая конструкция позволила увеличить объем ампулы и уменьшить количество воды в малом стакане калориметра, что, естественно, привело к повышению чувствительности прибора за счет роста величины подъема столбика ртути в термометре Бекмана.

Подготовка прибора к работе заключается в компарировке термометров Бекмана и определении константы прибора.

Компарировка термометров сводится к настройке их на определенную температуру. Цена деления шкалы термометра 0,01°. С помощью лупы

можно разделить расстояние между рисками еще на 10 делений и, таким образом, получить точность  $0,001^\circ$ . Термостометры помещаются в калориметр, где поддерживается температура около  $20^\circ\text{C}$ . Путем перегонки из нижнего резервуара в верхний устанавливают конец столбика на делении  $1,000^\circ$  в обоих термостометрах. Разница в показаниях термостометров не должна превышать  $0,03\text{--}0,05^\circ$  при помещении их в калориметр.

Подогревателъ изготавливают из стекла в виде тонкой изогнутой трубочки, которую помещают во внутренний стакан. Внутри трубки помещают никелиновую проволоку из расчета, чтобы ее сопротивление не превышало 10 ом. Концы выводят на плато и подключают к схеме. Оголенную проволоку помещать в воду нельзя, так как точность определения снижается из-за электропроводности жидкости и электрохимических процессов.

Значение константы калориметра  $K_M$  вычисляют по формуле

$$K_M = \frac{191131 \cdot Rg^2}{\tau \Delta t} \text{ кал/град},$$

где  $R$  — сопротивление подогревателя, ом,  $g$  — вес выделившегося на катоде серебра, г;  $\tau$  — время пропускания тока; сек.;  $\Delta t$  — разница показаний внутреннего термостометра Бекмана до и после опыта, град.

В результате измерений средняя величина константы металлических частей калориметра определена в  $27,7 \text{ кал/град}$ .

Расчет количеств выделившегося тепла  $q_k$  при смачивании высокопористых веществ производят по формуле

$$q_k = \frac{K_M \Delta t}{p} \text{ кал/г},$$

где  $K_M$  — константа прибора, кал/град;  $p$  — навеска сухого вещества, г.

Калориметры адиабатического типа имеют ряд преимуществ перед другими (изотермическими), так как измерение теплоты, выделяющейся при адсорбции, можно проводить стадияльно в течение длительного времени. Главным преимуществом такого типа приборов является легкость расчета, объясняемая отсутствием в вычислениях поправок на радиацию.

В калориметре точно определяется и наносится на калориграмму выделяющаяся теплота. Это позволяет установить характер процесса и определить, к какой градации относится гидратация поверхностных гидрофильных групп.

Необходимо отметить, что, употребляя термин «адиабатический калориметр», нужно иметь в виду главным образом способ работы прибора, т. е. постоянство температуры по термостометру Бекмана в начальном и конечном периодах и отсутствие тепловой радиации в главном периоде. Такие калориметры правильнее назвать установками с эквивалентным теплообменом, так как в них не соблюдаются истинно адиабатические условия, т. е. нет равенства нулю теплообмена между внутренним калориметрическим стаканом и жидкостной оболочкой. Учет этого теплообмена необходим ввиду того, что в калориметре имеются постоянные передатчики тепла: мешалка, корзинка, давилка и термостометр (в случае, когда температура окружающей среды не равна температуре опыта). Поэтому жидкостную оболочку калориметра держат при более высокой температуре, когда температура окружающего воздуха ниже, чем температура опыта. При равенстве температур жидкостной оболочки и внутреннего стакана начальный период опыта имеет положительный или отрицательный ход в зависимости от окружающей среды, так как выступающие части соответственно поглощают или теряют определенное количество тепла. Основной трудностью при постановке опыта является

строгое поддержание постоянного теплообмена между внутренним стаканом и жидкостной оболочкой, что легко контролируется ходом внешнего термометра Бекмана при соответствующих навыках.

Точность калориметрических измерений зависит от разницы в показаниях термометра. При нормальном калориметрическом опыте ошибка в начальном и конечном периодах исключается регулировкой температуры по термометру жидкостной оболочки.

Поэтому анализ величины ошибки опыта учитывает только ошибку отсчета по шкале термометра, принятую  $0,002^\circ$ . Расчет ведется по основной калориметрической формуле. Относительная ошибка опыта

$$\frac{\Delta q_k}{q_k} = \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} + \frac{\Delta p}{p}$$

Учитывая, что взвешивание навески в ампуле производится с точностью до  $0,002$  г, вторым членом правой части уравнения можно пренебречь, тогда

$$\frac{\Delta q_k}{q_k} = \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t}$$

Разница показаний термометра Бекмана в пределах от  $0,05$  до  $0,5^\circ$  дает величину ошибки опыта следующего порядка: а)  $0,04$ , или  $4\%$ ; б)  $0,004$ , или  $0,4\%$ .

При величине теплового эффекта  $20,0$  кал/г ошибка опыта находится в пределах  $0,8$ — $0,08$  кал/г.

При определении теплот смачивания анионитов, подготовленных методом вакуумной сушки, измерялись 3—4 ампулы каждого образца и полученные данные усреднялись. Разброс величин теплот смачивания находится в пределах ошибки опыта, рассчитанной из их значений для каждой ампулы.

Результаты измерения теплот смачивания ряда анионообменных смол после нахождения их на открытом воздухе при температуре  $95$ — $100^\circ$  С показали, что нагревание в присутствии кислорода воздуха оказывает разрушительное действие на ионогенные группы многих смол и наиболее сильное на смолы АВ-27, АН-18, АН-2Фг, теплоты смачивания которых после трехкратной сушки на воздухе при температуре  $95$ — $100^\circ$  С уменьшаются в  $10$ — $15$  раз.

Теплота смачивания смолы АВ-17-6 в тех же условиях уменьшается в 3 раза. Наиболее стойкими оказались смолы АВ-18, АМП и ЭДЭ-10п, теплоты смачивания которых снижаются незначительно (табл. 1).

Для изучения влияния температурного фактора параллельно измерялись теплоты смачивания смол, подвергнутых нагреванию при той же температуре и длительности под вакуумом ( $10^{-2}$  мм рт. ст.).

Нагреванию подвергались смолы, характеризующиеся наиболее сильными изменениями теплот смачивания. Однако, как следует из данных табл. 2, нагревание анионитов АВ-17, АВ-27, АН-18, АН-2Фг при  $95$ — $100^\circ$  С в течение  $70$  ч в отсутствие кислорода не изменяет величин теплот смачивания.

Снижение величины теплоты смачивания у остальных смол находится в пределах  $5$ — $8\%$  от теплоты смачивания до нагревания. Поэтому, если учесть, что ошибка опыта составляет величину  $4\%$ , то вакуумная сушка при  $95$ — $100^\circ$  С, увеличивая ошибку на  $1$ — $2\%$ , не влияет на способность ионогенных групп к адсорбции.

Приведенные результаты послужили основанием для изучения влияния кислорода на емкость анионо-обменных смол в условиях сорбции

ТАБЛИЦА 1

Влияние кислорода воздуха на теплоты смачивания смол

Смола	Теплота смачивания, кал/г			
	Cl-форма	Cl-форма после сушки на воздухе при 95—100° С	ОН-форма	ОН-форма после 3—4-кратной сушки на воздухе при 95—100° С
AB-18	13,5	19,4	13,4	12,1
AB-17-6	27,6	16,3	27,0	8,4
AB-27	16,7	20,7	14,8	4,5
АН-18	16,8	12,1	7,2	1,4
АН-23	30,3	34,8	21,1	14,5
АН-1	7,6	10,6	7,0	2,2
АН-2Фг	13,9	12,0	4,0	0,8
АН-2Ф	17,2	19,7	19,7	8,4
ЭДЭ-10п	20,3	23,6	23,0	13,4
АМП	23,4	27,1	23,2	20,7

цианистых комплексов. Исследования проводились на примере сильно-основных анионитов АВ-17 и АМП крупностью —1,0 + 0,5 мм. Воздействие кислорода осуществлялось перемешиванием смолы с водой, насыщенной кислородом до 37—38 мг/л. Время перемешивания составляло 10 и 37 ч. Обменная емкость определялась в динамических условиях при полном замещении ионов твердой фазы анионита ионами меди и  $\text{CN}_{\text{общ}}^-$ .

ТАБЛИЦА 2

Теплоты смачивания анионитов до и после нагревания

Смола	Теплота смачивания, кал/г	
	до нагревания	после нагревания
AB-17	27,6	27,5
AB-27	16,7	16,7
АН-18	16,8	16,4
АН-2Фг	18,9	19,0

Содержание меди в исходном растворе составляло 100—102 мг/л, содержание  $\text{CN}_{\text{общ}}^-$  — 160—165 мг/л, объем смолы в колонне 1 мл, скорость фильтрации 1,7—2 мл/мин. В результате исследований выяснилось, что предварительное воздействие кислорода в течение 10 ч не вызывает сколько-нибудь заметного изменения емкости как смолы АМП, так и смолы АВ-17. При более длительном воздействии кислорода (в течение 37 ч) проявляется различное отношение изучаемых смол к окислительному действию кислорода: емкость насыщения АВ-17 по ионам меди снижается на 25%, в то время как емкость смолы АМП остается почти без изменения.

Аналогично и по ионам циана: не заметно какого-либо снижения емкости смолы АМП по  $\text{CN}$ -ионам при воздействии кислорода в течение 37 ч, в то время как подобное воздействие на смолу АВ-17 приводит к снижению емкости и по  $\text{CN}$ -ионам на 30%. Учитывая неизбежность работы смол в различных средах (сорбция — щелочная среда, десорб-

ция — кислая); нами изучалось действие кислорода на емкость анионита АВ-17 при различных значениях рН раствора. С этой целью набухший анионит встряхивался на вибрационном аппарате в течение 10 и 37 ч в водной среде, насыщенной кислородом до 38 мг/л при рН-1,9 и 11,3. Щелочная среда создавалась введением едкого натра, кислая — соляной кислоты.

Как показали результаты исследований, изменение рН раствора в указанных пределах не оказывает заметного влияния на действие кислорода на смолу в течение 10 и 37 ч. Емкость смолы АВ-17, обработанной кислородом в растворах с различными значениями рН, как по ионам меди, так и по ионам циана, изменяется лишь незначительно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Everest, R. A. Wells. Congr. internat. préparation des minerales. Saint-Etienne, 143—157 (1963).
2. В. И. Солнышкин. — Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, 6, 117 (1960).

1926 г.

Аскольдская золотая руда и опыты цианирования ее.— Труды Дальневосточного гос. ун-та, серия 12, № 1.

1927 г.

Иод и клеющие вещества из морской капусты.— Производительные силы Дальнего Востока, вып. 6. Промышленность. Хабаровск—Владивосток, изд-во «Книжное дело», 121—125 (совместно с Б. П. Пентеговым и Р. Н. Нянковской).

Поваренная соль из морской воды в условиях Приморья.— Производительные силы Дальнего Востока, вып. 6. Промышленность. Хабаровск—Владивосток, изд-во «Книжное дело», 179—187 (совместно с Б. П. Пентеговым).

О некоторых случаях амальгамации золотых руд.— Производительные силы Дальнего Востока, вып. 6. Промышленность. Хабаровск—Владивосток, изд-во «Книжное дело», 165—177.

Система золото — ртуть.— Протоколы заседаний отделения химии РФХО, 33. Под ред. В. Е. Тищенко. Л., 88—89.

Система золото — ртуть.— ЖРФХО, часть 59, 88—89.

О месторождении мышьякового колчедана в Сучанском районе (Владивостокский округ).— Мин. сырье, № 2, 149—150.

Первая Конференция по изучению производительных сил Дальнего Востока и ее работы по изучению минерального сырья.— Мин. сырье, № 2, 151—152.

О некоторых случаях амальгамации и обогащения золотых руд (Автореферат).— Мин. сырье, № 3, 238—240.

Золоторудник на о. Аскольд.— Минеральное сырье и его переработка, № 7—8, 493—497.

1928 г.

Амальгамы золота (докл. на Объединенном заседании институтов платинового и физико-химического анализа, 6 февраля 1928 г.).— Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 4, вып. 1, 336—337.

Состав мышьяковой руды из Сучанского района.— Мин. сырье, № 11—12, 798—799 (совместно с Б. П. Пентеговым).

Система золото — ртуть (Автореферат).— Труды V Менделеевского съезда по чистой и прикладной химии, посвященного столетию со дня рождения А. М. Бутлерова. Казань, 27—28.

1929 г.

Система золото — ртуть.— Труды Дальневосточного гос. ун-та, серия 7, № 13, 18.

Золото. Металлургия.— Техн. энциклопедия, 8, стб. 545—563.

Система золото — ртуть.— ЖРФХО, часть хим., 61, вып. 4, 521—534.

К вопросу о влаге в ископаемых углях.— ЖПХ, 2, № 5, 569—577.

Извлечение золота из руд на принсках Марининской тайги.— Мин. сырье, № 10, 1235—1253.

Состав и структура амальгам золота (система золото — ртуть).— Труды V Менделеевского съезда (Автореферат).— Мин. сырье, № 2, 228—229.

Реф.: О роли кислорода в процессе осаждения золота и серебра из цианистых растворов. (По работам Н. А. Уайта и др.).— Мин. сырье, № 2, 229—230.

Реф.: Достижение техники цианирования золотых и серебряных руд за последние годы.— Мин. сырье, № 2, 231—232.

Реф.: Новые методы и исследовательские работы в металлургии золота и серебра.— Мин. сырье, № 7, 870—872.

Реф.: Извлечение платины хлоринацией.— Мин. сырье, № 11—12, 1615—1617.

1930 г.

Лигатура.— Техн. энциклопедия, 12, стб. 81—83.

Исследование состава и структуры амальгам золота в связи с вопросом о процессе амальгамации золотых руд.— Сборник научных трудов Моск. горной академии, вып. 3, 115—132.

Реф.: Платиновая промышленность в Трансваале.— Цветн. металлы, № 7, 1102—1103.

Реф.: Стоимость унции золота (по докладу, представленному «Цветметзолото», горн. инж. П. Е. Барбур, Нью-Йорк).— Цветн. металлы, № 8—9, 1265—1272.

Реф.: Гидрометаллургия и флотация медных руд на заводе в Кеннекотт, Аляска.— Цветн. металлы, № 2, 1755—1762.

1931 г.

Гидрометаллургические методы обработки медистых песчаников Урала. (Из работ Metallургического отдела Гинцветмета). М.—Л., ГНТИ (совместно с В. В. Сусловой и М. Д. Тяпкиной).

Золото. Metallургия.— Техн. энциклопедия, доп. тираж, 8, стб. 545—563.

Метод количественного определения золота солянокислым гидразином и применение его к анализу сплавов.— Цветн. металлы, № 1, 35—40 (совместно с М. А. Кожуховой); Химия тверд. топл., № 1, 35—40.

Извлечение золота и серебра из графитистых и неграфитистых сортов.— Цветн. металлы, № 9, 1156—1179 (совместно с Н. Л. Журловым).

1932 г.

Обработка золотых руд. Руководство-справочник для производителей и студентов. М.—Л., Цветметиздат.

Гидрометаллургия ртутных руд и концентратов (Никитовское месторождение). (Из работ Секции гидрометаллургии Гинцветмета). М.—Л., Цветметиздат (совместно с Ц. Э. Фишковой).

Платина. Metallургия.— Техн. энциклопедия, 16, стб. 610—626.

Metallургия золота и гидрометаллургия серебра.— Цветные металлы, т. 1, вып. 1. Обогащение — metallургия. М.—Л., Цветметиздат, 221—279.

Реф.: Э. М. Гамильтон. Руководство по цианированию золотых и серебряных руд. Перев. под ред. и с доп. И. Н. Плаксина. М.—Л., Цветметиздат; Предисловие редактора.

1933 г.

Серебро.— Техн. энциклопедия, 20, стб. 533—545.

Методика амальгамационной пробы на платину.— Изв. Ин-та плат., вып. 11, 141—157 (совместно с С. М. Штамовой).

Задачи подготовки инженерных кадров в цветной и золото-платиновой промышленности.— Цветн. металлы, № 6, 102—111.

Проблемы технической реконструкции золото-платиновой промышленности во второй пятилетке (Доклад на Конференции Госплана по II пятилетке цветной и золото-платиновой промышленности, июнь 1932 г.) — Сов. золотопром., № 6—7, 8—16.

Теория процесса амальгамации.— Сов. золотопром., № 9—10, 20—25.

Проблема комплексной обработки шлихов с извлечением из них золота, редких элементов и олова (Доклад на Конференции по олову, февраль 1932 г.).— Ред. металлы, № 4, 6—8.

Подготовка инженерных кадров по цветным металлам.— За пром. кадры, № 5—6, 51—54.

1934 г.

Рафинирование.— Техн. энциклопедия, 19, стб. 205—212.

Ртуть в metallургии.— Техн. энциклопедия, 19, стб. 810—815.

Флюсы в metallургии цветных металлов.— Техн. энциклопедия, 25, стб. 47—48.

Хлоринация.— Техн. энциклопедия, 25, стб. 534—536.

Цианирование.— Техн. энциклопедия, 25, стб. 717—719.

Цианистый процесс.— Техн. энциклопедия, 25, стб. 724—730.

Шлам.— Техн. энциклопедия, 26, стб. 205—208.

Методика амальгамационной пробы на платину.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота. Обогащение и metallургия золота и платины. М.—Л.—Свердловск, Metallургиздат, 95—111 (совместно с С. М. Штамовой).

Скорость растворения золота в цианистых растворах.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота. Обогащение и metallургия золота и платины. М.—Л.—Свердловск, Metallургиздат, 112—125 (совместно с С. В. Шibaевым).

Исследование шламов (эфелей) рудника Северо-Восточного Казахстана.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота. Обогащение и metallургия золота и платины. М.—Л.—Свердловск, Metallургиздат (совместно с С. К. Шабариным).

Учебные планы и программы специального цикла втузов цветной metallургии, вып. 1. Под ред. И. Н. Плаксина. Специальности: Metallургия тяжелых метал-

лов. Металлургия легких металлов. Металлургия благородных металлов. М.—Л., ОНТИ, Госхимтехиздат, 91—97.

Программа курса пробирного искусства для специальности «Металлургия тяжелых металлов».

Объяснительная записка к учебному плану специальности «Металлургия благородных металлов», 204—205;

Программа курса пробирного искусства для специальности «Металлургия благородных металлов», 230—235.

Программа курса металлургии золота и других благородных металлов для специальности «Металлургия благородных металлов», ч. I, 236—250;

Программа производственной практики для специальности «Металлургия благородных металлов», 265—270 (совместно с М. Д. Ивановским).

Кварцевая руда Первомайского рудника комбината «Степняк» (К вопросу об обработке бедных золотых руд.— Сов. золотопром., № 3—4, 34—39 (совместно с Н. А. Суворовской)).

Скорость растворения сплавов золота, серебра и меди в цианистых растворах в зависимости от диаграммы состояния (системы золото—медь, серебро—медь и золото—серебро).— Сов. золотопром., № 3—4, 40—41 (совместно с С. В. Шибаевым).

Потери благородных металлов. Летучесть золота в сплавах при высоких температурах в атмосфере различных газов.— Сов. золотопром., № 6—7, 38—43 (совместно с М. А. Кожуховой).

Форма частиц золота в рудах и влияние ее на процессы извлечения.— Сов. золотопром., № 8, 41—43 (совместно с С. К. Шабариним).

Ред.: Сборник научных трудов Московского института цветных металлов и золота. Обогащение и металлургия золота и платины. М.—Л.—Свердловск, Металлургиздат (совместно с С. М. Ясюкевичем).

Ред.: Учебные планы и программы специального цикла вузов цветной металлургии, вып. I. Специальности: Металлургия тяжелых металлов. Металлургия легких металлов. Металлургия благородных металлов. М.—Л., ОНТИ, Госхимтехиздат.

Ред.: Учебные планы и программы специального цикла вузов цветной металлургии, вып. 2. Специальности: Обработка цветных металлов и сплавов давлением. Производство и литье сплавов цветных металлов. М.—Л., ОНТИ, Госхимтехиздат.

#### 1935 г.

Металлургия золота, серебра и платины, ч. I. Физико-химические основы. М.—Л., ОНТИ.

Скорость растворения сплавов Au, Ag и Cu в цианистых растворах в зависимости от диаграммы состояния системы Au—Cu и Ag—Cu и Au—Ag.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 4. М.—Л., ОНТИ, 5—28 (совместно с С. В. Шибаевым).

Влияние флотореагентов на процессы цианирования и амальгамации.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 4. М.—Л., 44—54 (совместно с С. К. Шабариним).

Извлечение золота из мышьяковистых руд Северо-Западного Казахстана. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 4. М.—Л., ОНТИ, 89—103 (совместно с М. М. Романовым).

Лабораторные исследования по применению мягких шлюзов в совокупности с другими методами к извлечению золота.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 4. М.—Л., ОНТИ, 123—143 (совместно с И. Г. Наслузовым).

Итоги и задачи научно-исследовательских работ по золоту и платине в СССР.— Сов. золотопром., № 1, 33—37.

Утомляемость цианистых растворов (в золотопромышленности).— Сов. золотопром., 3-4, 52—59 (совместно с Н. А. Суворовской).

Исследование золотых руд жил Ретивой и Александровской.— Сов. золотопром., № 6, 44—51 (совместно с С. В. Шибаевым).

Форма и состав золотинок, находящихся в сульфидных рудах.— Сов. золотопром., № 10, 38—40 (совместно с И. Г. Наслузовым).

Ред.: Металлургия золота и платины. Сборник научных трудов Московского института цветных металлов и золота, № 4. М.—Л., ОНТИ.

#### 1936 г.

Современное состояние обработки золотых руд и перспективы ее развития. М., ОНТИ, 64.

Амальгамация.— Техн. энциклопедия, доп. том, стб. 62—65.

Гидрометаллургия.— Техн. энциклопедия, доп. том, стб. 299—308.

Флотация золота.— Техн. энциклопедия, доп. том, стб. 841—851.

Скорость растворения золота в цианистых растворах различного состава.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. I. М., ОНТИ, 3—19 (совместно с Н. А. Суворовской).

Растворимость цианистой меди в растворах цианистого натрия и калия.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 1. М., ОНТИ, 30—45 (совместно с Ц. Э. Фишковой).

Утомляемость цианистых растворов.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 1. М., ОНТИ, 46—62 (совместно с Н. А. Суворовской).

Взаимодействие соединений тяжелых металлов с цианистыми растворами при извлечении золота.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 1. М., ОНТИ, 63—121 (совместно с Ц. Э. Фишковой).

Скорость растворения сплавов золота, серебра и меди в цианистых растворах в зависимости от диаграммы состояния систем: золото — медь, серебро — медь, золото — серебро.— Изв. СФХА, 9, 159—182 (совместно с С. В. Шибяевым).

О гидратной воде некоторых комплексных солей и серноникелевой соли.— Изв. СФХА, 9, 271—278.

Физико-химические основы процесса амальгамации.— Изв. Сект. плат., № 13, 95—111 (совместно с М. А. Кожуховой).

Гигроскопичность цианистых шламов (преципитатов).— Сов. золотопром., № 1, 44—50 (совместно с В. А. Пуховой).

Научные работы по золоту — на службу стахановскому движению.— Сов. золотопром., № 5, 10—13.

Скорость растворения золота при цианировании золотых руд и влиянии на нее контакта с поверхностями минералов и металлов.— Сов. золотопром., № 7, 41—47 (совместно с В. В. Сусловой).

Возможные причины недоизвлечения золота из Балеиских руд.— Сов. золотопром., № 9, 39—41.

Извлечение золота и платины из шлихов.— Сов. золотопром., № 11, 47—51 (совместно с В. В. Сусловой).

Ред.: Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 1, М., ОНТИ.

#### 1937 г.

Взаимодействие сплавов и самородного золота с ртутью и цианистыми растворами (К теории амальгамации и цианирования). М.— Л., ОНТИ.

Амальгамация.— Техн. энциклопедия. Изд. 2, испр. и доп., 1, стб. 639—641.

Благородные металлы.— Техн. энциклопедия. Изд. 2, испр. и доп., 2, стб. 830—836.

Изменение краевого угла смачивания ртутью в системе золото — серебро в зависимости от состава твердой и жидкой фазы.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 2. М., Трансжелдориздат, 3—15 (совместно с М. А. Кожуховой).

Извлечение золота и серебра из лежалых хвостов Риддерской обогатительной фабрики.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 2. М., Трансжелдориздат, 37—58 (совместно с В. В. Сусловой).

Извлечение золота и серебра из медистых эфелей (шламов) Тубинского рудника.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 2. М., Трансжелдориздат, 16—36 (совместно с В. В. Сусловой).

Изучение применения различных методов определения свободного цианида и свободной щелочи в рабочих цианистых растворах.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 2. М., Трансжелдориздат, 59—113 (совместно с Н. Ф. Антоновой).

Регенерация цианистых растворов.— Сборник науч.-исслед. работ по металлургии золота, вып. 2. М., Трансжелдориздат (совместно с М. А. Кожуховой).

Научно-исследовательские работы по металлургии золота и обогащению золотых руд в 1936 г.— Сов. золотопром., № 1, 37—40.

Интенсификация извлечения золота цианированием под давлением.— Сов. золотопром., № 2, 69—76 (совместно с А. П. Зефиловым).

Применение свинцовых солей при цианировании Балеиских руд.— Сов. золотопром., № 3, 42—44 (совместно с Н. А. Суворовской).

Применение цианплав при извлечении золота.— Сов. золотопром., № 8, 50—54 (совместно с Н. Ф. Антоновой).

Достижения советской науки в области металлургии золота за 20 лет.— Сов. золотопром., № 9, 32—36.

Успехи советской химии в металлургии золота и других благородных металлов за 20 лет.— ЖПХ, 10, вып. 10—11, 1775—1783.

#### 1938 г.

Система золото — ртуть.— Изв. СФХА, 10, 129—159.

Скорость растворения золота в цианистых растворах в зависимости от состава жидкой фазы: влияние комплексных синеродистых солей цинка, меди и железа, едкого натрия и извести.— Изв. СФХА, 10, 187—209 (совместно с Н. А. Суворовской).

Растворимость цианистой меди в растворах цианистого натрия и калия. Изв. СФХА, 10, 229—244 (совместно с Ц. Э. Фишковой).

Изменение косинуса краевого угла и времени смачивания при электроамальгамации золота.— Изв. Сект. плат., вып. 15, 101—111 (совместно с М. А. Кожуховой).

Изучение летучести серебра в зависимости от влияния газовой атмосферы, температуры и лигатуры, входящей в бинарные сплавы серебра.— ЖПХ, 11, вып. 12, 1556—1563 (совместно с А. Ю. Брехстед).

Пути повышения извлечения золота при обработке руд Балея.— Зол. пром., № 3, 28—36.

Флотация золота.— Зол. пром., № 10, 6—11.

К вопросу о колориметрических методах определения золота.— Завод. лабор., 7, № 10, 1202—1203 (совместно с Н. А. Суворовской).

#### 1939 г.

Металлургия золота, серебра и платины, ч. 2. Процессы, аппараты и схемы обработки руд. М.—Л., Госметаллургиздат.

Аналитический контроль в золото-платиновой промышленности.— Труды Всес. конф. по аналитической химии, т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 357—376.

К десятилетию кафедры и лаборатории металлургии тяжелых металлов Московского института цветных металлов и золота.— Юбилейный сборник науч. трудов Кафедры и Лаборатории тяжелых металлов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 7. М.—Л., ОНТИ, 10—17.

Задачи интенсификации гидрометаллургических процессов на золотоизвлекательных фабриках (Тезисы доклада).— Научно-техническая конференция по обогащению руд цветных и благородных металлов. Свердловск, 8—9.

О нормах потерь благородных металлов при изготовлении изделий.— ЖПХ, 12, вып. 6, 844—846 (совместно с Е. А. Маренковым).

Влияние озона на извлечение золота цианированием.— ЖПХ, 12, вып. 11, 1630—1636 (совместно с А. И. Синельниковой).

Регенерация цианистых растворов.— Зол. пром., № 1, 24—27.

Аппаратура для регенерации цианистых растворов.— Зол. пром., № 2, 31—35.

Накислороживание цианистых растворов.— Зол. пром., № 3, 33—35 (совместно с А. И. Синельниковой).

#### 1940 г.

Методы повышения извлечения благородных металлов при обогащении и характеристика золота в хвостах обогатительных фабрик. М., Гостехиздат (Материалы для участн. Всес. совещ. по обогащению полезн. ископ. Москва, 1940 г.).

Интенсификация процессов извлечения золота. М., Гостехиздат (Материалы для участн. Всес. совещ. по обогащению полезн. ископ. Москва, 1940 г.).

Научная и учебно-методическая работа кафедр Московского института цветных металлов и золота за десять лет.— Юбилейный сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 9. М.—Л., Metallurgizdat, 28—43.

Минераграфическое изучение золота в Риддерских полиметаллических рудах и задачи его извлечения.— Юбилейный сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 9. М.—Л., 353—371 (совместно с И. С. Волынским и Л. И. Цукерман).

Влияние концентрации кислорода в цианистом растворе на скорость растворения золота, 389—408 (совместно с А. И. Синельниковой).

Взаимодействие сурьмяных и мышьяковых минералов с цианистыми растворами при извлечении золота, 409—425 (совместно с М. Д. Ивановским).

Задачи интенсификации гидрометаллургических процессов на золотоизвлекательных фабриках.— Теория и практика обогащения руд цветных и благородных металлов (По материалам Всес. научн.-техн. конф. по обогащению руд цветных и благородных металлов, созванной правлением Научного инж.-техн. об-ва металлургов Востока и Домом техники Уральского индустр. ин-та им. С. М. Кирова в Свердловске). Под общ. ред. Б. Н. Лебедева. Свердловск.— М., Metallurgizdat, 136—148.

Система платина — руть.— Докл. АН СССР, 27, № 5, 460—463 (совместно с Н. А. Суворовской).

Физико-химические условия растворения золота и его сплавов в цианистых растворах.— Изв. СФХА, 12, 65—84 (совместно с С. К. Шабариним).

Система платина — руть.— ЖПХ, 13, вып. 5, 677—685 (совместно с Н. А. Суворовской).

Десятилетие Московского института цветных металлов и золота.— Зол. пром., № 4, 9—10.

Рациональный анализ потерь золота в хвостах.— Зол. пром., № 5—6, 26—28 (совместно с Л. Д. Плаксиной).

Проблемы интенсификации гидрометаллургических процессов извлечения золота.— Зол. пром., № 7, 26—29.

Новые достижения в области металлургии золота.— Зол. пром., № 11—12, 7—9.

Ред.: Юбилейный сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 9. М.—Л., Metallurgizdat (совместно с др.).

Пат.: Способ осаждения золота, № 58582, кл. 40а, 23, Заяв. свид. № 18997, 22/IX-1938 г.— Бюлл. изобр., № 12, 31.

Интенсификация цианистого процесса.— Колыма, № 3, 610 (совместно с А. И. Синельниковой).

Электроамальгамация.— Сов. золотопром., № 5—6, 8—11 (совместно с Л. Д. Плаксиной). Platinum — mercury system.— Acta phys.-chim., v. 13, N 1, p. 83—96, In collaboration with N. A. Suvorovskaya.

#### 1941 г.

О растворении золота и серебра в тиомочевине.— Докл. АН СССР, 31, № 7, 671—674 (совместно с М. А. Кожуховой).

Зависимость скорости растворения сплавов золота с серебром и самородного золота от состава металлической фазы при различной концентрации кислорода в цианистом растворе.— Изв. СФХА, 14, 303—316 (совместно с А. И. Синельниковой).

О нескольких юбилейных датах химии и технологии цианистого процесса (1890—1940 и 1843—1943 гг.).— ЖПХ, 14, вып. 1, 151—154.

Извлечение платины и палладия хлорированием.— ЖПХ, 14, вып. 7—8, 1021—1025 (совместно с С. К. Шабариным).

Растворимость платины в ртути.— ЖФХ, 15, вып. 7—8, 978—980 (совместно с Н. А. Суворовской).

Осаждение золота цинковой амальгамой из цианистого раствора и непосредственно из пульпы.— Цветн. металлы, № 6—7, 54—60 (совместно с М. А. Кожуховой).

О химических методах борьбы с пенообразованием.— Цветн. металлы, № 14—15, 50—55 (совместно с Е. А. Маренковым).

Новейшие достижения иностранной науки и техники в области производства благородных металлов.— Цветн. металлы, № 17, 45—48.

Обработка руд района Штурмовой.— Колыма, № 1, 33—35 (совместно с С. В. Шибавым).

Извлечение металлов электроамальгамацией.— Колыма, № 2, 12—15 (совместно с М. А. Кожуховой).

#### 1942 г.

Проблемы комплексной переработки руд и россыпей.— Комплексная переработка руд цветных металлов. Свердловск — М., Metallurgizdat, 3—7.

Повышение процента извлечения золота при обогащении полиметаллических руд и методы изучения формы нахождения золота (Тезисы доклада).— Комплексная переработка руд цветных металлов. Свердловск — М., Metallurgizdat, 70.

Методы комплексной гидрометаллургической обработки золотосодержащих руд цветных металлов (Тезисы доклада).— Комплексная переработка руд цветных металлов. Свердловск — М., Metallurgizdat, 98.

Явления смачивания благородных металлов и других веществ расплавленными металлами и штейнами.— Изв. АН СССР, ОТН, № 11-12, 19—29.

#### 1943 г.

Металлургия благородных металлов. М., Metallurgizdat, 1943.

О влиянии минералогического состава на условия извлечения благородных металлов при обогащении полиметаллических руд.— Изв. АН СССР, ОТН, № 9-10, 39—45.

Получение ртути методом осаждения из растворов сернистых соединений посредством амальгамированного цинка.— Докл. АН СССР, 40, № 5, 212—214 (совместно с Л. Д. Плаксиной).

Серебро — стратегический металл.— Мировое хоз. и мировая политика, № 8—9, 79—81 (совместно с Б. Коганом).

Пат.: Способ извлечения золота из руд и продуктов их обработки, № 62487, кл. 40а, 22. Заяв. свид. № 36777, 19/IX-1940 г.— Бюлл. изобр., № 2—3, 8 (совместно с М. А. Кожуховой).

Пат.: Способ цементации золота и серебра из цианистых растворов, № 62568, кл. 40а, 23. Заяв. свид. № 39925, 9/I-1941 г.— Бюлл. изобр., № 2-3, 10 (совместно с Н. А. Суворовской).

#### 1944 г.

Извлечение палладия и платины из окисленных руд хлорированием.— Изв. АН СССР, ОТН, № 4-5, 305—308 (совместно с С. К. Шабариным).

Методы извлечения платиновых металлов.— Цветн. металлы, № 1, 21—27.

Задачи науки в области обогащения полезных ископаемых.— Цветн. металлы, № 3-4, 4—7.

Роль кислорода в процессах цианирования.— Цветн. металлы, № 6, 17—23.

Явление смачиваемости и растворение благородных металлов расплавленными веществами в пирометаллургических процессах.— Труды Уральского индустр. ин-та, сб. 18, 111—134.

Рец.: Библиография по диаграммам состояния металлических систем.— ЖПХ, 17, вып. 1-2, 96.

Рец.: Л. Аддикс. Серебро в промышленности.— ЖПХ, 17, вып. 4—5, 287—288.

Методы отмывки пемзованной амальгамы.— Колыма, № 5 (совместно с А. И. Синельниковой).

#### 1945 г.

Исследование методов интенсификации цианирования и амальгамации на золотоизвлекательных заводах и фабриках.— Интенсификация процессов в металлургии цветных металлов. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 11. М.

Металлургиздат, 103—114 (совместно с А. П. Зефириным, Н. А. Суворовской, Л. Д. Плаксиной, О. Е. Негинским).

Методы снижения потерь ртути и амальгамы при амальгамации сульфидных концентратов.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 11. М., Metallurgizdat, 135—142 (совместно с А. И. Синельниковой и М. А. Кожуховой).

О влиянии процессов окисления на флотиремость сульфидных минералов.— Докл. АН СССР, 47, № 9, 658—660.

Об осаждении золота из растворов в цианистом процессе.— Цветн. металлы, № 2, 23—25 (совместно с Н. А. Суворовской, О. К. Будниковой).

Воздействие кислорода на флотацию сульфидных минералов.— Цветн. металлы, № 3, 14—21.

Система платина — ртуть.— Изв. Сект. плат., вып. 18, 67—76 (совместно Н. А. Суворовской).

Использование кислорода при обработке золотых руд.— Кислород, № 3, 17—32.

Роль кислорода во флотации сульфидных руд.— Кислород, № 4, 1—12.

Реф.: Применение кислорода при обработке золотых руд.— Кислород, № 4 (совместно с А. И. Синельниковой и А. С. Елисеевой).

Гидрометаллургия.— Известия, 26 сентября 1945 г.

Пат.: Способ извлечения золота и других благородных металлов, № 64470, кл. 40а, 21<sub>01</sub>. Заяв. свид. № 39926, 6/1-1941 г.— Бюлл. изобр., № 3-4, 53.

#### 1946 г.

Взаимодействие кислорода с сульфидными минералами в процессах флотации и цианирования.— Металлургия цветных металлов. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 14. М., Metallurgizdat, 36—47.

О влиянии кислорода на разделение пирита и арсенопирита при селективной флотации.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 14. М., Metallurgizdat, 48—49 (совместно с Н. С. Власовой).

Роль флотации в комплексной переработке сложных мышьяково-полиметаллических руд.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 14. М., Metallurgizdat, 50—58 (совместно с Н. А. Суворовской и Н. С. Власовой).

Гидрометаллургическая обработка сложных золото-медно-мышьяковых концентратов.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 14. М., Metallurgizdat, 59—72 (совместно с Н. А. Суворовской, М. А. Кожуховой и Е. А. Галанкиной).

О влиянии кислорода на разделение пирита и арсенопирита при селективной флотации.— Докл. АН СССР, 52, № 1, 55—56 (совместно с Н. С. Власовой).

Влияние окисления поверхности сульфидного минерала кислородом на скорость флотации (с коллектором).— Докл. АН СССР, 52, № 6, 523—524 (совместно с А. И. Синельниковой и А. С. Елисеевой).

Влияние водородного показателя среды и структуры кристаллической решетки на воздействие окислителей при флотации минералов.— Докл. АН СССР, 54, № 1, 47—48.

Селективная флотация золото-мышьяковых полиметаллических руд.— Цветн. металлы, № 2, 32—36 (совместно с М. Д. Ивановским, Н. А. Суворовской и Н. С. Власовой).

К вопросу о получении селена из руд.— ЖПХ, 19, вып. 7, 668—672 (совместно с Н. А. Суворовской и А. В. Астафевой).

Научные проблемы вузов цветной металлургии.— Вестн. высш. шк., № 7, 10—13.

Незабываемые встречи (с Михаилом Ивановичем Калининым).— Вечерняя Москва, 6 июня 1946 г.

Ред.: Металлургия цветных металлов. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 14. М., Metallurgizdat (совместно с А. Н. Крестовниковым и А. Н. Беляевым).

Пат.: Способ обработки пульпы перед селективной флотацией, № 65863, кл. 1с, 10<sub>01</sub>. Заяв. свид. № 1624/336754, 23/X-1944 г.— Бюлл. изобр., № 2, 41.

Пат.: Способ осаждения ртути, № 65882, кл. 40а, 45<sub>06</sub>. Заяв. свид. № 1384/321760, 24/IV-1942 г.— Бюлл. изобр., № 2, 41 (совместно с Л. Д. Плаксиной).

#### 1947 г.

Опробование и пробирный анализ. М., Metallurgizdat, 1947.

Влияние окисления на флотиремость и разделение сульфидных минералов.— Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 425—438 (совместно с А. И. Синельниковой и Г. Н. Хажинской).

Влияние гранулометрической характеристики на флотиремость сульфидных минералов.— Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 757—765 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Окисление и восстановление поверхности минералов в процессах обогащения и гидрометаллургической обработки руд.— Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1389—1398.

О влиянии гранулометрической характеристики и пленок на извлечение и разделение сульфидных минералов при пенной флотации.— Докл. АН СССР, 56, № 4, 393—396 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Окисление в щелочной среде при селективной флотации сульфидных руд.— Цветн. металлы, № 3, 57—61 (совместно с А. И. Синельниковой и Г. Н. Хажинской).

Конференция по изучению производительных сил Иркутской области и задачи обогащения руд Восточной Сибири.— Цветн. металлы, № 5, 62—64.

Воспитывать идею и преданность науке.— Вестн. высш. шк., № 12, 24—25.

Пат.: Способ обработки селенистых золотосодержащих руд, № 68306, кл. 40а, 22. Заяв. свид. № 1763/340487, 21/IX-1945 г.— Бюлл. изобр., № 4, 34 (совместно с Н. А. Суворовской и А. В. Астафьевой).

Влияние окислителей на флотуемость сульфидных минералов.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 17, 26—29 (совместно с А. И. Синельниковой).

1948 г.

М. В. Ломоносов — основоположник металлургии как науки.— Русские ученые в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 20—36.

Зарождение основ металлургии благородных металлов.— Русские ученые в цветной металлургии. М., Металлургиздат, 92—108.

Роль русских химиков в создании научных основ металлургических процессов (XVIII и первая половина XIX в.) — Тезисы докладов к совещанию по истории русской и советской химии, 12—15 мая 1948 г. М.— Л., Изд-во АН СССР, 23—24.

К теории осаждения металлов из растворов металлическими осадителями.— Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 131—138 (совместно с Н. А. Суворовской и О. К. Будниковой).

Влияние физико-химических факторов на потери металлов платиновой группы при окислительной плавке свинца.— Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 209—221 (совместно с Е. А. Маренковым).

К вопросу о флотуемости цинковой обманки.— Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 681—690 (совместно с Т. Ф. Бровкиной и Г. Н. Хажинской).

О влиянии флотационных реагентов на гидрометаллургическую обработку продуктов обогащения руд.— Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 883—888 (совместно с С. В. Бессоновым).

О роли кислорода и других газов во флотационных явлениях.— Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1773—1788 (совместно с С. В. Бессоновым).

Селективное защитное действие роданистых солей при флотации пирита и арсенопирита.— Докл. АН СССР, 59, № 8, 1473—1475 (совместно с А. И. Синельниковой и К. А. Ефремовой).

К вопросу о влиянии адсорбции и химического воздействия кислорода на флотационные свойства поверхности золота, серебра и меди.— Докл. АН СССР, 60, № 4, 637—639 (совместно с С. В. Бессоновым).

Изменение смачиваемости металлов и сульфидных минералов при воздействии различных газов.— Докл. АН СССР, 61, № 5, 865—868 (совместно с С. В. Бессоновым).

К теории процесса цементации меди из растворов при получении ее гидрометаллургическим путем.— Цветн. металлы, № 3, 37—42 (совместно с Н. А. Суворовской).

Определение относительной устойчивости пленки коллектора.— Цветн. металлы, № 6, 38—41 (совместно с С. В. Бессоновым).

Каким должен быть советский учебник по обогащению полезных ископаемых.— Горн. ж., № 4, 36.

Рец.: Б. В. Невский. Обогащение россыпей. М., Металлургиздат, 1947.— Цветн. металлы, № 2, 72—73.

1949 г.

Гидрометаллургия. М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет. (совместно с Д. М. Юхановым).

Программа общего курса «Металлургия благородных металлов» для специальности «Металлургия цветных металлов». М., изд-во «Сов. наука».

Программа курса «Пробирный анализ и теория опробования» для специальности «Металлургия цветных металлов». М., изд-во «Сов. наука».

(Выступление на обсуждении докладов).— Вопросы истории отечественной науки. Общее собрание АН СССР, посвященное истории отечественной науки, 5—11 января 1949 г. М.— Л., Изд-во АН СССР, 847—849.

Исследование кинетики осаждения металлов из растворов в приложении к теории гидрометаллургических процессов.— Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 407—412 (совместно с Н. А. Суворовской).

О депрессии пирита и арсенопирита при флотации в щелочной среде.— Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 907—923 (совместно с А. М. Околович).

Влияние сорбционного воздействия газов на флотуемость фосфоритов.— Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1030—1037 (совместно с Е. М. Дубровской).

О влиянии вещественного состава и структуры цинковых обманок на их флотуемость.— Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 1361—1364 (совместно с Г. Н. Хажинской и Т. Ф. Бровкиной).

О причинах возникновения естественной гидрофобности сульфидных минералов в условиях флотации.— Докл. АН СССР, 66, № 1, 91—93.

Влияние газов на флотацию фосфоритных руд.— Докл. АН СССР, 68, № 2, 361—363 (совместно с Е. М. Дубровской).

Влияние пленки ксантата на растворение золота и его сплавов в цианистом растворе.— Цветн. металлы, № 4, 28—33 (совместно с С. В. Бессоновым).

Обогащение методом флотационной грануляции.—Цветн. металлы, № 6, 24—27 (совместно с И. И. Куренковым).

Средняя Сибирь — база для производства черных и цветных металлов.—Горн. ж., № 1, 5—8 (совместно с А. В. Троицким).

Интенсификация флотационной грануляции.—Горн. ж., № 4, 34—35 (совместно с И. И. Куренковым).

Роль кислорода и других газов во флотационных процессах обогащения руд.—Кислород, № 2, 15—25.

Рец.: Г. И. Юденич. Обогащение руд черных металлов. Свердловск.—М., Металлургиздат, 1948.—Советская книга, № 11, 44—47 (совместно с А. В. Троицким).

Ред.: В. И. Классен. Вопросы теории аэрации и флотации. Исследование поведения газов при флотации. М.—Л., ГНТИ хим. лит.; Предисловие редактора.

#### 1950 г.

Роль газов и химическое взаимодействие с реагентами во флотационных процессах.—Роль газов и реагентов в процессах флотации. Труды совещания по теории флотационного обогащения (Москва, декабрь 1948 г.). М.—Л., Изд-во АН СССР, 32—56.

Роль русских химиков в создании научных основ металлургических процессов (XVIII—XIX вв.).—Материалы по истории отечественной химии. Сборник докл. на I Всес. совещании по истории отечественной химии, 12—15 мая 1948 г. М.—Л., Изд-во АН СССР, 154—169.

Роль отечественной науки в создании новых процессов цветной металлургии.—Юбилейный сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 20. М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет., 12—20.

Влияние состава и структуры минералов на извлечение металлов при обогащении и гидрометаллургической обработке руд.—Юбилейный сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 20, М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет., 23—35.

Рациональный анализ руд благородных металлов.—Юбилейный сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 20, М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет., 178—182 (совместно с А. В. Астафьевой и М. М. Воскресенской).

К вопросу обработки упорных руд.—Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, вып. 15. М., Отрасл. бюро техн. инф., 51—69 (совместно с Н. А. Суворовской и А. В. Астафьевой).

Определение крупности рассеянных минералов при исследовании влияния состава и структуры руд на их обогатимость.—Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 259—263 (совместно с С. К. Шабарным).

Влияние гранулометрической характеристики на флотируемость цинковой обманки в связи с самоактивацией.—Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 407—411 (совместно с Г. Н. Хажинской и Т. Ф. Бровкиной).

История развития пробирного искусства и современные методы опробования и пробирного анализа (К 250-летию учреждения пробирного надзора в России).—Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1085—1094.

Устройства для обогащения полезных ископаемых методом флотационной грануляции.—Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1189—1196 (совместно с И. И. Куренковым).

Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационных процессах.—Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 1827—1843.

О роли извести и тонкодисперсной фракции при флотационном разделении некоторых сульфидных минералов.—Докл. АН СССР, 71, № 2, 365—366 (совместно с А. М. Околович).

Защитное действие аммониевых соединений при флотационном разделении пирита и арсенопирита.—Докл. АН СССР, 72, № 1, 97—99 (совместно с Г. А. Мясниковой).

Извлечение золота и серебра из сульфидных и вторично обогащенных (из зоны окисления) комплексных руд.—Цветн. металлы, № 4, 14—20 (совместно с С. К. Шабарным и А. В. Астафьевой).

Роль воздействия газов на минералы (при флотации).—Горн. ж., № 2, 32—37.

Ред.: Роль газов и реагентов в процессах флотации. Труды совещания по теории флотационного обогащения (Москва, декабрь 1948 г.). М.—Л., Изд-во АН СССР.

#### 1951 г.

Благородные металлы.—БСЭ, изд. 2, 5, 275—277.

Применение селективной флотации к обработке золотосодержащих мышьяково-пиритных руд.—Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, вып. 19. М., Отрасл. бюро техн. инф., 38—55 (совместно с А. М. Околович).

Окислительно-восстановительные процессы при цементации металлов из цианистых растворов.—Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 267—272 (совместно с О. К. Будниковой).

К вопросу о современном состоянии теории флотации.—Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 452—465.

Защитное действие аммониевых солей при флотации пирита, арсенопирита и некоторых других сульфидных минералов в известковой среде.—Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1046—1064 (совместно с Г. А. Мясниковой).

Изменение смачиваемости платины при воздействии различных газов.— Докл. АН СССР, 78, № 5, 933—935 (совместно с С. И. Владимировым).

О современном состоянии теории флотации.— Вестн. АН СССР, № 4, 28—34.

К вопросу о современном состоянии теории флотации.— Колыма, № 2, 3—8.

Einwirkung von Gasen und Reagenzien auf die Mineralien im Flotationsprozess. So-wjetwissenschaften, Naturwiss. Abt., H. 1, S. 79—98. Abb. Literatur 29 Namen.

#### 1952 г.

Роль газов и применение кислорода во флотации. М., Изд-во АН СССР (совместно с А. И. Синельниковой и Г. Н. Хажинской).

Горное дело.— БСЭ, изд. 2, 12, 126—146 (совместно с Б. В. Бокием и А. А. Зво-рыкиным).

Гравитационные методы обогащения.— БСЭ, изд. 2, 12, 381—383.

Золото.— БСЭ, изд. 2, 17, 151—154.

Электрохимические условия вытеснения золота цинком из золотоцианистого рас-твора.— Металлургия цветных металлов. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 22. М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет., 52—57 (совместно с Н. А. Суворовской).

К вопросу о роли свинцовых солей в процессе осаждения золота из цианистых растворов.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 22. М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет., 58—61 (совместно с Н. А. Суворовской).

К вопросу о современном состоянии теории флотации (в связи с задачами обога-щения неметаллических полезных ископаемых).— Обогащение неметаллических полез-ных ископаемых методом флотации (Труды совещания по теории и практике флота-ционного обогащения. Москва, октябрь 1950 г.). М., Изд-во АН СССР, 6—25; 258—267.

О современном состоянии теории флотации.— Справочник по обогащению полез-ных ископаемых, т. 3. Процессы обогащения и обезвоживания. М.—Л., Metallurgizdat, 495—509.

Современное состояние теории флотации и задачи ее дальнейшего развития.— Тру-ды II научно-технической сессии ин-та Механобр. М., ГНТИ лит. чер. и цветн. мет., 29—50; 309—317.

Метод пробирной плавки с окисью меди.— Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, вып. 22. М., Отрасл. бюро техн. инф., 63—70 (совместно с С. К. Шабарным и И. Д. Фридман).

Совместное применение нескольких реагентов-собирателей с целью интенсифика-ции флотации пирита.— Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 405—415 (совместно с А. М. Око-лович и В. А. Глембоцким).

Влияние газов на флотацию несulfидных минералов.— Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 1353—1359 (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

Совместное действие нескольких реагентов-собирателей при флотационном обога-щении.— Докл. АН СССР, 82, № 1, 139—141 (совместно с В. А. Глембоцким).

Влияние газов на флотацию несulfидных минералов.— Докл. АН СССР, 82, № 3, 451—453 (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

М. В. Ломоносов—основоположник научной металлургии (краткое изложение докл. на ноябрьской сессии Отд. хим. наук АН СССР).— Вестн. АН СССР, № 1, 123—124.

Задачи изыскания флотационных реагентов и исследование их взаимодействия с ми-нералами.— Вестн. АН СССР, № 8, 57—65.

К итогам совещания по флотационным реагентам при ин-те горного дела АН СССР (май 1952 г.).— Цветн. металлы, № 5, 10—15.

О некоторых задачах развития науки обогащения полезных ископаемых в области флотации (К дискуссии о состоянии и развитии передовой советской теории флота-ционного процесса).— Цветн. металлы, № 6, 17—25.

История развития пробирного искусства и современные методы опробования и про-бирного анализа.— Труды по истории техники, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 98—112.

Применение окиси меди при плавке в пробирном анализе.— Колыма, № 6, 42—49 (совместно с С. К. Шабарным и И. Д. Фридман).

Ред.: Обогащение неметаллических полезных ископаемых методом флотации (Тру-ды совещания по теории и практике флотационного обогащения. Москва, октябрь 1950 г.). М., Изд-во АН СССР.

Ред.: Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. 3. Процессы обогащения и обезвоживания. М.—Л., Metallurgizdat (совместно с С. М. Ясюкевичем).

#### 1953 г.

Опыт интенсификации флотационного процесса на основе применения сочетаний реаген-тов-собирателей.— Флотационные процессы обогащения руд. Магадан, 42—85 (совмест-но с В. А. Глембоцким и А. М. Околович).

Роль отечественных ученых в развитии металлургии цветных металлов и обогаще-ния руд.— Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 450—462.

Влияние шламов на флотацию каменноугольной мелочи.— Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 882—895 (совместно с Н. С. Власовой).

К вопросу о влиянии газов на плотность адсорбционного слоя олеата натрия при флотации некоторых несulfидных минералов.— Докл. АН СССР, 91, № 2, 301—303 (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

Обогащение руд.— Техника-молодежи, № 12, 23—27.

Hydrometalurgie. Praha, SNTL, 250 s., (Spolu s D. M. Juchtanov).

#### 1954 г.

Роль отечественных ученых в развитии металлургии цветных металлов и обогащения руд.— Труды по истории техники (Материалы I совещания по истории техники, 1952 г.), вып. 5, Секция истории металлургии. М., Изд-во АН СССР, 3—15.

Заключительное слово на научно-техническом совещании ин-та горного дела АН СССР, Министерства угольной промышленности и Донецкого отделения ВНИТГОР, июнь 1953, г. Донецк.— Флотация углей (Труды научно-технического совещания). М., Углетехиздат, 243—245.

Влияние кислорода на флотируемость галенита и халькопирита.— Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 114—127 (совместно с С. В. Бессоновым).

О механизме действия некоторых реагентов и аэрации пульпы при флотации каменных углей.— Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 62—71 (совместно с В. И. Классеном).

Исследование некоторых вопросов взаимодействия ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов меди и цинка в условиях флотации.— Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 95—104 (совместно с Е. А. Анфимовой).

Исследование некоторых вопросов взаимодействия сульфидных минералов с флотационными реагентами.— Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 123—132 (совместно с Г. Н. Хажинской и В. И. Тюриковой).

К механизму действия аполиарных реагентов при флотации углей.— Докл. АН СССР, 95, № 4, 853—855 (совместно с В. И. Классеном).

О прилипании сульфидных минералов к пузырьку воздуха в отсутствие реагентов.— Докл. АН СССР, 97, № 3, 495—498 (совместно с С. В. Бессоновым).

К вопросу о взаимодействии реагентов с цинковой обманкой.— Докл. АН СССР, 97, № 6, 1045—1046 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Поглощение кислорода в сульфидных суспензиях.— Докл. АН СССР, 98, № 2, 251—252 (совместно с С. В. Бессоновым).

Герой Социалистического Труда академик А. А. Скоринский (К 80-летию со дня рождения).— Вестн. АН СССР, № 11, 70—74 (совместно с Г. Д. Лидиным).

Исследование возможности интенсификации флотационного процесса применением сочетаний реагентов-собираателей.— Труды Ин-та горного дела, 1. М., Изд-во АН СССР, 213—224 (совместно с В. А. Глембоцким и А. М. Околович).

Изучение взаимодействия ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов.— Труды ин-та горного дела, 1. М., Изд-во АН СССР, 225—234 (совместно с Е. А. Анфимовой).

Диафрагмовые отсадочные машины с многочастотными колебаниями решета.— Труды ин-та горного дела, 1. М., Изд-во АН СССР, 262—278.

Рец.: С. И. Митрофанов. Скорость флотации. Цвет. металлы, 1953, № 5.— Цветн. металлы, № 1, 71—75.

Рец.: Д. С. Емельянов. Некоторые вопросы теории флотации углей. Углетехиздат, 1953.— Уголь, № 2, 47—48 (совместно с Н. С. Власовой).

Рец.: А. Л. Сагадя. Контроль технологического процесса флотационных фабрик. М., Металлургиздат.

Рец.: Флотация углей (Труды научно-технического совещания. М., Углетехиздат (совместно с И. С. Благовым)).

#### 1955 г.

Технологическое оборудование обогатительных фабрик, ч. 1. Расчет и выбор оборудования. М., Углетехиздат (совместно с К. Г. Руденко, А. Н. Смирновым, А. В. Троицким, М. А. Фишманом).

Флотационное обогащение мышьяково-пиритных руд. М., Изд-во АН СССР (совместно с Г. А. Мясниковой и А. М. Околович).

Обогащение полезных ископаемых.— БСЭ изд. 2, 30, 343—346.

Изучение пленок, образующихся на поверхности золота и серебра при цианировании растворов, содержащими сурьму, с применением «меченых» атомов.— Металлургия и технология цветных металлов. Геология и горное дело. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 25. М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет., 52—70 (совместно с М. Д. Ивановским).

Применение медной плавки в пробирном анализе.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 25. М., ГНТИ лит. черн. и цветн. мет., 71—76 (совместно с С. К. Шабариным и И. Д. Фридман).

Научно-исследовательские работы по обогащению железистых кварцитов КМА и ближайшие задачи.— Железистые кварциты и богатые железные руды Курской магнитной аномалии. Отв. ред. И. П. Бардин. М., Изд-во АН СССР, 525—550 (совместно с В. И. Трушлевичем и А. С. Сладковым).

Результаты и перспективы исследования взаимодействия реагентов с минералами во флотации.— Изв. АН СССР, ОТН, 1955, № 1, 109—134.

К влиянию кислорода на флотируемость халькопирита в присутствии олеиновой кислоты.— Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 137—138 (совместно с С. В. Бессоновым и В. И. Тюрниковой).

О закреплении ксантогената на поверхности серебра при подготовке к флотации.— Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 117—126 (совместно с С. Ф. Лаптевым).

Влияние различных газов на флотируемость халькопирита.— Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 127—130 (совместно с С. В. Бессоновым и В. И. Тюрниковой).

Общие итоги работ по флотации углей и перспективы ее научного и технического развития.— Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 101—108 (совместно с В. И. Классеном).

О трудах Георгия Агриколы в области обогащения руд, металлургии и пробирного анализа (к 400-летию со дня смерти).— Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 3—17.

Влияние кислорода, азота и водорода на адсорбцию этилового ксантогената золотом, серебром, медью и их сплавами.— Докл. АН СССР, 101, № 4, 727—730 (совместно с С. П. Зайцевой).

К механизму взаимодействия ксантогенатов с поверхностью сульфидных минералов.— Докл. АН СССР, 102, № 2, 331—333 (совместно с С. В. Бессоновым и В. И. Тюрниковой).

К влиянию строения и состава реагентов на их действие при флотации углей.— Докл. АН СССР, 103, № 5, 879—881 (совместно с В. И. Классеном).

Горное дело и металлургия в Германской Демократической Республике.— Вестн. АН СССР, № 1, 69—71 (совместно с Д. А. Петровым, А. П. Судоплатовым, К. И. Сысковым).

Конгресс по горному делу и металлургии во Франции.— Вестн. АН СССР, № 9, 66—68.

Изменение свойств поверхности несulfидных минералов под влиянием воздействия кислорода. Исследование смачиваемости.— Труды Ин-та горного дела, 2, 183—192 (совместно с Л. Р. Соловьевой).

К изучению изменений флотационных свойств поверхности сульфидов при воздействии газов и реагентов.— Труды Ин-та горного дела, 2, 193—205 (совместно с С. В. Бессоновым и Л. Р. Соловьевой).

Влияние аэрации и наислороживания на флотацию некоторых сульфидных минералов.— Труды Ин-та горного дела, 2, 206—214 (совместно с Г. Н. Хажинской и В. И. Тюрниковой).

Влияние аэрации на флотационное обогащение медно-цинковой пиритной руды.— Труды Ин-та горного дела, 2, 215—224 (совместно с Е. Л. Раухваргер).

Исследования поглощения пиритом сульфидрильных собирателей в присутствии некоторых депрессирующих реагентов.— Труды Ин-та горного дела, 2, 232—238 (совместно с Г. А. Мясниковой).

Меченые атомы в обогащении руд.— Техника-молодежи, № 10, 28—30.

Änderungen der Flotationseigenschaften von Sulfidoberflächen unter dem Einfluss von Gasen und Reagenzien. Freiberg. Forschungsh., A 83. Technische Brennstoffverwertung Erzaufbereitung, S. 60—77 (In Gemeinschaft mit S. W. Bessonow und L. R. Solowjowa) (Vorträge des Berg- und Huttenmannischen Tages, 1954).

Resultats généraux de travaux sur la flottation des charbons et perspectives scientifiques et techniques de son expansion.— Rev. l'industrie minière, v. 36, N 6, p. 25—26, 1955.

Resultats et perspectives de quelques travaux sur l'enrichissement des minerais de fer. Paris, 21 p. Congr. centenaire Société industrie minière. Paris, juin 1955.

Theoretische Grundlagen der Wirkung von Reagenten in der Steinkohlenflotation. Dritter Internat. Kongr. Steinkohlenaufbereitung, N 6. Brüssel.

#### 1956 г.

Обогащение угольной мелочи в гидроциклонах. М., Углетехиздат, 1956 (совместно с М. Г. Акоповым и В. И. Классеном).

Основные этапы истории металлургии благородных металлов.— Вопросы истории естествознания и техники, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 179—191.

К вопросу взаимодействия некоторых сульфидных минералов с флотационными реагентами.— Флотационные реагенты и их свойства. М., Изд-во АН СССР, 10—13 (совместно с Г. Н. Хажинской и В. И. Тюрниковой).

Некоторые данные о подавлении пирита известью.— Флотационные реагенты и их свойства. М., Изд-во АН СССР, 14—22 (совместно с Г. А. Мясниковой).

Изучение влияния сернистого натрия на взаимодействие ксантогената с поверхностью благородных металлов.— Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 126—135 (совместно с С. Ф. Лаптевым).

Изучение влияния сочетаний реагентов-собирателей на адсорбцию их медью, серебром и сплавом золота, серебра и меди.— Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 117—121 (совместно с С. П. Зайцевой).

Исследование устойчивости закрепления ксантогената на поверхности зерен халькопирита.— Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 140—142 (совместно с В. И. Тюрниковой).

О коллекторном действии некоторых пенообразователей при флотации цинковой обманки.— Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 121—123 (совместно с Г. Н. Хажинской).

О влиянии окисленности поверхности некоторых каменных углей на их флотированность.— Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 77—81 (совместно с Т. А. Гогитидзе).

Применение авторадиографического метода исследования к изучению распределения флотационных реагентов на поверхности частиц минералов.— Докл. АН СССР, 108, № 5, 905—906 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и С. П. Зайцевой).

Исследования по обогащению руд и гидрометаллургии редких и радиоактивных металлов.— Вестн. АН СССР, № 7, 57—60.

О сопротивлении слоя минеральных зерен проходящему потоку жидкости.— Труды Ин-та горного дела, 3, 213—238 (совместно с В. И. Классеном, И. М. Нестеровым, Э. В. Миллером).

К вопросу о применении весьма растворимых в воде пенообразователей.— Труды Ин-та горного дела, 2, 239—246 (совместно с А. М. Околович, Е. Л. Раухваргер, В. В. Шиховой-Негинской).

О движении воды в синусоидальном отсадочном цикле (Качественная оценка).— Труды Ин-та горного дела, 3, 247—254 (совместно с В. И. Классеном, И. М. Нестеровым и Э. В. Миллером).

О кинетических уравнениях флотационного процесса.— Цветн. металлы, № 4, 20—24 (совместно с В. И. Классеном и Г. С. Бергером).

К вопросу разработки схемы флотации полиметаллической руды (В порядке обсуждения).— Цветн. металлы, № 11, 6—13 (совместно с А. М. Околович, В. В. Шиховой-Негинской, Г. М. Дмитриевой).

Мокрый способ измельчения и использования мела при агломерации магнетитового концентрата на комбинате КМАруда.— Бюлл. Центр. ин-та черн. мет., № 17, 1—10 (совместно с А. С. Сладковым).

Итоги исследований и задачи внедрения современной техники обогащения железных руд.— Горн. ж., № 3, 42—50.

Определение малых количеств ксантогената в водных растворах методом потенциометрического титрования.— Завод. лабор., 22, № 1, 28—30 (совместно с Н. А. Суворовской и А. М. Околович).

Обогащение полезных ископаемых.— Природа, № 6, 3—12.

Das Schaffen von Georgius Agricola auf den Gebieten der Erzauflbereitung, des Hüttenwesens und der Probierkunst.— Wiss. Ann., Jg. 5, H. 6, S. 504—516.

Résultats et perspectives de quelques travaux sur l'enrichissement des minerais de fer.— Docum. metall., 15 april, Spécial Sh. 1, p. 3—23.

#### 1957 г.

Технологическое оборудование обогатительных фабрик. Пекин, Углетехиздат (на китайск. яз.).

• Цианирование (в гидрометаллургии).— БСЭ, изд. 2, 46, стб. 599.

Изучение влияния газов на плотность слоя этилового ксантогената калия на поверхности золота, серебра и меди и их сплавов с применением радиоактивных изотопов.— Металлургия цветных металлов. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота и Всес. науч. инж.-техн. об-ва цветных металлов, № 26. М., Металлургиздат, 21—32 (совместно с С. П. Зайцевой).

О влиянии щелочности пульпы на окисление сульфидов и на их флотированность.— Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота и Всес. науч. инж.-техн. об-ва цветных металлов, № 26. М., Металлургиздат. 33—34 (совместно с С. В. Бессоновым).

Применение метода радиоактивных изотопов при изучении некоторых вопросов гидрометаллургии.— Металлургия и технология цветных металлов, геология и горное дело. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 27. М., Металлургиздат, 70—88 (совместно с Г. В. Кузмичевым).

Применение микроавторадиографического метода исследования к изучению процесса флотации.— Тезисы докл. на Всес. науч.-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Технические науки и промышленное использование изотопов. М., Изд-во АН СССР, 23—24 (совместно с С. П. Зайцевой, Г. А. Мясниковой, Л. П. Старчиком, В. И. Тюрниковой и Р. Ш. Шафеевым).

Изучение влияния некоторых компонентов жидкой фазы на скорость растворения золота и серебра в цианистых растворах.— Тезисы докл. на Всес. науч.-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Технические науки и промышленное использование изотопов. М., Изд-во АН СССР, 29—30 (совместно с М. Д. Ивановским).

Флотация пирротина.— Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 91—97 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Методика авторадиографии при исследовании распределения флотационных реагентов на поверхности частиц сульфидных минералов.— Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 187—189 (совместно с Л. П. Старчиком и В. И. Тюрниковой).

Применение авторадииографии для изучения распределения реагентов между частями минералов во флотационной пудле.— Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 164—168 (совместно с С. П. Зайцевым и Р. Ш. Шафеевым).

О воздействии газов на флотируемость флюорита и барита.— Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 96—100 (совместно с В. В. Бакакиным и Е. М. Чаплыгиной).

Влияние кислорода на флотируемость флюорита и барита.— Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 107—109 (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

О возможности применения ультразвука для освобождения частиц минералов от адсорбционных покрытий реагентов при флотационном обогащении полезных ископаемых.— Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 111—112 (совместно с В. А. Глембоцким, А. Е. Колчмановой и Л. Д. Розенбергом).

О применении «Детергента Советского» при флотации каменноугольной мелочи.— Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 52—56 (совместно с Н. С. Власовой).

Влияние кислорода на взаимодействие сульфидных минералов с ксантогенатом в присутствии сернистого натрия.— Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 80—82 (совместно с Дун Най-лянь и В. И. Тюрниковой).

Действие повышенных дозировок пенообразователя на флотацию пирротина и сфалерита.— Докл. АН СССР, 114, № 5, 1084—1086 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Влияние газов на флотируемость некоторых несulfидных минералов в зависимости от их кристаллической структуры.— Докл. АН СССР, 116, № 4, 625—628 (совместно с В. В. Бакакиным и Е. М. Чаплыгиной).

Применение радиоактивного изотопа Сг-51 для изучения депрессии галенита и пирита при селективной флотации.— Докл. АН СССР, 117, № 5, 864—866 (совместно с Г. А. Мясниковой).

Общие итоги работ по флотации углей и перспективы ее научного и технического развития.— Труды Ин-та горного дела, 4, 209—219.

К вопросу электросепарации угольной мелочи.— Труды Ин-та горного дела, 4, 220—233 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

О поведении ксантогенатов в водных растворах.— Труды Ин-та горного дела, 4, 234—240 (совместно с А. М. Околович, Н. А. Суворовской и В. В. Шиховой).

Вопросы теории и технологии флотации на II Международном конгрессе поверхностных явлений (поверхностной активности). Лондон.— Цветн. металлы, № 7, 80—83.

К методике измерения удельной поверхности порошков минералов.— Цветн. металлы, № 8, 37—43 (совместно с А. М. Околович и Л. П. Зарайской).

Пенообразователь ДС.— Бюлл. техн.-экон. инф. ВИНТИ АН СССР, № 2, 11—12 (совместно с А. М. Околович).

Сравнительный анализ условий работы циклов разделения медно-свинцового концентрата на Березовской и Золотушинской обогащительных фабриках.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 10, 13—19 (совместно с А. М. Околович, Л. И. Фигурковой и С. А. Ехлаковой).

Применение реагента ДС (Детергент Советский) при флотации полиметаллических руд.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 18, 11—17 (совместно с А. М. Околович и Г. Н. Назаровой).

Изучение взаимодействия реагентов с минералами при флотации методом микроавторадииографии.— Завод. лабор., 23, № 3, 313—316 (совместно с С. П. Зайцевой, В. И. Тюрниковой, Л. П. Старчиком и др.)

Итоги и задачи исследований в области флотации каменных углей.— Горюч. иск. (Пекин), 2, № 5, 287—295 (на китайск. яз.).

Измерение удельной поверхности порошков минералов в исследованиях флотационного процесса.— Научн. сообщ. Отд. металлургии АН КНР, 2, № 4, 387—395 (совместно с А. М. Околович и Л. П. Зарайской).

Объединить усилия институтов, приблизить к производству.— Пром.-эконом. газета, 10 апреля 1957 г.

Пат.: Способ комбинированного обогащения угольной мелочи, № 107920, кл. 1 с, 1<sup>01</sup>. Заяв. свид. № 828—54/455261. 15/XI-1954 г.— Бюлл. изобр., № 8, 6, (совместно с В. М. Борисовым, Н. Г. Фридманом, В. И. Классеном).

Пат.: Способ извлечения золота из щелочных производственных цианистых растворов с применением ионитов. № 108076, кл. 40, 25. Заяв. свид. № 568950/22, 18/III-1957 г.— Бюлл. изобр., № 8, 69 (совместно с М. С. Гирдасовым, А. Б. Пашковым, М. И. Иткиной).

Using microautoradiography for the study of the interaction reagents with minerals in flotation. Electrical phenomena and solid—liquid interface. London, Butterworths Scient. Publ., p. 355—361. Second Internat. Congr. Surface Activity, v. 3;

Role of gases in flotation reactions, p. 361—367. (In collaboration with S. V. Besonov).

Über die Anwendung radioaktiver Isotope zur Erforschung des Flotationsvorgangs (radiometrische und microradiographische Methoden).— Freiberg. Forschungsh., A 59. Aufbereitung, S. 5—44 (Vorträge des VIII Berg- und Hüttenmännischen Tages, 1956).

Die Aufbereitung nutzbarer Bodenschätze.— Z. angew. Geol., Bd. 3, H. 7, S. 26—33. Microradiographic study of the action of flotation reagents.— Bull. Inst. Mining and Metallurg., N 611, Transaction, vol. 67, part 1, 1957—1958, p. 1—7 (In collaboration with

1958 г.

\* Металлургия благородных металлов. М., Metallurgizdat.

Научные направления развития процессов обогащения полезных ископаемых. Докл. на юбилейной сессии ученого совета в связи с XX-летием Ин-та горного дела АН СССР. М., изд. Института гор. дела.

Новые методы исследования теории флотации. Алма-Ата, Центр. ин-т науч.-техн. инф.

Автоклавный метод переработки сульфидных полиметаллических золотосодержащих концентратов.—Металлургия цветных металлов. Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 31. М., Metallurgizdat, 298—300 (совместно с А. И. Синельниковой).

К теории осаждения золота цинком из цианистых растворов.—Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 31. М., Metallurgizdat, 301—304 (совместно с Н. А. Суворовской и В. В. Шиховой).

Нефелометрическое определение ксантогенатов в растворе.—Сборник науч. трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 31. М., Metallurgizdat, 305—307 (совместно с Н. А. Суворовской и М. М. Воскресенской).

Применение микроавтордиографического метода исследования к изучению процесса флотации.—Металлургия и металловедение. М., Изд-во АН СССР, 147—155 (совместно с С. П. Зайцевой, Г. А. Мясликовой, Л. П. Старчиком, В. И. Тюрниковой и Р. Ш. Шафеевым).

Изучение влияния некоторых компонентов жидкой фазы на скорость растворения золота и серебра в цианистых растворах.—Металлургия и металловедение. М., Изд-во АН СССР, 182—188 (совместно с М. Д. Ивановским).

Селективная флотация титано-циркониевых песков.—Труды науч.-исслед. и проектного ин-та Уралмеханобр., вып. 3. Свердловск, Metallurgizdat, 114—123 (совместно с С. А. Сысолятиным).

Основные направления в развитии и совершенствовании процессов обогащения цветных и редких металлов применительно к месторождениям Восточной Сибири.—Общие вопросы развития цветной металлургии Восточной Сибири (Ресурсы и методы производства). Докл. на конф. по развитию производительных сил Восточной Сибири. М. Изд-во АН СССР, 46—63.

О флотационных свойствах труднофлотируемых свинцовых минералов в связи с их структурными и кристаллохимическими особенностями.—Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 16—22 (совместно с Е. А. Анфимовой, В. А. Глембоцким и А. С. Шевелевой).

К теории обогащения мелкого угля в гидроциклонах.—Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 129—132 (совместно с М. Г. Апоповым, М. Д. Венковой и В. И. Классеном).

Воздействие кислорода и азота на разделение селективной флотацией минералов титана и циркона и роль их кристаллической структуры.—Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 84—90 (совместно с В. В. Бакакиным и Е. М. Чаплыгиной).

Распределение ксантогенатов на поверхности сульфидных минералов в зависимости от длины углеводородного радикала.—Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 146—148 (совместно с В. И. Тюрниковой и О. В. Третьяковым).

О влиянии флотационных реагентов-регуляторов на взаимодействие ксантогената с халькопиритом, пиритом и тетраэдритом.—Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 3—8 (совместно с М. Долежил, Н. К. Коноплевой, Я. Цибулька).

Изучение распределения этилового ксантогената и извести на поверхности частиц пирита методом количественной радиографии.—Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 129—130 (совместно с Л. А. Барским и Л. П. Старчиком).

Разложение сульфидрильных собирателей в условиях флотации.—Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 115—119 (совместно с А. М. Околович).

О влиянии электрического потенциала на распределение ксантогенатов на поверхности сульфидов.—Докл. АН СССР, 118, № 3, 546—548 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Количественная микроавтордиография слоев ксантогенатов на поверхности галенита.—Докл. АН СССР, 119, № 3, 551—552 (совместно с С. П. Зайцевой и Р. Ш. Шафеевым).

Влияние кислорода и азота на флотационное разделение титановых и циркониевых минералов.—Докл. АН СССР, 119, № 4, 756—757 (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

Влияние структурных особенностей и поверхностных свойств на извлечение пенной флотацией труднофлотируемых свинцовых минералов.—Докл. АН СССР, 119, № 5, 961—963 (совместно с Е. А. Анфимовой, В. А. Глембоцким и А. С. Шевелевой).

О неравномерности распределения реагента при флотации сульфидов.—Докл. АН СССР, 120, № 1, 155—157 (совместно с В. И. Тюрниковой).

Влияние электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов на распределение ксантогената в условиях флотации.—Докл. АН СССР, 121, № 1, 145—148 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Применение следовой микрорадиографии к исследованию взаимодействия ксантогената, щелочей и хроматов с пиритом и галенитом.— Цветн. металлы, № 2, 7—15 (совместно с Г. А. Мясниковой).

О микрорадиографическом изучении распределения реагентов по поверхности частиц минералов.— Цветн. металлы, № 7, 88—89 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Флотация железных минералов из хвостов магнитной сепарации обогащательной фабрики комбината КМАруда.— Горн. ж., № 11, 28—31 (совместно с Г. А. Бехтле, Н. М. Силищенской, В. А. Глембоцким, В. П. Ефимовым, Н. М. Румянцевой, В. А. Королевой).

Применение ионного обмена для выделения меди из растворов.— Научн. докл. высш. шк., Metallургия, № 2, 95—97 (совместно с Н. А. Суворовской и А. Б. Пашковым).

Влияние некоторых реагентов на состояние поверхности алмазов при извлечении физико-химическими методами обогащения.— Научн. докл. высш. шк., Горное дело, № 4, 219—222 (совместно с В. С. Алексеевым).

Некоторые особенности поведения селена и теллура в процессах минерализации и металлургической переработки руд.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 1, 90—95 (совместно с О. С. Игнатьевым).

Об устойчивости некоторых собирателей в кислой среде.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 2, 23—26 (совместно с Н. А. Суворовской, В. В. Шиховой, М. М. Воскресенской).

О применении автоклавного выщелачивания под давлением кислорода для переработки золотосодержащих пирито-мышьяковых концентратов.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 2, 100—107 (совместно с А. А. Мазуровой).

Научные работы в области обогащения полезных ископаемых в Массачусетском технологическом институте.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 3, 155—158.

Исследование влияния концентраций свободной соляной кислоты и платины на сорбцию комплексного иона  $[PtCl_6]^{2-}$  ионитами.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 5, 90—97 (совместно с А. А. Коробкиным).

Гидрометаллургия и аффинаж благородных металлов в Англии (по материалам зарубежных командировок 1956 г.).— Изв. вузов, Цветн. мет., № 5, 148—149.

Обогащение урановых руд в Англии и Франции (по материалам зарубежных командировок 1955—1957 гг.).— Изв. вузов, Цветн. мет., № 6, 146—148.

Об устойчивости закрепления поверхностных слоев реагентов на окисленных минералах свинца в процессе их флотации при различной щелочности пульпы.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 1, 10—16 (совместно с Е. А. Анфимовой, В. А. Глембоцким и А. С. Шевелевой).

Методы обогащения мелкозернистых песков ильменито-рутило-цирконовых россыпей Западной Сибири.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 18, 12—17 (совместно с Е. М. Чаплыгиной, Ю. Г. Мелик-Степановым и Л. И. Банденюк).

Промышленные испытания схем свинцовой флотации на Текелийской обогащательной фабрике.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 20, 13—19 (совместно с А. М. Околович, Г. М. Дмитриевой, И. И. Макиенко и Н. А. Крюковой).

Раздельный цикл переработки промежуточных продуктов на Текелийской обогащательной фабрике.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 20, 19—22 (совместно с А. М. Околович, Г. М. Дмитриевой, И. И. Макиенко и Н. А. Крюковой).

Технологическая схема флотации полиметаллической руды.— Бюлл. техн.-экон. инф. ВИНТИ АН СССР, № 9, 9—11 (совместно с А. М. Околович, Г. М. Дмитриевой).

Извлечение золота цианированием из концентратов Дарасунской фабрики, подготовленных автоклавным методом.— Бюлл. техн.-экон. инф. (Чита), вып. 2, 9—12 (совместно с А. И. Синельниковой).

О возможности применения ионообменных смол для извлечения золота из цианистых растворов и пульпы.— Бюлл. техн.-экон. инф. (Чита), вып. 4, 18—22 (совместно с М. С. Гирдасовым).

Применение радиоактивных изотопов к исследованию в области флотации минералов цветных металлов (методами микроавтордиографии и радиометрии).— Бюлл. техн. инф. (Норильск), № 2-3, 56—61 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Рец.: Железородная база черной металлургии СССР. М., Изд-во АН СССР, 1957.— Вестн. АН СССР, № 3, 126—127 (совместно с А. М. Терпигоровым и Д. М. Пура).

Рец.: Железородная база черной металлургии СССР. М., Изд-во АН СССР, 1957.— Пром.-экон. газета, 1 октября 1958 г. (совместно с М. А. Агошковым и Н. Трошевым).

Извлечение золота цианированием из мышьяковых концентратов.— Сборник трудов Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 31, 298—301.

Пат.: Способ флотации свинцово-цинковых и медно-цинково-пиритных руд, № 107239, кл. 1 с, 10/10. Заяв. свид. № 563311, 25/XII-1956 г.— Бюлл. изобр., № 4, 7 (совместно с Е. Л. Раухваргер, Н. А. Герштейн, М. С. Меркуловой и В. И. Невской).

Пат.: Способ флотации медно-цинковых руд, № 110511, кл. 1 с, 10/10. Заяв. свид. № 563312, 25/XII-1956.— Бюлл. изобр., № 1, 6 (совместно с Е. Л. Раухваргер, И. А. Чекулаевой и В. И. Невской).

Пат.: Способ селективной флотации сульфидных руд, № 73624, кл. 1 с, 10/01. Заяв. свид. № 2115/355317, 19/V-1947 г.— Бюлл. изобр., № 11, 15 (совместно с Б. И. Розовым).

Pouziti radioisotopu k sledování flotačního a jiných úpravnických pochodů. Praha, SNTL, 1958, 50 s. (Hutnická Aktualita, Svazek 13).

Nouvelles voies dans les recherches sur la séparation des fines de charbons dans un champ électrique. Troisième Conf. internat. préparation du charbon. Bruxelles — Liège, 23—28 juin, 1958. (En collaboration avec N. F. Olofinsky). Liège, Ins. National de l'Industrie charbonnière.

L'action des réactifs sur le traitement des fines de charbon dans des hydrocyclones. — Troisième Conf. internat. préparation du charbon. Bruxelles — Liège, 23—28 juin, 1958. Ann. mines Belgique, p. 422—429. (En collaboration avec V. I. Klassen et M. G. Akopov).

New trends in research on separation of small coal in an electrical field. — Ann. mines Belgique, p. 429—436. (In collaboration with N. F. Olofinsky).

Bases théoriques de l'action des réactifs dans la flotation des charbons. — Ann. mines Belgique, p. 463—469. (En collaboration avec V. I. Klassen et N. S. Vlasova).

Despre ecuațiile cineticii procesului de flotatie. — Probleme actuale prepararea substantelor minerale utile. București, p. 157—166. (In colaborare cu V. L. Klassen și G. S. Bergher). (Biblioteca Analelor Romin — sovietice. Seria Tehnică, N 59—60).

Asupra problemei elaborării schemei de flotatie a unui minereu polimetalic. — Probleme actuale prepararea substantelor minerale utile. București, p. 192—212. (In colaborare cu A. M. Okolovich, V. V. Sihova — Neghinskaia, G. M. Dmitrieva).

Metódy radiografického rozboru ožajomného posobenía prisad s minerálmi. — V Celosloštátna úpravnická Konferencia V Tatranskej Lomnici, 3—5 XV, 1958. Košice, SAV, s. 1—35.

L'extraction et la métallurgie des métaux précieux en Russie et en URSS. — Actes VIII-e Congr. internat. histoire sci. Florence — Milan, 3—9 septembre 1956. Vol. 3. Firenze — Paris, Hermann et Cie, p. 1057—1060. (Collect travaux Acad. internat. histoire sci., N 9).

Use of microautoradiography and radiometry for investigations of flotation theory. — Proc. Second United Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 1—13. September 1958, vol. 19. The use of isotopes: industrial use. Geneva, United Nations, p. 249—256.

#### 1959 г.

Атлас технологического оборудования обогатительных фабрик. Под общ. ред. И. Н. Плаксина (Учебное пособие для студентов обогатительных специальностей). М., Госгортехиздат (совместно с А. Н. Разделишиным, К. Г. Руденко, А. Н. Смирновым, А. В. Троицким, М. А. Фишманом).

Пути коренного улучшения флотационного обогащения углей для коксования. М. (совместно с В. И. Классеном).

Опробование и пробирный анализ. Пекин, Metallurgizdat (на китайск. яз.).

Обогащение полезных ископаемых. — МСЭ, изд. 3, 6, стб. 755—757.

Исследование руд Восточно-Кузнецкого месторождения Тувинского рудоуправления. — Краткие сообщения по научно-исследовательским работам (1952—1957). Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 32, М., Metallurgizdat, 160—161 (совместно с А. И. Синельниковой).

Исследование оловосодержащих хвостов фабрики 14-бис месторождения «Галимый» (отчет 1952 г.). — Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 32, М., Metallurgizdat, 162 (совместно с М. Д. Ивановским, С. К. Шабариным и А. В. Астафьевой).

Изучение взаимодействия благородных металлов и сульфидных минералов дара-сунских концентратов с реагентами в автоклавном процессе при повышенной концентрации кислорода в растворе (отчет 1955—1956 гг.). — Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 32, М., Metallurgizdat, 169 (совместно с А. И. Синельниковой).

Исследования по проблеме попутной добычи селена и теллура из руд цветных и благородных металлов (отчет 1956 г.). — Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 32, М., Metallurgizdat, 170—171 (совместно с О. С. Игнатьевым).

Изучение условий извлечения золота из цианистых растворов и пульпы с помощью ионитов (отчет 1956 г.). — Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 32, М., Metallurgizdat, 171—173 (совместно с М. С. Гирдасовым).

Изучение химизма и физико-химических факторов в тиомочевинном процессе выщелачивания золотосодержащих руд (отчет 1956 г.). — Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 32, М., Metallurgizdat, 174—175 (совместно с М. А. Кожуховой).

Изучение взаимодействия благородных металлов и сульфидных минералов артемовских концентратов с реагентами в автоклавном процессе при повышенной концентрации кислорода в растворе (отчет 1955—1956 гг.). — Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 32, М., Metallurgizdat, 178 (совместно с А. И. Синельниковой).

Влияние некоторых флокулянтов на сгущаемость и фильтруемость золотых руд. — Сборник материалов по технической информации и обмену опытом. вып. 62, М., ГНТК Сов. Мин. СССР, Центр. ин-та инф. цветн. мет., 34—45 (совместно с В. И. Зеленовым).

Влияние кислорода на закрепление и распределение тридецилата на поверхности флюорита при флотации. — Изв. АН СССР, ОТН. Metallurg и топл., № 1, 78—81 (совместно с В. И. Тюрниковой и Е. М. Чаплыгиной).

Исследование процесса разделения в гидроциклоне частиц при обогащении угля в тяжелых суспензиях.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и топл., № 3, 158—163 (совместно с М. Г. Акоповым и В. И. Классеном).

Приготовление плоских полониевых альфа-излучателей большой активности.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и топл., № 5, 122—123 (совместно с Л. П. Старчиком и В. Н. Смирновым).

О применении абсорбционной спектроскопии для контроля распределения ксантогената в процессах флотации.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и топл., № 6, 141—143 (совместно с С. А. Ехлаковой и А. М. Околович).

Инфракрасные спектры некоторых флотореагентов.— Докл. АН СССР, 124, № 1, 153—154 (совместно с В. И. Солнышкиным).

К вопросу о механизме возникновения электрохимической неоднородности поверхности сульфидных минералов.— Докл. АН СССР, 125, № 3, 599—600 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Воздействие йода на флотируемость сульфидных минералов.— Докл. АН СССР, 127, № 2, 384—385 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Количественный контроль продуктов обогащения бериллиевых и флюоритовых руд бомбардировкой  $\alpha$ -лучами.— Докл. АН СССР, 127, № 3, 618—619 (совместно с В. Н. Смирновым и Л. П. Старчиком).

К вопросу количественной оценки закрепления ксантогената в зависимости от поверхностных свойств сульфидных минералов.— Докл. АН СССР, 128, № 4, 777—780 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Использование наведенной  $\alpha$ -частицами искусственной радиоактивности для количественного контроля продуктов, содержащих алюминий и бор.— Докл. АН СССР, 128, № 6, 1208—1209 (совместно с В. Н. Смирновым и Л. П. Старчиком).

О сорбционном выщелачивании в некоторых гидрометаллургических процессах.— Докл. АН СССР, 129, № 6, 1359—1361 (совместно с А. И. Синельниковой и А. Ю. Бейлиным).

Конференция по обогащению полезных ископаемых.— Вестн. АН СССР, № 2, 80—81 (Краткие сообщения).

Проблемы обогащения руд и угля.— Вестн. АН СССР, № 11, 41—46.

Итоги работы в области науки и внедрения достижений в технике обогащения руд.— Цветн. металлы, № 2, 4—9.

Развитие методов измерения плотности пульпы.— Цветн. металлы, № 5, 16—22 (совместно с А. К. Вальтером и М. Л. Гольдиным).

Изучение реакции взаимодействия ксантогенатов щелочных металлов с солями меди.— ЖПХ, 32, вып. 8, 1876—1878 (совместно с Н. А. Суворовской и В. В. Шиховой).

Влияние основных факторов на сорбцию комплексного иона  $[PdCl_6]^{2-}$  некоторыми анионитами в равновесных условиях.— Научн. докл. высш. шк., Metallургия, № 1, 14—18 (совместно с А. А. Коробкиным).

Условия выделения меди из гидрометаллургических растворов.— Науч. докл. высш. шк., Metallургия, № 2, 69—73 (совместно с Н. А. Суворовской и В. В. Шиховой).

Влияние щелочей на флотируемость золота.— Научн. докл. высш. шк., Горное дело, № 1, 209—213 (совместно с А. Г. Лопатиным).

О кинетике разложения ксантогенатов в кислой среде.— Научн. докл. высш. шк., Горное дело, № 2, 216—219 (совместно с Н. А. Суворовской и В. В. Шиховой).

Извлечение золота из цианистых растворов ионообменными смолами.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 1, 74—82 (совместно с М. С. Гирдасовым).

Научная работа в области обогащения полезных ископаемых в английских и французских вузах и исследовательских институтах.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 1, 136—138.

Изучение процесса окисления арсенопирита кислородом под давлением при повышенной температуре в щелочной среде.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 4, 97—105 (совместно с А. А. Мазуровой).

Измерение плотности пульпы гамма-лучами.— Горн. ж., № 1, 71—74 (совместно с М. Л. Гольдиным).

Обогатительная фабрика в Коморжанах (Чехословакия) для обогащения бурого угля в тяжелой суспензии.— Уголь, № 3, 61—62.

Влияние газов на флотируемость некоторых несulfидных минералов.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 8, 18—24 (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

Влияние кислорода на состояние поверхности алмаза.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 14, 21—23 (совместно с В. С. Алексеевым).

Применение новых вспенивателей при флотации золотосодержащих руд с малым содержанием сульфидов.— Бюлл. Центр. ин-та мет., № 17, 13—16 (совместно с А. Г. Лопатиным).

Промышленные испытания полиакриламида в качестве флокулянта золотосодержащих руд.— Бюлл. центр. ин-та инф. цветн. мет., № 20, 12—15 (совместно с В. И. Зеленовым).

К вопросу о выборе рационального способа обогащения титано-циркониевых россыпей Западной Сибири.— Изв. СО АН СССР, № 3, 18—29 (совместно с Ю. Г. Мелик-Степановым).

О методах обогащения полезных ископаемых (выступление в прениях).— Бюлл. Междувед. пост. комис. по железу, вып. 1, 39—41.

Симпозиум по обогащению радиоактивных руд в Англии. Зарубежная техника.— Бюлл. филиала ВИНТИ, № 4, 10—11.

Разработка теоретических основ обогащения полезных ископаемых в гидроциклоне (краткое изложение).— Уч. зап. науч.-исслед. ин-та горн. пром. АН Китая, № 1. Сборник статей советских специалистов, 16—20 (совместно с В. И. Классеном, И. М. Нестеровым и Э. В. Миллером).

Проблемы обогащения руд и угля.— Кэсюэ гунбао, № 23, 791—794 (на китайск. яз.)  
Ред.: Бюлл. Междувед. пост. комис. по железу. Гл. ред. И. П. Бардин. М., Изд-во АН СССР, вып. 1. (совместно с В. А. Глембоцким, М. М. Смирновой, И. С. Шапиро).

Ред.: Железные руды. Библиографический справочник, 1955—1957. Отв. ред. И. П. Бардин. М., Произв.-издат. комб. ВИНТИ (совместно с А. Л. Яншиным и А. И. Агошковым).

Пат.: Способ флотационного разделения титано-циркониевых продуктов, № 120465, кл. I с. 10/01. Заяв. свид. № 585220, 28/X-1957 г.— Бюлл. изобр., № 12 (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

Разработка теоретических основ разделения минералов при мокрой отсадке (Краткое изложение).— Уч. зап. науч. иссл. ин-та горн. пром. АН Китая. Сборник статей советских специалистов, 21—29 (совместно с В. И. Классеном, И. М. Нестеровым и Э. В. Миллером).

Interaction of minerals with gises and reagents in flotation.— Min. Engng. N. Y., v. 11, N 3, p. 319—324.

Die Anwendung von-radioaktivem Chrom zum Studium der Wechselwirkung von Chromat mit Bleiglanz und Pyrit.— Freiberg. Foorschungsh., A 120. Aufbereitung. S. 5—15. (In Gemeinschaft mit G. A. Mjasnikowa). (Vorträge des X. Berg- und Hüttenmännischen Tages, 28. bis 31. Mai 1958 in Freiberg).

Zagadnienie wzbogacania rud metali nize laznych.— Przegl. tech., Zeszyt specjalny poświęcony produkcji i radzieckiej w planie siedmioletnim., s. 26—28.

Asupra legăturii dintre neomogenitatea proprietăților superficiale si repartitia xantatilor pe suprafata mineralelor sulfuroase.— Stud. Cercet. metal., N 3, Anul 4, p. 283—294. (In colaborare cu R. S. Safeev).

Interaction with Gases and Reagents in Flotation. Trans. Amre. Inst. Mining Enngnis, vol. 214.

#### 1960 г.

Применение некоторых алкиларилсульфонатов в качестве пенообразователей при флотации руд цветных металлов. М., Госгортехиздат (совместно с А. М. Околович и Г. Н. Назаровой).

Некоторые проблемы обогащения полезных ископаемых. Докл. на Ученом совете 8 октября 1960 г. М., Ин-т горн. дела АН СССР.

О принципах подбора реагентов для флотационного обогащения мелочи трудно-обогатимых углей. М., ГНТИ лит. по горн. делу (совместно с Н. С. Власовой и В. И. Классеном).

Некоторые современные вопросы обогащения. Пекин, Metallurgizdat, (на китайск. яз.).

К теории разделения мелких минеральных зерен при мокрой отсадке.— Вопросы теории гравитационных методов обогащения полезных ископаемых (труды Всес. совещ.). М., Госгортехиздат, 22—45 (совместно с В. И. Классеном, И. М. Нестеровым и Э. В. Миллером).

Новые методы исследования процесса разрыхления зерен при отсадке мелких и тонких классов.— Вопросы теории гравитационных методов обогащения полезных ископаемых. (Труды Всес. совещ.). М., Госгортехиздат, 38—43 (совместно с В. И. Классеном, И. М. Нестеровым и Э. В. Миллером).

Исследование движения жидкости в гидроциклоне.— Вопросы теории гравитационных методов обогащения полезных ископаемых. (Труды Всес. совещ.). Госгортехиздат, 107—117 (совместно с В. И. Литовко, В. И. Классеном и М. Г. Акоповым).

О действии реагентов при обогащении угольной мелочи в гидроциклоне.— Вопросы теории гравитационных методов обогащения полезных ископаемых. (Труды Всес. совещ.) М., Госгортехиздат, 118—127 (совместно с В. И. Классеном и М. Г. Акоповым).

Комбинированные гравитационно-магнитные схемы обогащения руд черных металлов.— Вопросы теории гравитационных методов обогащения полезных ископаемых. (Труды Всес. совещ.). М., Госгортехиздат, 206—209 (совместно с В. И. Кармазиным).

Методы радиографического анализа взаимодействия реагентов с минералами.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 14—31 (совместно с В. И. Тюриковой, С. П. Зайцевой, Р. Ш. Шафеевым, Л. А. Барским, Л. П. Старчиком и О. В. Третьяковым).

О некоторых процессах, происходящих в гидроциклонах при обогащении углей.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 45—52 (совместно с В. И. Классеном, М. Г. Акоповым и В. И. Литовко).

- О совместном действии собирателей и пенообразователей.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 60—71 (совместно с Г. Н. Хажинской и Д. В. Максимовым).
- О механизме депрессии галенита и пирита хромовыми солями.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 71—78 (совместно с Г. А. Мясниковой).
- Контроль ионного состава жидкой фазы пульпы при флотации.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 84—94 (совместно с А. М. Околович, Л. И. Фигурковой и Л. П. Зарайской).
- О влиянии концентрации водородных ионов при флотации каменных углей.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 115—123 (совместно с Л. Ф. Вартамян, Н. С. Власовой и В. И. Классеном).
- Трибоадгезионный барабанный сепаратор.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 124—132 (совместно с Н. Ф. Олофинским).
- Распределение заряженных частиц по высоте заземленного электрода при групповом перемещении их в электрическом поле коронного разряда.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 132—151 (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. В. Норкиным).
- Комбинированные схемы обогащения труднофлотируемых окисленных свинцовых руд.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 155—159 (совместно с В. А. Глембоцким, Е. А. Анфимовой, И. Д. Локшиной и А. С. Щевелевой).
- Применение некоторых алкиларилсульфонатов для флотации полиметаллических руд.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 159—167 (совместно с Г. Н. Назаровой и А. М. Околович).
- Электросепарация крупных классов угольной мелочи.— Обогащение полезных ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 168—174 (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. В. Норкиным).
- Изучение влияния некоторых факторов на сорбцию комплексных хлорокислот Pt (IV), Pd (IV), Ir (IV) и Rh (III) анионитами ЭДЭ-10П и АН-2Ф.— Металлургия и технология цветных металлов. Сборник науч. трудов. Ин-та цветных металлов, № 33. М., Metallurgizdat, 89—97 (совместно с А. А. Коробкиным).
- Растворение золота и серебра в растворах тиомочевины.— Сборник науч. трудов Ин-та цветных металлов, № 33. М., Metallurgizdat, 107—119 (совместно с М. А. Кожуховой).
- Влияние сурьмы на растворение золота в процессе цианирования.— Применение радиоактивных изотопов в цветной металлургии, вып. 2. М., ГНТК Сов. Мин. СССР, Центр. ин-т инф. цветн. мет., 44—49 (совместно с Л. Н. Кузнецовой).
- Автоклатно-кислородный процесс комплексного извлечения золота и спутников из сложных концентратов.— Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. М., ГНТК Сов. Мин. СССР, Центр. ин-т инф. цветн. мет., НТО цветн. мет., 154—162 (совместно с А. И. Синельниковой).
- Некоторые новые исследования в теории флотации медно-цинковых руд.— Комплексное использование медно-цинковых руд и концентратов. Свердловск, 25—33 (совместно с В. И. Классеном, В. И. Тюрниковой и Г. Н. Хажинской).
- Разработка новой технологии измельчения и использование мела при агломерации магнетитового концентрата КМА.— Работы горно-геологич. станции на Курской магнитной аномалии. М., Изд-во АН СССР, 266—274 (совместно с А. С. Сладковым и Н. М. Румянцевой).
- Направления развития теории и техники обогащения руд.— Сборник докл. на совещ. по повышению показателей флотационного обогащения руд, № 1. М., ГНТК Сов. Мин. СССР, Центр. ин-т инф. цветн. мет., НТО цветн. мет., 157—205.
- Применение источников альфа-излучения с целью автоматизации контроля вещественного состава продуктов обогащения некоторых руд.— Совещ. по внедрению радиоактивных изотопов и ядерных излучений в народное хозяйство СССР. Тезисы докл. Рига, 12—16 апреля 1960 г. М., 39 (совместно с В. Н. Смирновым и Л. П. Старчиком).
- Автоматический безконтактный контроль плотности железорудной пульпы.— Совещ. по внедрению радиоактивных изотопов и ядерных излучений в народное хозяйство СССР. Тезисы докл. Рига, 12—16 апреля 1960 г. М., 62 (совместно с А. К. Вальтером и М. Л. Гольдиным).
- Использование альфа-излучения  $\text{Po}^{210}$  для количественного контроля продуктов обогащения, содержащих бериллий, бор, фтор и алюминий.— Труды Ташкентской конф. по мирному использованию атомной энергии, т. 2. Ташкент, изд. АН Узб. ССР, 293—299 (совместно с др.).
- Применение радиоактивных изотопов и ядерных излучений в исследовании процесса флотации.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallurg и топл., № 2, 120—132 (совместно с С. П. Зайцевой, Г. А. Мясниковой, Л. П. Старчиком, В. И. Тюрниковой, Г. Н. Хажинской и Р. Ш. Шафеевым).
- Взаимодействие катионного собирателя типа первичного амина с гюбнеритом и некоторыми другими минералами.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallurg и топл., № 2, 133—137 (совместно с А. П. Ключаревым и Г. А. Мясниковой).
- Совместное действие некоторых сульфгидридных реагентов-собирателей при флотации галенита.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallurg и топл., № 5, 195—199 (совместно с С. П. Зайцевой).

Разделение минералов в потоке ионов, созданных  $\alpha$ -излучением.— Докл. АН СССР, 131, № 1, 85—86 (совместно с Л. П. Старчикум).

Диспергирование жирных кислот поверхностно-активными веществами при флотации.— Докл. АН СССР, 131, № 6, 1404—1406 (совместно с В. И. Тюрниковой и Л. А. Барским).

Влияние некоторых полупроводниковых свойств поверхности на взаимодействие ксантогената с галенитом.— Докл. АН СССР, 132, № 2, 399—401 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Об особенностях гидрофобизирующего действия кислорода на поверхность сульфидных минералов.— Докл. АН СССР, 135, № 1, 140—142 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Влияние некоторых факторов на флотацию берилла.— Докл. АН СССР, 135, № 2, 389—390 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Вопросы обогащения полезных ископаемых.— Вестн. АН СССР, № 7, 78—80.

Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых.— Цветн. металлы, № 7, 89—94.

Исследование адсорбционных слоев ксантогената на золоте с применением радиоактивных изотопов.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 1, 35—52 (совместно с А. Г. Лопатиным).

Обогатительные фабрики Польской Народной Республики.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 2, 168—171.

Действие щелочей на флотируемость самородного золота.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 3, 38—44 (совместно с А. Г. Лопатиным).

Применение автоклавного процесса при переработке золотосодержащих концентратов.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 4, 76—80 (совместно с А. И. Синельниковой).

Исследование обогатимости окисленной тонковкрапленной оловосодержащей руды.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 5, 30—36 (совместно с Тянь Чжун-чен).

Автоклавное выщелачивание золота и серебра из продуктов сложного состава.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 5, 95—98 (совместно с А. И. Синельниковой).

Пятый конгресс обогатителей в Лондоне.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 5, 154—161.

Сравнительное изучение флотируемости антимонита трех месторождений в зависимости от pH среды.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 6, 42—45 (совместно с Н. Д. Шуккидзе).

Хлорирование как способ извлечения платины и палладия из окисленных медно-никелевых руд.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 6, 95—103 (совместно с А. В. Астафьевой, М. М. Воскресенской и С. К. Шабариним).

К теории действия флотационных реагентов при флотации некоторых труднообогатимых руд.— Изв. вузов, Горный ж., № 8, 139—146.

Об использовании алифатических спиртов при флотации каменных углей.— Уголь, № 4, 45—48 (совместно с Н. С. Власовой и В. И. Класеном).

О возможности применения пенореагента при флотации каменноугольных шламов.— Кокс и химия, № 4, 10—12 (совместно с Н. С. Власовой и В. И. Класеном).  
Действие щелочей на флотируемость золота.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 3, 21—23 (совместно с А. Г. Лопатиным).

Новый реагентный режим извлечения труднофлотируемого молибдена.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 11, 17—19 (совместно с Е. Н. Гривезирской, В. И. Тюрниковой и Л. А. Барским).

Селективная флотация титано-циркониевых песков азрированной эмульсией олеиновой кислоты.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 20, 26—32 (совместно с Е. М. Чаплыгиной, С. А. Сысолятиным и др.).

Опыт обогащения песков и россыпей на виброжелобе.— Бюлл. Центр. ин-та инф. цветн. мет., № 22, 24—28 (совместно с Ю. Г. Мелик-Степановым и Ю. М. Сохиным).

Метод радиометрического анализа при исследовании процесса флотации.— Научн. сообщения Ин-та горн. дела АН СССР, 6, 8—14 (совместно с Г. Н. Хажинской).

Влияние совместного действия некоторых реагентов-собирателей, на распределение их между частицами галенита во флотационной пульпе.— Научн. сообщения ин-та горн. дела АН СССР, 6, 15—20 (совместно с С. П. Зайцевой).

Изучение некоторых флотационных реагентов методом инфракрасной спектроскопии.— Научн. сообщения Ин-та горн. дела АН СССР, 6, 21—29 (совместно с В. И. Солнышкиным).

Использование реакции ( $\alpha$ , n) для количественного определения содержания берилла, бора и фтора в продуктах обогащения.— Атомная энергия, 9, вып. 5, 361—365 (совместно с Л. П. Старчикум и В. Н. Смирновым).

Задачи обогащения полезных ископаемых Приморья.— Промышл. Приморья, № 8, 28—31.

Применение радиоактивных изотопов для исследования процессов обогащения.— Цветн. металлы (Пекин), № 1, 20—36 (на китайск. яз.).

Пат.: Способ гидрофобизации поверхности алмазов алмазосодержащих концентратов перед их обогащением на липких поверхностях или флотацией, № 127961, кл. 1а, 38. Заявл. свид. № 641413/22, 16/X-1959 г.— Бюлл. изобр., № 9, 9 (совместно с В. С. Алексеевым).

Пат.: Способ флотации титано-циркониевых песков и титано-магнетитовых руд, № 127963, кл. 1 с. 10<sub>01</sub>. Заяв. свид. № 640547/22, 7/X-1959 г.— Бюлл. изобр., № 9, 9 (совместно с Е. М. Чаплыгиной, С. А. Сысолятиным, М. С. Козловой и А. А. Першуковым).

Пат.: Способ осаждения золота и серебра из кислых растворов тиокарбамида, № 129333, кл. 40а, 22. Заяв. свид. № 643159/22, 4/XI-1959 г.— Бюлл. изобр., № 12, 39 (совместно с А. Ю. Бейлиным, А. И. Синельниковой).

• Применение автоклавного процесса при переработке золотосодержащих концентратов.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 3, 12—16 (совместно с А. И. Синельниковой).

• Автоклавное выщелачивание золота и серебра из продуктов сложного состава.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 9, 15—21 (совместно с А. И. Синельниковой).

On the use of corona-type dedusters and classifiers in the preparation of small mineral classes.— *Physique des forces electrostatiques et leurs applications*. Grenoble, 24 septembre — 1 octobre 1960. Paris, Ed. CNRS, p. 1—19. (In collaboration with N. Olofinsky).

A study of the influence of some surface semi-conductivity properties on the interaction between potassium butyl-xanthate and sulphide minerals.— *III. Internat. Kong. Grenzflächenaktive Stoffe*, vol. 12—17, September, 1960 in Köln am Rhein. Vorträge in Organalfassung. Bd. 2. Sektion B. Physik der Grenzflächen, Mainz, Verlag der Universitätsdruckerei Mainz GMBH, s. D., S. 104—109. (In collaboration with R. S. Shafeev).

The use  $\alpha$ -radiation for electrostatic separation of minerals.— *Physique des forces électrostatiques et leurs applications*. Grenoble, 24 septembre — 1 octobre 1960. Paris, Ed. CNRS, p. 1—9. (In collaboration with L. P. Starchik).

Contribution to the discussion of paper by A. M. Gaudin and M. C. Fuerstenau.— *International Mineral Processing Congress*, 1960.

Proc. Congress Inst. Mining and Metallurgy, London, 6th to 9th April. 1960.— *Inst. Mining and Metallurgy*, p. 188—189.

Study of superficial layers of flotation reagents on minerals and the influence of the structure of minerals on their interaction with reagents. Paper 13.— *Inst. Mining and Metallurgy*, p. 253—268 (*Internat. Mineral. Processing Congr.*, 1960).

Author's supplementary remarks on paper 13.— *Inst. Mining and Metallurgy*, p. 390—392. (In collaboration with R. Sh. Shafeev).

Author's reply to discussion.— *Inst. Mining and Metallurgy*, p. 397—399.

Contribution to the discussion of paper by U. Runolinn, R. Rinne and S. Kuronen.— *Inst. Mining and Metallurgy*, p. 507—508.

Die Rolle der Kristallstruktur einiger nichtsulfidischer Mineralien in den Flotationvorgängen bei Anwendung von Gasen.— *Z. angew. Geol.*, Bd. 6, H. 1, S. 18—24. (In Gemeinschaft mit J. M. Tschaplygina).

Dedusting and classifying minerals in the fine-size range with corona-type separators.— *Bull. Inst. Mining and Metallurg.*, 645. Transactions, vol. 69, part 11, p. 613—626. (In collaboration with N. F. Olofinsky).

On properties of distribution of xanthate on the surface of sulphide minerals.— *J. Mineral. Metals and Fuels*, vol. 8, N 7, p. 1—8.

Folosirea izotopilor radioactivi si a radiatiilor nucleare in cercetarea procesului de flotatie.— *Anal. Rom.—Sov.*, Seria metalurgie, № 4, p. 60—74 (In colaborare cu S. P. Zaiteva, G. A. Measnikova, L. P. Starcik, V. I. Tiurnikova, G. N. Hajinskaia, R. S. Safeev): *Stud. Cercet. metal.*, N 2, Anul 5, p. 229—248.

Anwendung elektrochemischer und radiometrischer Verfahren zur Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von Mineralien. Freiburger Forschungsh. Sonderdruck aus *Meff*, A 163, November, Seite 48—62 (Zusammen mit R. Sh. Shafeew).

Teoretyczne zasady flotacji i doboru odczynników dla flotacji węgla i niektórych rud trudnoflotowalnych. *Rudy i metale niezel.*, 5, N 3, 86—93.

Role of gases in Flotation reactions. *Proc. Second Internat. Congr. Surface Activity*, vol. 11. London, 382—387. (In collaboration with S. W. Bessonow).

Using microautoradiography for the interaction reagents with minerals in Flotation. *Proc. Second Internat. Congr. Surface of Activity*, vol. 3. London, p. 355—360.

Microradiographic Study of the action of flotation reagents. *Trans. Inst. Mining*. London, p. 11—13.

#### 1961 г.

• Флотация (Учебное пособие для горных вузов и факультетов). М., ГНТИ лит. по горн. делу (совместно с В. А. Глембоцким и В. И. Классеном).

Новая технология обогащения свинцово-цинковой руды. М. (совместно с А. М. Околович, Г. М. Дмитриевой, И. И. Макиенко и Н. А. Крюковой).

Новые направления в области теории флотации.— *Труды совещ. по использованию и обогащению калийных солей Белоруссии*. Минск, Изд-во АН БССР, 98—107 (совместно с Р. Ш. Шafeевым).

О некоторых проблемах обогащения полезных ископаемых.— *Научн. сообщения ин-та горного дела им. А. А. Сковинского*, 10. М., ГНТИ лит. по горн. делу, 3—15.

Флотация руды КМА с применением кремнефтористого натрия.— *Вопросы разработки месторождений Курской магнитной аномалии*. М., изд-во АН СССР, 119—123 (совместно с В. А. Глембоцким, Е. Л. Раухваргер и А. С. Щевелевой).

Повышение эффективности действия оксигидрильного собирателя.— Изв. АН СССР, ОТН. Металл. и топл., № 1, 152—158 (совместно с Л. А. Барским и В. И. Тюрниковой).

К вопросу о количественном контроле продуктов обогащения с помощью альфа-излучения.— Изв. АН СССР, ОТН. Металл. и топл., № 4, 118—122 (совместно с В. Н. Смирновым).

Применение нейтронного активационного анализа для определения содержания вольфрама в минералах и продуктах обогащения.— Докл. АН СССР, 137, № 4, 880—881 (совместно с И. Ф. Слепченко и Л. П. Старчиком).

Применение анионитов для регенерации цианида из комплексных солей.— Докл. АН СССР, 138, № 6, 1399—1401 (совместно с А. И. Синельниковой и А. Ю. Бейлиным).

Применение ядерной реакции ( $\alpha, n$ ) для определения некоторых элементов в растворах.— Докл. АН СССР, 139, № 2, 424—426 (совместно с М. А. Беляковым, В. Л. Рынтяргиным и Л. П. Старчиком).

Исследование влияния реагентов диспергаторов на гидролиз олеата натрия.— Докл. АН СССР, 139, № 3, 669—672 (совместно с В. И. Тюрниковой и Л. А. Барским).

Влияние растворов едкого натра на полосу поглощения поверхностных гидроокислов некоторых силикатов.— Докл. АН СССР, 139, № 4, 936—937 (совместно с В. И. Солнышкиным).

Жидкостная экстракция цианистых комплексных соединений золота и серебра из щелочных растворов.— Докл. АН СССР, 139, № 5, 1170—1172 (совместно с Б. Н. Ласкориним и Г. Н. Шивриным).

Выездная сессия секции обогащения ученого совета Ин-та горного дела АН СССР в Балхаше.— Цветн. металлы, № 2, 84—86.

Жидкостная экстракция цианистых комплексов золота и серебра из цианистых растворов.— Цветн. металлы, № 9, 20—23 (совместно с Б. Н. Ласкориним и Г. Н. Шивриным).

Действие раствора едкого натра на поверхность берилла при подготовке к флотации.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 3, 28—36. (совместно с В. И. Солнышкиным).

Экстракция золота, платины и палладия изоамиловым спиртом.— Изв. вузов, Цветн. мет., № 4, 87—90 (совместно с А. Г. Лопатыным).

О задачах развития новой техники и технологии для обогащения руд (К итогам Выездной сессии Секции обогащения ученого совета ИГД АН СССР в Балхаше).— Горнодоб. пром. Казах., № 2, 126—128.

Метод повышения технологических показателей при флотации молибденовых руд.— Горнодоб. пром. Казах., № 4, 44—54 (совместно с В. И. Тюрниковой и Л. А. Барским).

Применение радиоактивных изотопов и ядерных излучений в исследовании процесса флотации. *Agstx. gogn. Warszawa*, 6, 1, 3—32 (резюме на польск. и нем. яз.).

Бесконтактный контроль плотности железорудной пульпы.— Сб. «Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хоз. СССР», т. 3. М., 168—174.

Применение ядерной реакции ( $\gamma, n$ ) для определения бериллия в растворах и твердой фазе суспензий.— Докл. АН СССР, 141, № 5, 1158—1160 (совместно с М. А. Беляковым, Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчиком).

Применение  $\gamma$ -квартов, возникающих в результате взаимодействия  $\alpha$ -частиц с ядрами фтора и бора, для определения этих элементов в продуктах обогащения.— Докл. АН СССР, 141, № 4, 921—924 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Применение  $\alpha$ -излучения с целью автоматизации контроля вещественного состава продуктов обогащения некоторых руд.— Сб. «Радиоактивные изотопы и ядерные излучения в народном хоз. СССР», т. 4. М., 270—276 (совместно с В. Н. Смирновым и Л. П. Старчиком).

Применение полония 210 для разделения минералов в потоке ионов, созданных  $\alpha$ -излучением.— Изв. вузов, Горн. ж., № 11, 162—166 (совместно с Л. П. Старчиком).

Применение радиolumинесценции, вызванной  $\alpha$ -излучением Po-210 для анализа руд минералов.— Атомная энергия, 11, вып. 6, 548—549 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Перед полетом человека в космос.— Вечерняя Москва, 10 марта 1961 г.

Исследование равномерности распределения реагентов методами радиометрии и радиографии. Сборник докл. на Всес. конф. по применению радиоактивных изотопов в горном деле, ЦИНТИ, № 1, 74—87 (совместно с В. И. Тюрниковой и Л. А. Барским).

О задачах развития новой техники в обогащении углей.— Уголь, № 4, 61—62 (совместно с Н. С. Власовой).

Применение ионизации, производимой радиоактивными излучениями, в электрическом обогащении полезных ископаемых.— Материалы 2-й Ленинградской конф. по применению радиоактивных изотопов в угольной и горнорудной промышленности. Сборник докл., № 1, 22—23 (совместно с Л. П. Старчиком).

Применение искусственной радиоактивности, наведенной нейтронами, для определения марганца и алюминия.— Материалы 2-й Ленинградской конф. по применению радиоактивных изотопов в угольной и горнорудной промышленности. Сборник докл., № 1, 34—35 (совместно с Л. П. Старчиком и И. Ф. Слепченко).

Применение радиolumинесценции для анализа руд и минералов.— Материалы 2-й Ленинградской конф. по применению радиоактивных изотопов в угольной и горноруд-

ной промышленности. Сборник докл., № 1, 134—145 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Закономерности экстракционного извлечения цианистых комплексов благородных металлов.— Изв. вузов, Цветн. металлы, № 2, 50—57 (совместно с Г. Н. Шивриным).

Пат.: Способ флотационного обогащения полезных ископаемых, № 135040, кл. 1с, 10<sub>01</sub>. Заяв. свид. № 554370—22. 6/VI-1956 г.—Бюлл. изобр., № 2, 8 (совместно с В. А. Глембоцким, Л. Д. Розенберг, А. Е. Колчмановой и М. Г. Сиротюк).

Пат.: Способ получения теллура из теллуридсодержащих руд и концентратов, № 138234, кл. 12, 17, 1с, 10<sub>01</sub>. Заяв. свид. № 681464/23, 6/X-1960 г.—Бюлл. изобр., № 10, 19 (совместно с В. И. Зеленовым, А. П. Шапиро, З. М. Штриневой).

Naukowe kierunki rozwoju procesow wzbogacania kopalin uzytecznych.— Materiały z prac rady. Zeszyt dwudziesty osmy. Osiagniecia nauki górnictwa w ZSSR. Zbiór referatów wydłoszonych na 20—lecie Instytutu górnictwa Akademii nauk ZSSR. Warszawa, Wyd. geologiczne, S. 323—351.

(Author's reply to the discussion of paper: «Dedusting and classifying minerals in the fine-size range with corona-type separators».—Bull. Inst. Mining and Metallurgy, 659, Transactions, v. 70, p. 12, 1960—1961, p. 742—744.

Discussion on paper: Dedusting and classifying minerals in the fine-size range with corona-type separators.—Bull. Inst. Mining and Metallurgy, 1961, N 659. Transactions, v. 70, p. 12. (In collaboration with N. F. Olofinsky).

Authors reply to the discussion on Paper: Dedusting and classifying Minerals in the fine-size range with corona-type separators.—Bull. Inst. Mining and Metallurgy, N 658, Transactions, v. 70, p. 12. (In collaboration with N. F. Olofinsky).

### 1962 г.

Автоматический контроль плотности железорудной пульпы гамма-лучами. Харьк. гос. ун-т, 244 (совместно с А. К. Вальтером и М. Л. Гольдиным).

Флотационное обогащение несulfидных минералов с применением газов. М., Изд-во АН СССР (совместно с Е. М. Чаплыгиной).

Обогащение руд в тяжелых средах.—М., Изд-во АН СССР, 114 (совместно с Ю. Г. Меллик-Степановым и Ю. М. Сохиным).

Изучение взаимодействия газов и реагентов с титано-циркониевыми минералами с целью усовершенствования технологии их разделения.—Труды Ин-та горного дела им. А. А. Скочинского. М., 43 (совместно с Е. М. Чаплыгиной и С. М. Дорохиной).

Жизнь и деятельность Георгия Агриколы. Его труды в области металлургии.—Г. Агрикола. О горном деле и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 564—576 (совместно с С. В. Шухардиным).

О некоторых научно-технических направлениях развития обогащения руд и углей.—Задачи обогащения руд и углей Казахской ССР. М., Изд-во АН СССР, 5—23.

О влиянии крупности частиц галенита на закрепление флотационных реагентов-собираателей.—Докл. АН СССР, 142, № 1, 131—133.

Применение ядерной реакции ( $\alpha, n, \gamma$ ) для определения бериллия в продуктах обогащения.—Докл. АН СССР, 142, № 2, 374—376 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Поглощение в 10-микронной области инфракрасного спектра у несulfидных минералов.—Докл. АН СССР, 144, № 1, 186—188 (совместно с В. И. Солнышкиным).

Микроавтордиографическое изучение регулирующего действия кислорода на адсорбцию и распределение тридецилата натрия (с  $\text{C}^{14}$ ) на некоторых минералах редкоземельной группы.—Докл. АН СССР, 144, № 4 857—860 (совместно с С. П. Зайцевой).

К теории сорбции цианистых комплексных анионов на некоторых анионитах.—Докл. АН СССР, 145, № 3, 621—623 (совместно с А. Ю. Бейлиным).

Об устойчивости депрессии монацита ионом  $\text{SiF}_6^{2-}$  в зависимости от водородного показателя среды.—Докл. АН СССР, 146, № 5, 1139—1140 (совместно с К. Ф. Барышевой и Г. Н. Назаровой).

Перспективы развития новых методов обогащения полезных ископаемых.—Изв. АН СССР, ОТН. Металл. и топл., № 2, 9—14.

К вопросу экстракции редких земель из солянокислых растворов.—Изв. АН СССР, ОТН. Металл. и топл., № 4, 59—61 (совместно с Ю. С. Кузнецовой и Н. А. Суворовой).

Извлечение редких земель из продуктов обогащения методом экстракции.—Изв. АН СССР, ОТН. Металл. и топл., № 6, 185—191 (совместно с К. Ф. Барышевой и А. В. Астафьевой).

Исследование действия катионных собирателей при флотации берилла, кварца и полевого шпата.—Изв. вузов, Горн. ж., № 5, 187—190 (совместно с Д. В. Максимовым).

Изучение влияния щелочных модификаторов на флотируемость берилла путем измерения электрокинетического потенциала.—Изв. вузов, Горн. ж., № 7, 132—136 (совместно с Г. Н. Хажинской и Э. А. Шрадер).

Влияние флотационных реагентов на структуру тонких угольных шламов.—Изв. вузов, Горн. ж., № 11, 155—156 (совместно с В. И. Солнышкиным).

Количественное определение диксантогенита полярографическим методом.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 1, 41 — 43 (совместно с Э. А. Шрадер).

Некоторые количественные закономерности адсорбции ксантогенатов ионитами.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 3, 27 — 31 (совместно с С. А. Тэтару).

Изменение электродных потенциалов сульфидных минералов в атмосфере различных газов.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского, XIII, 3—12 (совместно с Л. Р. Соловьевой).

Изучение взаимодействия поверхности сульфидного минерала с ксантогенатом методом измерения электродных потенциалов.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского, XVI, 3—13 (совместно с Л. Р. Соловьевой).

Применение  $\gamma$ -спектроскопии для определения бериллия, бора и фтора в продуктах обогащения по  $\gamma$ -излучению, сопровождающему взаимодействие ядер этих элементов с  $\alpha$ -излучением.— Атомная энергия, 13, вып. 4, 374—376 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Применение  $\alpha$ -излучения для определения некоторых элементов в растворах и твердой фазе суспензии.— Радиохимия, 4, вып. 5, 581—587 (совместно с М. А. Беляковым, В. Л. Рентыргиным и Л. П. Старчиком).

Новая разновидность метода обогащения в тяжелых средах для крупновкрапленных руд.— Колыма, № 4, 27 — 29 (совместно с Ю. Г. Мелик-Степановым и Ю. М. Сохиным).

Ред.: Задачи обогащения руд и углей Казахской ССР.— Труды выездной сессии Секции обогащения полезных ископаемых ученого совета ИГД им. А. А. Скочинского в Балхаше и Караганде (ноябрь-декабрь 1960). М., Изд-во АН СССР, 175.

Ред.: Программа курса «Металлургия благородных металлов» для высших учебных завед. по спец. 0402 — металлургия цветных металлов. М., Изд-во «Высшая школа», 8.

Исследование действия реагентов при флотации каменных углей. М., Изд-во АН СССР, 1962 (совместно с Н. С. Власовой и В. И. Класеном).

Трибоадгезионная сепарация асбестосодержащих отходов.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского, XIX, 3 — 12 (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. А. Новиковой).

Метод приготовления полониевых  $\alpha$ -излучателей малой активности.— Атомная энергия, 14, вып. 4, 322—324 (совместно с Ю. С. Деевым и Л. П. Старчиком).

О сорбции ксантогенатов щелочных металлов анионитами.— Докл. АН СССР, 143, № 3, 653 — 654 (совместно с С. А. Тэтару).

Рец.: Н. С. Ардашников и др. Защита от радиоактивных излучений.— Цветн. металлы, № 12, 83 (совместно с Б. М. Злобинским, Л. П. Старчиком и М. А. Беляковым).

Рец.: М. Васильев. Металлы и человек. М., Изд-во «Советская Россия».

Пат.: Способ извлечения иридия из производственных растворов, № 150497, кл. 12, 8. Заяв. свид. № 746465/23—4, 4/X-1961 г.— Бюлл. изобр., № 19, 20 (совместно с И. Н. Попковым и Г. В. Кузмичевым).

Пат.: Способ извлечения золота и серебра из цианистых растворов, № 144028, кл. 40а, 22. Заяв. свид. № 699015/22, 24/II-1961 г.— Бюлл. изобр., № 1, 65 (совместно с Б. Н. Ласкорным и Г. Н. Шивриным).

Eletrische Aufbereitung von Materialien mit Faser-Textur (am Beispiel von Chrysotil-Asbestaufwerken) Aufbereitung anorganischer Nichterze Kolloquium in FIA, Freiberg, 1961. Berlin, S. 151 — 166 (Zusammen mit N. F. Olofinsky).

Flotationseigenschaften der Oberflächen einiger nicht sulfidischer Minerale in Anwesenheit von Gasen und Reagentien.— Freiberg. Forschungsh. Berlin, S. 265—274. (In Insammen mit E. M. Chapligna).

Verbesserungen auf dem Gebiet der Steinkohlenflotation. Viertar Internat. Kongr. Steinkohlenaufbereitung, D 5, p. 1 — 7 (Zusammen mit W. I. Klassen).

#### 1963 г.

Золота сплавы.— Краткая химическая энциклопедия, т. 2. М., Изд-во «Советская энциклопедия», 111—112.

Золото.— Краткая химическая энциклопедия, т. 2. М., Изд-во «Советская энциклопедия», 112 — 117.

Иридий.— Краткая химическая энциклопедия, т. 2. М., Изд-во «Советская энциклопедия», 326 — 330.

Рец.: Защита от радиоактивных излучений. М., Металлургиздат.— Цветн. металлы, № 12, 21.

Комплексная переработка свинцово-цинкового сырья. М., Изд-во АН СССР, 152 (совместно с М. Н. Зыряновым).

Применение радиоактивных изотопов для исследования процессов флотации. М., Изд-во АН СССР, 98 (совместно с С. П. Зайцевой, Г. А. Мясниковой, В. И. Тюрниковой и Г. Н. Хажинской).

Проблемы обогащения полезных ископаемых.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 3 — 10.

Применение некоторых реагентов-регуляторов для селективной флотации комплексных редкометалльных продуктов обогащения, содержащих монацит и бастнезит.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 38—48 (совместно с Г. Н. Назаровой и К. Ф. Барышевой).

К вопросу о доводке черновых вольфрамовых концентратов.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 49—58 (совместно с Г. А. Мясниковой).

К вопросу обогащения труднообогатимых вольфрамсодержащих руд.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 59—62 (совместно с Т. Г. Томовым).

Электросепарация железных руд.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 63—80 (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. В. Норкиным).

О влиянии поверхностных свойств сульфидных минералов на адсорбцию флотационных реагентов.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 81—90 (совместно с Р. Ш. Шафеевым).

Изменение электродного потенциала сульфидных минералов под влиянием воздействия кислорода в различных средах.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 109—120 (совместно с Л. Р. Соловьевой).

Физико-химические особенности эмульсионно-окисленной олеиновой кислоты.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 129—136 (совместно с С. Н. Дорохиной).

Исследование окисления поверхности галенита и халькопирита растворами перманганата калия при разделении свинцово-медных концентратов флотацией.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 137—146 (совместно с В. И. Солнышкиным и М. И. Тевонян).

Использование ядерных реакций на  $\alpha$ -частицах для определения некоторых элементов в рудах и продуктах обогащения.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 172—189 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Применение обратного рассеяния  $\beta$ -частиц для контроля качества продуктов обогащения.— Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР, 190—200 (совместно с Ч. А. Александровым и Л. П. Старчиком).

Обеспыливание, классификация и обогащение угольной мелочи на коронных электросепараторах. Технические направления обогащения углей. М., Госгортехиздат, 82—91 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

Комплексное использование минерального сырья и задачи науки в области обогащения полезных ископаемых.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и горн. дело, № 3, 42—49.

Влияние поляризуемости ксантогенатов на элюирование ионообменных смол.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и горн. дело, № 3, 180—181 (совместно с С. А. Тэтару).

Проблема обогащения полезных ископаемых Украинской ССР.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и горн. дело, № 4, 15—21.

О взаимодействии реагентов, регуляторов флотации с редкоземельными минералами цериевой группы.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и горн. дело, № 6, 168—173 (совместно с К. Ф. Барышевой и С. П. Зайцевой).

О механизме действия олеиновой кислоты, окисленной молекулярным кислородом, при селективной флотации титано-циркониевых песков.— Докл. АН СССР, 148, № 3, 651—653 (совместно с С. Н. Дорохиной).

О неэквивалентной экстракции алкиламинами некоторых кислот и щелочного цианида.— Докл. АН СССР, 150, № 5, 1104—1106 (совместно с Г. Н. Шивриным).

О возможности селективного определения некоторых легких элементов с помощью изменения выхода ядерных реакций ( $\alpha$ ,  $n$ ,  $\gamma$ ) и ( $\alpha$ ,  $p$ ,  $\gamma$ ).— Докл. АН СССР, 150, № 6, 1270—1273.

О взаимосвязи электрохимических свойств поверхности ильменита, рутила и ильменорутила с их флотационными характеристиками.— Докл. АН СССР, 152, № 6, 1405—1407 (совместно с Р. Г. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Действие кислорода на олеиновую кислоту.— Докл. АН СССР, 153, № 6, 1350—1352 (совместно с В. И. Солнышкиным и Е. М. Чаплыгиной).

Комплексное использование минерального сырья.— Вестн. АН СССР, № 2, 51—55.

Применение ионообменных смол в некоторых случаях флотации и флотационно-гидрометаллургических процессов.— Изв. вузов, Горн. ж., № 2, 164—173 (совместно с С. А. Тэтару).

Адсорбция кислорода на свежееобнаженной поверхности алмазов.— Изв. вузов, Цвет. металлург., № 1, 32—34 (совместно с В. С. Алексеевым).

Сорбция ионитами некоторых металлов платиновой группы из сульфатных растворов.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 5, 57—63 (совместно с И. Н. Попковым).

Жидкостная экстракция в металлургии благородных металлов.— Цветн. металлург., № 6, 8—12 (совместно с Б. Н. Ласкориним и Г. Н. Шивриным).

Влияние полиакриламида на гидрометаллургический процесс извлечения золота из руд.— Цветн. металлург., № 18, 32—34 (совместно с В. И. Зеленовым и З. М. Штриневой).

Измерение толщины фольги и пленок при помощи ядерной реакции ( $\alpha, n, \gamma$ ).— Приборы и техника эксперимента, № 5, 210—211 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Влияние состава и технологии изготовления алкиларилсульфонатов на их флотационное пенообразующее действие.— Добыча и обогащение руд цветных металлов, № 3, 30—33 (совместно с А. М. Околович, Н. А. Крюковой, В. М. Михайловым и Р. Л. Бычек).

Трибоадгезионная сепарация асбесто-содержащих материалов.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского, 19, 3—12 (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. А. Новиковой).

Ред.: Обогащение руд и углей. М., Изд-во АН СССР.

Ред.: Б. И. Коган. Экономические очерки по редким землям. М., Изд-во АН СССР. 1961.— Горн. ж., № 8, 79—80 (совместно с И. С. Шапиро).

Ред.: Монография о современных методах магнитного обогащения руд (В. И. Кармазин. Современные методы магнитного обогащения руд черных металлов). Госгортехиздат, 1962.— Горн. ж., № 5, 199—203 (совместно с А. П. Квасковым, Н. Ф. Олофинским и В. В. Норкиным).

Об остаточной концентрации ксантогената в условиях промышленного процесса обогатительной фабрики.— Изв. АН СССР, ОТН. Metallург. и горн. дело, № 1, 204—208 (совместно с А. М. Околович и Р. Л. Поповым).

О механизме экстракции аминами в щелочной среде.— Докл. АН СССР, 150, № 4, 870—873 (совместно с Г. Н. Шивриным).

Новая схема флотации сульфидно-окисленных молибденовых руд Восточного Коунрада.— Сб. «Производство и применение новых флотационных реагентов при обогащении полезных ископаемых и о мерах очистки сточных вод обогатительных фабрик Казахстана». Алма-Ата, 3—4 (ротапринт) (совместно с В. И. Тюрниковой, Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

Извлечение ксантогенатов из растворов и из жидкой фазы флотационных пульп золотоизвлекательной и молибденовой фабрик.— Цветн. металлы, № 6, 26—28 (совместно с С. А. Тэтару).

Influence of Surface Properties of Sulphidic Minerals on Adsorption of Flotation Reagents. Mining and Metallurgy, v. 72, N 10, p. 715—722 (In collaboration with R. Sh. Shafeew).

#### 1964 г.

Новые направления глубокого обогащения тонковкрапленных железных руд.— М., изд-во «Наука» (совместно с В. И. Кармазиным, Н. Ф. Олофинским, В. В. Норкиным, В. В. Кармазиным).

Гидрометаллургия с применением ионитов. М., Metallургия (совместно с С. А. Тэтару).

О применении коронных обеспыливателей и классификаторов для обогащения мелких классов полезных ископаемых.— Применение сил электрического поля в промышленности и сельском хозяйстве (По материалам Международ. colloквиума, посвященного физике электростатических сил и их применению, Гренобль). М., ВНИИЭМ, 239—250 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

Применение  $\alpha$ -излучения для электростатической сепарации минералов. Применение сил электрического поля в промышленности и сельском хозяйстве (По материалам Международ. colloквиума, посвященного физике электростатических сил и их применению, Гренобль). М., ВНИИЭМ, 250—255 (совместно с Л. П. Старчиком).

Микроавтордиографическое изучение влияния некоторых факторов на адсорбцию и распределение тридецилата натрия на минералах редкоземельной группы.— Редкоземельные элементы. М., Изд-во АН СССР, 381—388 (совместно с С. П. Зайцевой).

Направления научно-технического прогресса в области флотации углей. Флотация углей на обогатительных фабриках. Материалы отраслевого совещ. по флотации углей в Москве 24—25 марта 1964 г. М., изд-во «Недра», 23—30.

Применение нейтронного активационного анализа для определения меди в продуктах обогащения.— Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу (г. Ташкент, 24—28 октября 1962 г.). Ташкент, изд-во «Наука», 111—116.

О возможности применения нейтронного активационного анализа для определения серебра в растворах.— Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу (г. Ташкент, 24—28 октября 1962 г.). Ташкент, изд-во «Наука», 126—132 (совместно с П. М. Петковым, Г. Х. Стоговой и Л. П. Старчиком).

Гамма-спектроскопическое определение цезия с помощью нейтронного активационного анализа.— Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу (г. Ташкент, 24—28 октября 1962 г.). Ташкент, изд-во «Наука», 133—140 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчиком).

Определение нейтронным адсорбционным методом содержания элементов с большим сечением захвата тепловых нейтронов в продуктах обогащения.— Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу (г. Ташкент, 24—

28 октября 1962 г.). Ташкент, изд-во «Наука», 155—160 (совместно с Л. П. Старчи-ком и Н. Г. Малышевой).

Возбуждение рентгеновской флюоресценции альфа-излучением для анализа руд и продуктов обогащения.— Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу (г. Ташкент, 24—28 октября 1962 г.). Ташкент, изд-во «Наука», 161—166 (совместно с М. А. Беляковым и Л. П. Старчи-ком).

Контроль качества продуктов обогащения по рассеянию бета-излучения.— Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу (г. Ташкент, 24—28 октября 1962 г.). Ташкент, изд-во «Наука» 167—171 (совместно с Л. П. Старчи-ком и др.).

Использование метода поглощения мягких гамма-квантов для определения вольфрама в растворах.— Труды 1-го Всес. координационного совещания по активационному анализу (г. Ташкент, 24—28 октября 1962 г.). Ташкент, изд-во «Наука», 172—177 (совместно с Э. В. Анчевским, Э. И. Русской и Л. П. Старчи-ком).

Применение ионообменных смол для изучения ионного состава жидкой фазы флотационной пульпы.— Интенсификация флотационного процесса. М., изд-во «Наука», 9—17 (совместно с Б. Н. Ласкориным, А. М. Околович, Л. И. Фигурковой и Л. Н. Сидоренко).

Статистическое изучение влияния сернистого натрия и других реагентов на флотацию молибдена в промышленных условиях.— Тезисы конф. по комплексному использованию медно-молибденовых руд (г. Ереван, 1964 г.). Изд-во АН Арм. ССР, 19—20 (совместно с В. И. Тюрниковой, Н. Е. Плаксо, Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

Изыскание флотационных реагентов из отходов промышленности Армении (в порядке постановки проблемы).— Тезисы конф. по комплексному использованию медно-молибденовых руд (г. Ереван, 1964 г.). Изд-во АН Арм. ССР, 31—34 (совместно с К. Ф. Барышевой).

О возможности предварительного обогащения молибденовых руд в тяжелых средах.— Тезисы конф. по комплексному использованию медно-молибденовых руд (г. Ереван, 1964 г.). Изд-во АН Арм. ССР (совместно с Т. Г. Томовым).

О применении сочетаний метилового и высокомолекулярных ксантогенатов в процессах флотации.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлург. и горн. дело, № 1, 184—188 (совместно с Е. А. Анфимовой).

К теории промышленного разделения металлов обменной экстракцией.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлург. и горн. дело, № 3, 107—115 (совместно с П. И. Бобиковым).

Особенности взаимодействия кремнефтористого натрия с ионами в условиях флотации.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлург. и горн. дело, № 4, 167—171 (совместно с Г. Н. Назаровой).

Ионный обмен и экстракция в гидрометаллургии.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлург. и горн. дело, № 6, 32—40.

Влияние галогенных анионов на состояние эмульсии олеиновой кислоты в условиях флотации.— Изв. АН СССР, ОТН. Металлург. и горн. дело, № 6, 186—187 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Применение тормозного излучения  $\beta$ -препаратов для возбуждения фотоядерных реакций.— Докл. АН СССР, 156, № 4, 803—804 (совместно с Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчи-ком).

Радиометрический метод определения целестина.— Докл. АН Тадж. ССР, 7, № 2, 20—24 (совместно с П. М. Соложенкиным, Л. П. Старчи-ком и Э. П. Диколенко).

Применение алкиларилсульфонатов при флотации руд.— Цветн. металлы, № 1, 7—12 (совместно с А. М. Околович и Н. А. Крюковой).

К теории радиоизотопного метода контроля общего содержания железа в пульпе.— Изв. вузов, Горн. ж., № 1, 189—195 (совместно с М. Л. Гольдиным).

Депрессирующее действие гумат-ионов на флотацию магнетита катионным собирателем.— Изв. вузов, Горн. ж., № 8, 152—157 (совместно с Ю. М. Чикиным и Б. В. Левинским).

Исследование действия окисленного рисайкла и продукта его сульфирования при флотации ильменита и магнетита.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 5, 23—28 (совместно с Ю. М. Чикиным).

Применение обратного рассеяния  $\beta$ -частиц для определения трехокси вольфрама в продуктах обогащения.— Добыча и обогащение руд цветных металлов, № 1, 29—31 (совместно с П. М. Соложенкиным, А. Ф. Емельяновым и Л. П. Старчи-ком).

Об активирующем действии небольших количеств цианида при измельчении полиметаллической руды.— Добыча и обогащение руд цветных металлов, № 8, 36—39 (совместно с А. М. Околович, Л. И. Фигурковой и Л. Н. Сидоренко).

Применение алкилсульфата натрия и катионных реагентов при флотации вольфрамсодержащих руд.— Бюлл. Цветн. металлург., № 3, 10—13 (совместно с Г. А. Мясниковой и Н. А. Красниковой).

Доводка черновых вольфрамовых концентратов флотацией с предварительным кондиционированием с кремнефтористым натрием и подогревом пульпы.— Бюлл. Цветн. металлург., № 6, 11—16 (совместно с Г. А. Мясниковой и Н. А. Красниковой).

Сорбционное выщелачивание золотосодержащих руд.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 2, 106—113 (совместно с С. А. Тэтару).

Обогащение оловянных и вольфрамовых руд в тяжелой жидкости с применением гидроциклонов.— Цветн. металлы, № 3, 10—15 (совместно с Т. Г. Томовым).

Определение ртути в продуктах обогащения нейтронным абсорбционным методом.— Завод. лабор., 30, № 7, 824—825 (совместно с Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчином).

Коллективная флотация сульфидного и окисленного молибдена.— Тезисы Алма-Атинского совещания по обогащению КАЗИМС, 23—25 (совместно с В. И. Тюрниковой, Ю. Ю. Рубинштейном и Л. А. Барским).

Сорбция дитиокарбонатов ионитами.— Сб. трудов Ин-та физической химии. Изд-во АН СССР, 85—88 (совместно с С. А. Тэтару).

Пат.: Способ флотационной грануляции и устройство для его осуществления, № 80086, кл. I с., 12. Заяв. свид. № 380940, 25/VI-1948 г.— Бюлл. изобр., № 21, 91 (совместно с И. И. Куренковым).

The use of some of the alkyl aryl sulphonates as foaming agents in the flotation process.— VII Internat. Mineral Processing Congr., September, N. Y. (In collaboration with A. M. Okolovich and G. N. Nazarova).

1965 г.

Комплексное обогащение молибденовых руд. М., изд-во «Недра» (совместно с Л. А. Барским и В. И. Тюрниковой).

Контроль флотационного обогащения по остаточной концентрации ксантогената.— М., ЦИИ инф. и техн.-эконом. исслед. цветной металлург. (совместно с А. М. Околович и Р. Л. Поповым).

Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. М., изд-во «Наука», 1—50 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Магнитная флокуляция тонкоизмельченных магнетитовых кварцитов в процессах магнитного обогащения.— Докл. на 5 научн.-техн. сессии ин-та Механобр, июль 1965 г. Л., Механобр, 1—11 (совместно с В. В. Кармазиным).

Новые реагенты для флотации и экстракции редких металлов.— III Всес. совещ. по синтетическим жирозаменителям, поверхностно-активным веществам и моющим средствам. Тезисы и краткие сообщения. Щебекино, 384 (совместно с К. Ф. Барышевой и В. С. Стрижко).

Сорбция дитиокарбонатов ионитами.— Ионнообменная технология, М., изд-во «Наука», 206—210 (совместно с С. А. Тэтару).

Ионный обмен и экстракция в процессах переработки руд.— Ионнообменные и экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. М., изд-во «Наука», 3—12.

О некоторых характеристиках ионнообменного процесса.— Ионнообменные и экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. М., изд-во «Наука», 13—32 (совместно с С. П. Зайцевой, В. И. Солнышкиным и Т. Ф. Бровкиной).

Экстракция редкоземельных металлов смесью эфиров карбоновых кислот и трибутилфосфатом.— Ионнообменные и экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. М., изд-во «Наука», 33—35 (совместно с П. В. Семеновым).

Выделение редкоземельных элементов из пульпы и растворов, содержащих фториды и фосфаты.— Ионнообменные экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. М., изд-во «Наука», 51—63 (совместно с Н. А. Суворовской и Ю. С. Кузнецовой).

Извлечение редкоземельных элементов карбоновыми кислотами.— Ионнообменные экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. М., изд-во «Наука», 58—63 (совместно с В. С. Стрижко).

Влияние кислорода на олеиновую кислоту.— Ионнообменные экстракционные методы в химико-обогажительных процессах. М., изд-во «Наука», 64—70 (совместно с В. И. Солнышкиным).

Флотационные свойства стрюверита, танталита и микролита.— Флотационные свойства минералов редких элементов. Сб. статей. М., изд-во «Наука», 17—26 (совместно с Э. А. Шрадер).

Пирогаллол как реагент регулятор при флотации несulfидных минералов.— Флотационные свойства минералов редких элементов. Сб. статей. М., изд-во «Наука», 27—33 (совместно с С. А. Тихоновым и Г. С. Уфимцевой).

Применение перманганата калия для разделения сульфидных концентратов.— Флотационные свойства минералов редких элементов. Сб. статей. М., изд-во «Наука», 34—40 (совместно с М. С. Тевонян).

Влияние освещения на флотационное поведение минералов, обладающих полупроводниковыми свойствами.— Флотационные свойства минералов редких элементов. Сб. статей. М., изд-во «Наука», 12—16 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Особенности флотации вольфрамсодержащих руд.— Флотационные свойства минералов редких элементов. Сб. статей. М., изд-во «Наука», 3—11 (совместно с Г. А. Мясниковой и Н. А. Красниковой).

О производстве и использовании гранулированного ферросилиция.— Новые исследования в области обогащения мелких классов углей и руд. М., изд-во «Наука», 55—67 (совместно с В. И. Класеном и И. И. Куренковым).

Коронная электросепарация и применение ее для обогащения, классификации и обеспыливания.— Электрические и магнитные методы сепарации. М., изд-во «Наука», 5—12 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

Трибоадгезионная сепарация различных металлических порошков.— Электрические и магнитные методы сепарации. М., изд-во «Наука», 38—44 (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. А. Новиковой).

Задачи контроля флотационного процесса на основе изучения распределения реагентов-собираателей.— Контроль распределения ксантогената в процессе флотации. М., изд-во «Наука», 3—5.

Ксантогенат в жидкой фазе флотационной пульпы.— Контроль распределения ксантогената в процессе флотации. М., изд-во «Наука», 26—48 (совместно с А. М. Околович).

Перспективы комплексного использования сырья на основе новых методов обогащения полезных ископаемых.— Комплексная переработка полиметаллического сырья. Труды Всес. науч.-техн. конф., декабрь, 1962 г., М., изд-во «Металлургия», 16—26.

Новые направления обогащения руд в тяжелых средах.— Комплексная переработка полиметаллического сырья. Труды Всес. науч.-техн. конф., декабрь, 1962 г., М., изд-во «Металлургия», 33—39 (совместно с Т. Г. Томовым).

О химизме регулирующего действия гексафторсиликата натрия на флотацию некоторых минералов.— Докл. АН СССР, 161, № 6, 1382—1384 (совместно с Л. В. Костиной, Г. Н. Назаровой и В. И. Солнышкиным).

К изучению взаимодействия микролита с некоторыми реагентами при флотации.— Докл. АН СССР, 162, № 1, 147—149 (совместно с Э. А. Шрадер).

Взаимодействие стрюверита и сопутствующих минералов с олеиновой кислотой.— Докл. АН СССР, 162, № 4, 879—882 (совместно с В. И. Солнышкиным и Э. А. Шрадер).

Особенности кинетики флотации с алкилсульфатами.— Докл. АН СССР, 163, № 2, 422—425 (совместно с А. Н. Гребневым и Л. К. Стефановской).

Применение полоний-борного излучателя нейтронов для анализа руд и продуктов обогащения на алюминий.— Докл. АН СССР, 163, № 5, 1202—1204 (совместно с Э. В. Анчевским и М. А. Беляковым).

Применение реакции ( $n, 2n$ ) для определения празеодима и неодима.— Докл. АН СССР, серия хим., 164, № 5, 1095—1096 (совместно с Л. П. Старчиком и В. Т. Тустановским).

Опыт обобщения и кодирования информации по обогащению полезных ископаемых.— Завод. лабор., № 10, 1235—1237 (совместно с Л. А. Барским).

Расчет активности гамма-излучателей для рентгеновского абсорбционного анализа.— Завод. лабор., № 12, 1461—1465 (совместно с Ф. В. Никитиным).

Промышленные испытания метода предварительной аэрации пульпы для повышения селективности флотации сфалерита и пирита.— Цветн. металлург., № 10, 12—16 (совместно с В. И. Тюриковой, Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

О применении флотоотсадки для обогащения руд.— Цветн. металлы, № 4, 9—14 (совместно с С. С. Шахматовым).

Исследование факторов, влияющих на определение лития и бора в продуктах обогащения по ядерной реакции ( $n, \alpha$ ).— Цветн. металлы, № 6, 18—22 (совместно с Ю. А. Джемардяном, Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчиком).

К вопросу о комбинированной схеме доводки мелких классов гравитационных танталитовых концентратов.— Бюлл. «Цветн. металлург.», № 7, 12—14 (совместно с С. И. Полькиным, К. Ф. Барышевой и Т. Б. Найфоновым).

Международный colloquium по сухим и экономичным по расходу воды методам обогащения.— Обогащение руд, № 3, 53—56 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

Закономерности экстракционного распределения цианистых комплексов благородных металлов.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 2, 50—57 (совместно с Г. Н. Шивриным).

Об особенностях закрепления олеиновой кислоты, обработанной кислородом, на поверхности рутила и циркона.— Изв. вузов, Цветн. металлург., № 1, 18—20 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Ленточный электронный весоизмеритель.— Изв. вузов, Горн. ж., № 6, 160—166 (совместно с М. Л. Гольдиным и И. Р. Липецким).

Флотоотсадка — новый вариант флотогравитационного обогащения.— Изв. вузов, Горн. ж., № 8, 172—175 (совместно с С. С. Шахматовым).

О некоторых факторах флотоотсадки при подрешетной подаче диспергированного воздуха.— Изв. вузов, Горн. ж., № 9, 169—174 (совместно с С. С. Шахматовым).

Системы автоматического управления процессом измельчения, удовлетворяющие различным требованиям обогащения.— Изв. вузов, Горн. ж., № 10, 135—137 (совместно с З. В. Утеуш).

К расчету гамма-излучателей для рентгенорадиометрического анализа.— Изв. вузов, Горн. ж., № 11, 162—166 (совместно с Ф. В. Никитиным).

Состояние и перспективы применения радиоизотопных методов в горной промышленности.—Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, № 2, 93—101 (совместно с А. А. Рудановским).

Изучение механизма взаимодействия нафтенных кислот нефтей с поверхностью некоторых минералов.—Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, № 3, 124—131 (совместно с Н. Г. Клименко, В. И. Солнышкиным и А. П. Шапиро).

Некоторые вопросы управления технологическим процессом на обогатительных фабриках.—Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, № 4, 126—130 (совместно с Э. В. Утеуш и Э. В. Утеуш).

Ред.: Флотационные свойства минералов редких металлов. Сб. статей. М., изд-во «Наука».

Ред.: Физико-химические основы действия апольярных собирателей при флотации руд и углей. М., изд-во «Наука».

Ред.: Электрические и магнитные методы сепарации. М., изд-во «Наука».

Ред.: Новые исследования в области обогащения мелких классов углей и руд. М., изд-во «Наука».

Ред.: Контроль распределения ксантогената в процессе флотации. М., изд-во «Наука».

Ред.: Ионнообменные и экстракционные методы в химико-обогатительных процессах. М., изд-во «Наука».

Влияние сернокислой меди и небольших количеств цианида на флотацию сфалерита.—Бюлл. «Цветн. металлург.», № 4, 14—18 (совместно с А. М. Околович, Л. И. Фигурковой).

Флотруемость ортита. Физико-химические методы обогащения.—Науч. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского. М., изд-во «Недра» XXIX, 32—40 (совместно с К. Ф. Барышевой).

Применение радиоактивных изотопов и ядерных излучений для контроля и исследования процессов обогащения.—Сб. докл. VI сессии Научн.-техн. совета ИГД по применению радиоактивных изотопов и ядерных излучений в горном деле. М., сб. 2 (ротапринт), 1—44 (совместно с Л. П. Старчиком и Г. Н. Хажинской).

Определение содержания кремния, железа и марганца в ферросилиции с помощью нейтронного активационного анализа.—Научн. сообщ. ИГД им. А. А. Скочинского. М., XXIX, 106—111 (совместно с Л. П. Старчиком и В. Т. Тустановским).

Об ошибках и оптимальных условиях при вещественном анализе по поглощению  $\gamma$ -излучения.—Сб. «Радиоизотопные методы автоматического контроля в горном деле и обогащении полезных ископаемых». М., ИГД им. А. А. Скочинского, № 2, 11—14 (совместно с Г. И. Михайловым и Л. П. Старчиком).

Оценка точности определения вещественного состава продуктов обогащения методом нейтронной абсорбциометрии.—Сб. «Радиоизотопные методы автоматического контроля в горном деле и обогащении полезных ископаемых». М., ИГД им. А. А. Скочинского, 15—17 (совместно с Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчиком).

Оценка точности определения содержания бериллия, бора и фтора в продуктах обогащения  $\alpha$ -нейтронным методом.—Сб. «Радиоизотопные методы автоматического контроля в горном деле и обогащении полезных ископаемых». М., ИГД им. А. А. Скочинского, 18—23 (совместно с А. П. Кузьмичевым и Л. П. Старчиком).

Определение содержания лития в продуктах обогащения с помощью ядерной реакции ( $n, \alpha$ ).—Сб. «Радиоизотопные методы автоматического контроля в горном деле и обогащении полезных ископаемых». М., ИГД им. А. А. Скочинского, 38—44 (совместно с Г. Б. Стоговой и Л. П. Старчиком).

Некоторые вопросы теории и практики надежности радиоизотопных приборов, используемых при обогащении руд.—Сб. «Радиоизотопные методы автоматического контроля в горном деле и обогащении полезных ископаемых». М., ИГД им. А. А. Скочинского, 80—95 (совместно с М. Л. Гольдиным).

Основные задачи в области создания и внедрения радиоизотопных приборов автоматического контроля технологических процессов добычи и обогащения полезных ископаемых.—Сб. «Радиоизотопные методы автоматического контроля в горном деле и обогащении полезных ископаемых». М., ИГД им. А. А. Скочинского, 3—11 (совместно с А. А. Рудановским).

Die Koronascheidung und ihre Anwendung beim Anreichern, Klassieren und Enttauben.—Kolloquium Trockene und Wassersparende Aufbereitungsverfahren, vom 21 bis 23 April, 1964, in Freiberg. Freiberg. Forschungsh. A. 350, Bergakademie, Freiberg, Leipzig, S. 27—36 (In Gemeinschaft mit N. F. Olofinsky).

Some recent trends in the development of science in the field of mineral processing.—Canad. Metallurg. Quart., v. 4, N 3, p. 219—235.

Freiberger Forschungshefte A. 350, Aufbereitung, 10 Jahre Forschungsinstitut für Aufbereitung VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, p. 57—67.

Перспективы сепарации в высокоинтенсивных магнитных полях.—Сб. «Электрические и магнитные методы сепарации». М., изд-во «Наука», 55—58 (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. В. Кармазиным).

Электросепарация (электрообогатение, электроклассификация, электрообеспыливание).—Энциклопедия. Автоматизация производства и промышленная электроника, 416—422 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

Изучение потерь смолы, возникающих в процессе сорбции из пульпы.— Изв. вузов, Горн. ж., № 10, 23—25.

Роль двухвалентных катионов при флотации кварца.— Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, № 5, 139—143 (совместно с Н. И. Елисеевым и Ф. И. Нагирняком).

Возможности снижения расходов воды при обогащении руд в тетрабромэтано.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского, XXIX, 53—60 (совместно с Т. Г. Томовым).

Перспективы комплексного извлечения сырья на основе новых методов обогащения полезных ископаемых.— Сб. «Комплексная переработка полиметаллического сырья». Изд-во «Металлургия», 16—26.

Пат.: Способ флотационного разделения коллективного титано-циркониевого концентрата, № 176841, кл. I с, 10<sup>01</sup>. Заяв. свид. № 890895, 27/III-1964 г.— Бюлл. изобр., № 24, 8 (совместно с Р. Ш. Шафеевым, В. А. Чантурия).

Пат.: Способ получения дисперсного порошка ферросилиция, № 172853. Заяв. свид. № 862142/22—2 19/X-1963 г.— Бюлл. изобр., № 14, 38 (совместно с В. И. Классеном, И. И. Куренковым и работниками Запорож. ферроспл. завода).

Пат.: Способ извлечения золота, № 171585. Заяв. свид. № 789047/22—2, 26/VII-1962 г.— Бюлл. изобр., № 11, 81 (совместно с Б. Н. Ласкориним, Г. Н. Шивриним, Е. М. Шивриной, Г. А. Коноплевым, Е. А. Зубришким).

## 1966 г.

Ядерно-физические методы контроля вещественного состава. М., изд-во «Наука» (совместно с Л. П. Старчиком).

Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах. М., изд-во «Наука» (совместно с В. И. Солнышкиным).

Магнитная флокуляция тонкоизмельченных магнетитовых кварцитов в процессах магнитного обогащения.— Труды V научн.-техн. сессии ин-та Механобр. Л., Механобр., 2, 269—276 (совместно с В. В. Кармазиным).

Некоторые современные направления развития науки в области технологии первичной переработки полезных ископаемых.— Новые направления в обогащении руд. Материалы совещ. по проблемам обогащения полезных ископаемых. М.—Л., изд-во «Наука», 37—56.

Флотоотсадка — способ обогащения грубоизмельченных руд.— Новые направления в обогащении руд. Материалы совещ. по проблемам обогащения полезных ископаемых. М.—Л., изд-во «Наука», 171—185 (совместно с С. С. Шахматовым).

Радиоизотопные методы анализа вещественного состава полезных ископаемых и продуктов их обогащения.— Новые направления в обогащении руд. Материалы совещ. по проблемам обогащения полезных ископаемых. М.—Л., изд-во «Наука», 134—137 (совместно с Л. П. Старчиком).

Флотация фосфатных шлаков с применением минералов-носителей.— Новые направления в обогащении руд. Материалы совещ. по проблемам обогащения полезных ископаемых. М.—Л., изд-во «Наука», 122—134 (совместно с Л. А. Барским и С. М. Ангеловой).

К вопросу о коллектировании платиновых металлов свинцом.— 7-е совещание по анализу благородных металлов. Тезисы докл. (г. Норильск, 13—18 июля 1966 г.). М., 30—31 (совместно с Н. Я. Семеновой и А. З. Санько).

О скорости флотации в камере флотоотсадочной машины. Обогащение полезных ископаемых Кольского полуострова. М.—Л., изд-во «Наука», 24—30 (совместно с С. С. Шахматовым).

Флотация комплексных железных руд.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского. М., изд-во «Недра», № 36, 3—10 (совместно с К. Ф. Барышевой).

К вопросу флотационного обогащения ильменито-магнетитовых руд.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского. М., изд-во «Недра», 10—19 (совместно с Ю. М. Чинкиным).

О влиянии некоторых факторов на проведение рентгенорадиометрического флуоресцентного анализа.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского. М., изд-во «Недра», 25—33 (совместно с Г. А. Иващенко, Л. П. Старчиком).

Оценка детекторов сцинтилляционных гамма-спектрометров по критерию качества.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского. М., изд-во «Недра», 33—39 (совместно с Л. П. Старчиком и В. Т. Тустановским).

Изучение характера взаимодействия лигнинсодержащих регуляторов с некоторыми несulfидными минералами.— Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского. М., изд-во «Недра», 39—48 (совместно с Г. Н. Назаровой, В. И. Солнышкиным и Л. В. Костиной).

К вопросу об экстракции ртути из солянокислых растворов некоторыми кислородсодержащими органическими растворителями.— Сб. трудов Моск. ин-та стали и сплавов. М., изд-во «Металлургия», 343—349 (совместно с З. А. Анисимовой и В. Г. Типисвой).

Некоторые вопросы теории и технологии взаимодействия реагентов с минералами.— Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 5—9.

Фотохимическая интенсификация процесса флотации минералов, обладающих полу-

проводниковыми (лоистами).—Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 43—45 (совместно с Л. Г. Мчедlishvili).

О роли окислительно-восстановительных реакций при флотации сульфидных минералов.—Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 45—50 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и М. А. Сальниковым).

Влияние состава некоторых сульфидных минералов на механизм взаимодействия с олеиновой кислотой.—Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 32—42 (совместно с Э. А. Шрадер).

О взаимодействии электрофизических и электрохимических параметров реального кристалла.—Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 24—28 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и Ю. Н. Матвеевым).

Разделение свинцово-медных концентратов высшими растворимыми марганцевыми соединениями.—Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 56—59 (совместно с М. С. Тевонян).

Некоторые физико-химические факторы, влияющие на флотацию рудных минералов и жидкостную экстракцию.—Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 78—99 (совместно с В. И. Солнышкиным).

Влияние типа химической связи на поверхностные свойства галенита и его флотуемость.—Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М., изд-во «Наука», 100—110 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и Т. Д. Джакиповым).

Влияние освещения в пределах видимой области спектра на электрокинетические свойства марганцевых минералов.—Докл. АН СССР, 167, № 5, 1100—1101 (совместно с Л. Г. Мчедlishvili и Р. Ш. Шафеевым).

Влияние частоты электрического поля на оптические и структурные свойства воды.—Докл. АН СССР, 168, № 1, 152—153 (совместно с С. А. Брунсом, В. А. Чантурия и Р. Ш. Шафеевым).

Особенности взаимодействия фтористого натрия с олеиновой кислотой при флотационном разделении титановых и циркониевых минералов.—Докл. АН СССР, 168, № 4, 864—866 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

О механизме экстракции ртути кислородсодержащими органическими растворителями.—Докл. АН СССР, 163, № 6, 1331—1334 (совместно с З. А. Анисимовой).

Экстракция ртути алифатическими монокарбоновыми кислотами фракции  $C_7—C_9$  из азотнокислых растворов.—Докл. АН СССР, 169, № 1, 120—122 (совместно с З. А. Анисимовой).

О влиянии формы нахождения некоторых четвертичных аммониевых соединений на процесс экстракции.—Докл. АН СССР, 169, № 5, 1141—1144 (совместно с В. Д. Дятловым).

Полупроводниковые свойства минералов и оценка их адсорбционно-химической активности.—Докл. АН СССР, 170, № 4, 890—892 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и Е. А. Чантурия).

Применение ядерной реакции ( $n, \gamma$ ) для определения содержания кадмия.—Докл. АН СССР, 171, № 2, 393—394 (совместно с Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчиком).

Влияние разбавителей на экстракцию редкоземельных элементов карбоновыми кислотами.—Докл. АН СССР, 171, № 6, 1348—1351 (совместно с В. С. Стрижко и Ю. С. Федотовым).

Физико-химические проблемы обогащения полезных ископаемых (семинар Научн. совета Ин-та минеральных ресурсов АН УССР. г. Симферополь, 28 сентября—4 октября 1965 г.).—Вестн. АН СССР, № 1, 148.

Электронно-ионная технология в обогащении полезных ископаемых (Объединенная сессия Научн. совета по физико-химическим проблемам обогащения полезных ископаемых АН СССР, Научн. Совета по проблеме «Электронно-ионная технология» и Ученого совета ИГД им. А. А. Скочинского, 12—14 апреля, Москва).—Вестн. АН СССР, № 8, 106 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

О технологии и технике извлечения минеральных частиц размерами выше флотационной и ниже оптимальной гравитационной крупности.—Цветн. металлы, № 8, 26—29.

Определение содержания индия в растворах методом адсорбционного рентгенофлуориметрического анализа.—Изв. вузов, Цветн. металлург., № 1, 13—19 (совместно с Г. И. Михайловым, Г. А. Иващенко и Л. П. Старчиком).

Памяти Г. П. Славнина.—Изв. вузов, Цветн. металлург., № 4, 150 (совместно с др.). Инфракрасные спектры некоторых фракций синтетических карбоновых кислот ряда  $C^nH_{2n+1}COOH$  и их сульфатных мыл, применяемых во флотации.—Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, № 1, 87—91 (совместно с В. И. Солнышкиным, К. Ф. Барышевой, И. Н. Савкиной).

Радиоизотопные средства автоматического контроля в горном деле и обогащении полезных ископаемых.—Изотопы в СССР, № 2, 5—9 (совместно с А. А. Рудановским).

Обобщение результатов промышленных испытаний отечественного гранулированного ферросилиция в качестве утяжелителя.—Цветн. металлург., № 12, 20—21 (совместно с З. П. Бельх и Ю. С. Бадеевым).

Опыт обогащения золото-медно-мышьяковых руд с получением золото-медных и золото-мышьяковых концентратов.—Цветн. металлург., № 11, 15—18 (совместно с А. И. Никулиным и И. И. Рычковым).

Применение реагентов-пептизаторов для улучшения физико-механических свойств тяжелых суспензий из гранулированного ферросилиция.—Цветн. металлург., № 14, 24—25 ((совместно с В. И. Классеном, В. И. Литовко, З. П. Белых).

Флотация повеллита в кондиционный молибденовый концентрат.—Цветн. металлург., № 17, 20—21 (совместно с В. И. Тюрниковой и И. Е. Плакса).

Влияние электромагнитных колебаний на физические свойства воды при флотации минералов.—Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, № 3, 116—119 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Статистическое планирование опытов флотации.—Обогащение руд, № 4, 48—51 (совместно с Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

Некоторые закономерности экстракции хлоридных соединений ртути органическими растворителями.—ЖНХ, 11, вып. 4, 854—858 (совместно с З. А. Анисимовой и В. Г. Типовой).

Изучение потерь смолы, возникающих в процессе сорбции металлов из пульпы.—Изв. вузов, Горн. ж., № 4, 138—141 (совместно с Ю. В. Зубаревым).

Применение спектрометра с защитой антисовпадениями для активационного анализа.—Изв. вузов, Горн. ж., № 7, 155—157 (совместно с Л. П. Старчиком и В. Т. Тустановским).

Динамика системы автоматического регулирования замкнутого цикла измельчения и классификации руд.—Изв. вузов, № 11, 152—155 (совместно с М. Л. Гольдиным и И. Р. Линедким).

Электрохимическое изучение поверхностных свойств зерен ферросилициевой суспензии.—Колыма, № 8, 23—25 (совместно с З. П. Белых и Р. Ш. Шафеевым).

Методы экспресс-анализа на основе применения радиоактивных излучений.—Уч. зап. ЦНИИолово, № 2, 85—94 (совместно с А. П. Кузьмичевым и Л. П. Старчиком).

Комплексно использовать руды.—Правда, 3 июня 1966 г.

Ред.: Новые направления в обогащении руд.—Материалы совещания по проблемам обогащения полезных ископаемых. М.—Л., изд-во «Наука» (совместно с В. А. Алексеевым).

Ред.: В. В. Громов. Краткий курс радиохимии. М., изд-во «Металлургия».

Изменение флотуемости сульфидов при измельчении руды в металлической и фарфоровой мельницах.—Бюлл. «Цветн. металлург.», № 7, 17—21 (совместно с А. М. Околович, Л. И. Фигурковой, Л. Н. Сидоренко).

О взаимосвязи полупроводниковых свойств цинковой обманки с ее флотационным поведением.—Изв. вузов, Цветн. металлург., № 3, 3—5 (совместно с С. Кметь и В. А. Чантурия).

Влияние  $\gamma$ -излучений на собирательные свойства олеиновой кислоты в процессе разделения титано-циркониевых минералов.—Бюлл. «Цветн. металлург.», № 23, 23—25 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Сепарация тонковкрапленных железных руд электрическим и сухим магнитными методами. Доклад на заседании, посвященном обсуждению вопросов применения сил электрического поля для сепарации различных полезных ископаемых и материалов. Изд. ИГД им. А. А. Скочинского (ротапринт) (совместно с Н. Ф. Олофинским).

Сепарация тонкодисперсных материалов. Изд. ИГД им. А. А. Скочинского (ротапринт) (совместно с Н. Ф. Олофинским и В. А. Новиковой).

Электронно-ионная технология в обогащении полезных ископаемых. Объединенная сессия.—Вестн. АН СССР, № 8, 15—17 (совместно с Н. Ф. Олофинским).

Статистическая оценка воспроизводимости и расчет результатов флотационных опытов.—Сб. «Материалы совещания лабораторий геологических организаций». ВИМС, 32—48 (совместно с Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

Пат.: Магнитный сепаратор, № 186351, кл. 1в, 4/01. Заяв. свид. № 1021157, 26/VII-1965 г.—Бюлл. изобр., № 19, 7, (совместно с Н. Ф. Олофинским, В. В. Кармазиным, Б. Д. Бесовым).

Electric methods of concentration. United Nations. Inter-regional seminar on ore concentration in water-short areas. N. Y., February, 28 p. (In collaboration with N. F. Olofinsky).

Review of electrical separation methods in mineral technology.—Mineral processing and Extractive Metallurgy, Trans. Inst. Mining and Metallurgy, Sect. C, v. 75, N 1, p. 57—64.

1967 г.

О взаимодействии флотационных реагентов с некоторыми несulfидными минералами редких металлов. М., изд-во «Наука» (совместно с Э. А. Шрадер).

Различие ионного состава жидкой фазы пульпы и флотуемости сульфидов при измельчении полиметаллической руды на фабрике и в лаборатории.—Взаимодействие минералов с реагентами при флотации. М., изд-во «Наука», 6—16 (совместно с А. М. Околович, Л. И. Фигурковой и Г. П. Бедриной).

Влияние пирогаллола на флотационные свойства минералов.—Взаимодействие минералов с реагентами при флотации. М., изд-во «Наука», 27—30 (совместно с Р. Ш. Шафеевым, В. А. Чантурия и М. А. Сальниковым).

Закрепление флотационных реагентов на минералах и их растворимость.— Взаимодействие минералов с реагентами при флотации. М., изд-во «Наука», 30—37 (совместно с В. И. Солнышкиным).

Ред.: Применение новых физических и физико-химических воздействий на пульпу при обогащении полезных ископаемых. М., изд-во «Наука». Предисловие, 3—4.

Изучение сорбции родан- и тиосульфат-ионов анионитами АН-1, АН-2Ф и АВ-17.— Изв. вузов, Горн. ж., № 3, 148—152 (совместно с В. А. Алексеевой и А. З. Золотопуп).

Определение содержания вольфрама по К-скачку поглощения рентгеновского излучения.— Цветн. металлы, № 4, 27—29 (совместно с Г. И. Михайловым, Л. П. Старчином и М. И. Силенко).

Активационный анализ с применением матричного метода.— Докл. АН СССР, 172, № 1, 104—106 (совместно с Л. П. Старчином и В. Т. Тустановским).

К механизму действия аполярных собирателей и некоторых поверхностно-активных веществ при пенной флотации.— Докл. АН СССР, 173, № 4, 883—886 (совместно с В. И. Мелик-Гайказяном и В. В. Ворончихиной).

Об особенностях разделения редкоземельных металлов карбоновыми кислотами в присутствии комплексообразователя.— Докл. АН СССР, 174, № 1, 162—165 (совместно с В. С. Стрижко и Ю. С. Федотовым).

К вопросу об учете ошибки флотационных экспериментов при исследовании руд на обогатимость.— Завод. лабор., № 1, 64—70 (совместно с В. И. Тюрниковой, Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

Ред.: С. Л. Плоткин. Петр Григорьевич Соболевский. М., изд-во «Наука», 1966.— Природа, № 3, 124—125.

Новые реагенты для флотации комплексных руд редких металлов.— Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, СО АН СССР, № 1, 81—88 (совместно с К. Ф. Барышевой и В. И. Солнышкиным).

Обогащение комплексных щелочных сенинтов центральной Армении.— Сб. труды НИГМИ, вып. VI, изд-во «Недра», 365—377 (совместно с К. Ф. Барышевой и Г. Э. Кочанян).

Применение статистического планирования экспериментов при определении оптимального режима флотации.— Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, СО АН СССР, № 3, 80—86 (совместно с В. И. Тюрниковой, Ю. Б. Рубинштейном и П. Ф. Стацур).

Влияние магнитной обработки воды на смачиваемость минералов.— Изв. вузов, Горн. ж., № 9, 149—151 (совместно с Г. Н. Хажинской и С. А. Стецкой).

Изменение электродного потенциала сульфидов в растворе пенообразователей.— Исследование реагентов и реагентных режимов при флотации руд. М., изд-во «Наука», 3—8 (совместно с А. М. Околович и Л. Н. Сидоренко).

Исследование параметров контроля процесса флотации окисленно-сульфидных медных руд на одной из обогатительных фабрик.— Исследование реагентов и реагентных режимов при флотации руд. М., изд-во «Наука», 66—74 (совместно с А. М. Околович, Р. Л. Поповым и Г. П. Бедриной).

Применение заряженных частиц, сопровождающих реакции на нейтронах для определения изотопного состава бора, лития и водорода.— Радиохимия, 9, № 4, 501—504 (совместно с Ю. А. Джемардяном, Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчином).

Ускоренный метод определения бария в присадках и смазочных маслах.— Нефтепереработка и нефтехимия, № 5, 20—22 (совместно с С. Ф. Гавриловой, И. С. Паниди и Л. П. Старчином).

Флотация минералов в поле действия радиоактивного излучения.— Докл. АН СССР, 175, № 3, 663—665 (совместно с Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчином).

Анализ редкоземельных элементов на быстрых нейтронах.— Завод. лабор., № 9, 1098—1100 (совместно с Л. П. Старчином и В. Т. Тустановским).

Применение  $\gamma$ -квантов радиационного захвата нейтронов для определения содержания кадмия и бора в продуктах обогащения.— Завод. лабор., № 9, 1100—1102 (совместно с Н. Г. Малышевой, Л. П. Старчином и И. Д. Зданович).

Применение ядерной реакции ( $n, \gamma$ ) для определения содержания кадмия.— Докл. АН СССР, 172, № 2, 393—394 (совместно с Н. Г. Малышевой и Л. П. Старчином).

Критерии оптимизации разделительных процессов. М., изд-во «Наука», 118 (совместно с Л. А. Барским).

Некоторые вопросы применения общей теории разделения к расчету и оптимальному управлению флотационными установками.— Сб. «Современное состояние и задачи селективной флотации руд». М., изд-во «Наука», 82—94 (совместно с И. Ш. Зайденбергом, Г. А. Австрейхом и Л. А. Барским).

О механизме закрепления эмульгированных аполярных реагентов на угольных частицах при флотации.— Кокс и химия, № 10, 7—9 (совместно с В. И. Мелик-Гайказяном и В. В. Ворончихиной).

Границы использования  $\text{Co}^{60}$  и  $\text{Cs}^{137}$  при дискретном контроле уровней.— Атомная энергия, 22, вып. 6, 505—506 (совместно с М. Л. Гольдиным).

О влиянии несulfидных минералов на кинетику флотации галенита из растворов сернистого натрия.— Цветн. металлы, № 9, 32—34 (совместно с Н. И. Елисеевым).

Некоторые особенности растворения окислов, имеющих полупроводниковые свой-

ства. — Докл. АН СССР, Химия, 175, 140—144 (совместно с Ю. Н. Матвеевым, Б. Я. Полторавцевым и Л. В. Сторожевым).

К основам прилипания некоторых минералов к липким поверхностям. — Научн. сообщен. ИГД им. А. А. Скочинского. М., изд-во «Недра», XXXV, 18—21 (совместно с И. И. Куренковым).

Современные направления статистического анализа флотационного процесса. — Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых, № 5, 163—172 (совместно с Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

Выбор и анализ параметров оптимизации процесса обогащения полезных ископаемых. — Изв. вузов, Горн. ж., № 12, 162—167 (совместно с Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

Современное направление исследований селективной флотации руд цветных и редких металлов. — Сб. «Современное состояние и задачи селективной флотации руд». М., изд-во «Наука», 5—14.

Пат.: Флотоотсадочная машина, № 201263, кл. Ис. 5. Заяв. свид. № 939660, 18/I-1965 г. — Бюлл. изобр., № 18, 5 (совместно с С. С. Шахматовым и А. Г. Ефремовым).

Пат.: Электретный барабанный сепаратор, № 20570. Заяв. свид. № 1057339/22—3 21/II-1966 г. — Бюлл. изобр., № 24, 35 (совместно с Н. Ф. Олофинским, Р. Ш. Шафеевым, Л. П. Старчиком, Б. Д. Бесовым).

Некоторые данные по флотации вольфрамитсодержащих отходов новой флотационной секции Акчатауской обогатительной фабрики. — Сб. информационных материалов «Опыт усовершенствования технологии обогащения и исследование на обогатимость руд цветных и драгоценных металлов». М., ЦИИН, 42—46 (совместно с Г. А. Мясниковой и Н. А. Красниковой).

Экспериментальное исследование флотационного процесса с применением статистических методов. — Сб. «Современное состояние и задачи селективной флотации руд». М., изд-во «Наука», 94—107 (совместно с Л. А. Барским и Ю. Б. Рубинштейном).

#### 1968 г.

Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационным поведением. — Труды VIII Международ. конгресса по обогащению полезных ископаемых. Л., 1—8 (совместно с Р. Ш. Шафеевым и В. А. Чантурия).

Современные направления статистического анализа флотационного процесса. — Физ.-хим. проблемы разработки полезных ископаемых, № 2, 61—71 (совместно с Л. А. Барским, Ю. Б. Рубинштейном).

Выбор и анализ параметров оптимизации процесса обогащения полезных ископаемых. — Изв. вузов, Горн. ж., № 3, 162—167.

# СОДЕРЖАНИЕ

## I. Амальгамация. Форма нахождения благородных металлов в рудах

О влиянии минералогического состава на условия извлечения благородных металлов при обогащении полиметаллических руд . . . . .	6
Форма частиц золота в рудах и влияние ее на процессы извлечения . . . . .	14
Рациональный анализ руд благородных металлов . . . . .	18
Система золото — ртуть . . . . .	23
Система платина — ртуть . . . . .	41
Физико-химические основы процесса амальгамации . . . . .	50
О влиянии потенциала поверхности на краевой угол смачивания золота ртутью . . . . .	61

## II. Выщелачивание и выделение металлов из раствора

Проблемы интенсификации гидрометаллургических процессов извлечения золота . . . . .	68
Скорость растворения золота в цианистых растворах в зависимости от состава жидкой фазы: влияние комплексных синеродистых солей цинка, меди и железа, едкого натра и извести . . . . .	76
Использование кислорода при обработке золотых руд . . . . .	88
Автоклавное выщелачивание золота и серебра из продуктов сложного состава . . . . .	107
Изучение процесса окисления арсенопирита кислородом под давлением при повышенной температуре в щелочной среде . . . . .	111
О растворении золота и серебра в тиомочевине . . . . .	118
К теории осаждения металлов из растворов металлическими осадителями . . . . .	121
Осаждение золота цинковой амальгамой из цианистого раствора и непосредственно из пульпы . . . . .	129

## III. Ионнообменные и экстракционные процессы

Ионный обмен и экстракция в гидрометаллургии . . . . .	138
Извлечение золота из цианистых растворов ионнообменными смолами . . . . .	146
К теории сорбции цианистых комплексных анионов на некоторых анионитах . . . . .	153
О сорбционном выщелачивании в некоторых гидрометаллургических процессах . . . . .	156
Сорбция ионитами некоторых металлов платиновой группы из сульфатных растворов . . . . .	159
Исследование влияния концентрации свободной соляной кислоты и платины на сорбцию комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$ ионитами . . . . .	165
Изучение потерь смолы, возникающих в процессе сорбции металлов из пульпы . . . . .	171
Жидкостная экстракция цианистых комплексов золота и серебра из цианистых растворов . . . . .	175

О механизме экстракции аминами в щелочной среде . . . . .	179
Экстракция золота, платины и палладия изоамиловым спиртом . . . . .	183
Влияние разбавителей на экстракцию редкоземельных элементов карбоновыми кислотами . . . . .	186
Извлечение редкоземельных металлов методом экстракции . . . . .	191
О влиянии формы нахождения некоторых четвертичных аммониевых соединений на процесс экстракции . . . . .	197
О механизме экстракции ртути кислородсодержащими органическими растворителями . . . . .	201

#### IV. Неопубликованные статьи

Некоторые вопросы теории селективного выщелачивания соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами . . . . .	206
О взаимосвязи электрофизических параметров сульфидных минералов с процессом их растворения . . . . .	213
Некоторые закономерности влияния магнитных полей на физико-химические свойства воды и растворов в процессах растворения . . . . .	222
Влияние кислорода на сорбционные свойства анионитов . . . . .	227
Библиография трудов И. Н. Плаксина . . . . .	233

**О влиянии минералогического состава на условия извлечения благородных металлов при обогащении полиметаллических руд.** Плаксин И. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 6—13.

Излагаются экспериментальные результаты исследований форм нахождения золота в полиметаллических рудах с высоким содержанием благородных металлов, в основном в свободном состоянии, в виде крупных зерен.

Микроскопическим исследованием установлено, что размер вкраплений золота колеблется от десятых долей микрона до нескольких сот микронов (250 мк и выше).

Указывается, что извлечение золота из хвостов представляет весьма сложную задачу как для обогащения, так и для гидрометаллургии. Помимо этого отмечается, что в циклах измельчения руды происходит высокая аккумуляция свободного золота, что приводит к его переизмельчению и затиранию поверхности. Еще ранее было установлено, что особенностью исследуемых полиметаллических руд является нахождение золота в самой массе сульфидных зерен в форме тонкодисперсной ассоциации, а также покрытие пленкой. Для повышения извлечения золота из руд рекомендуется: ввести после цинковой флотации концентрацию хвостов фабрики на стационарных шлюзах с мягким покровом, со смывом с них концентрата; установить отсадочные машины в I и II циклах измельчения, с установкой между ними межцикловой флотации в двухкамерных машинах. Ввести пиритную флотацию в схему фабрики с целью повышения извлечения золота в пиритный концентрат.

Иллюстраций 8, библиогр. 8 назв.

УДК 669.213.

**Форма частиц золота в рудах и влияние ее на процессы извлечения.** Плаксин И. Н., Шабарин С. К. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия, Изд-во «Наука», 1972 г., 14—18.

Авторы разработали метод выделения металлического золота из руд. Полученные золотинки были изучены под микроскопом и установлено, что преобладающей формой их является плоскостная; имеются также золотинки сферической и палочковидной формы. Одни золотинки имеют плотное (массивное) строение, другие — более тонкую ажурную структуру.

Изучена деформация, которую частицы претерпевают в результате измельчения материала, причем наиболее распространено образование плоских, расплюснутых частиц.

Авторы считают, что деформация частиц, выражающаяся в сглаживании рельефа золотинки, приводит к понижению флотируемости золота, подобно впрессовыванию минеральной пыли в поверхность металла.

Иллюстраций 1, библиогр. 8 назв.

УДК 543.77.

**Рациональный анализ руд благородных металлов.** Плаксин И. Н., Астафьева А. В., Воскресенская М. М. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 19—23.

В статье приведены данные по рациональному анализу золотых и платиновых руд.

Рациональный анализ позволяет установить распределение благородных металлов между минеральными компонентами руды.

Последнее облегчит выбор технологической схемы обработки руды, позволит установить причины недоизвлечения благородных металлов и наметить пути повышения извлечения последних. Методика рационального анализа состоит в применении комбинации следующих технологических и химических операций: активная амальгамация, магнитная сепарация, отмучивание шламов, обработка кислотами и перекисью водорода.

УДК 546.49.

**Система золото — ртуть.** Плаксин И. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 23—41.

Излагаются результаты исследования системы золото — ртуть методами термического и микрографического анализа.

Установлено, что золото дает со ртутью ряд соединений, отвечающих формулам:  $\text{AuHg}$ ,  $\text{Au}_2\text{Hg}$ ,  $\text{Au}_3\text{Hg}$ ; первое соединение существует до температуры  $310^\circ$ , после чего разлагается с образованием  $\text{Au}_2\text{Hg}$  и выделением жидкой фазы. При температуре  $402^\circ$   $\text{Au}_3\text{Hg}$  диссоциирует с образованием  $\text{Au}_2\text{Hg}$  и выделением Hg. При температуре  $420^\circ$   $\text{Au}_3\text{Hg}$  разлагается с выделением жидкого расплава и твердого раствора ртути в золоте.

Образование трех соединений разделяет кривую растворимости (ликвидус) на 6 ветвей. Переходные точки: первая —  $36^\circ$ , вторая —  $122^\circ$  и 1,3 ат. % Au, третья —  $310^\circ$  и 13,5 ат. %, четвертая —  $402^\circ$  и 50,3 ат. %, пятая —  $420^\circ$  и 55,6 ат. % Au.

На основании экспериментальных данных построена диаграмма плавкости.

Иллюстраций 10, библиогр. 25 назв.

УДК 546.49.

**Система платина — ртуть.** Плаксин И. Н., Суворовская Н. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 41—49.

Авторами получены амальгамы платины после активирования поверхности этого металла водородом, выделявшимся при электролизе слабосолевого раствора.

Исследование амальгам методами термического, рентгеновского и микрографического анализа и растворимости ртути в платине позволяет сделать выводы о характере системы платина — ртуть.

Установлено наличие твердого раствора ртути в платине и трех интерметаллических соединений:  $\beta$  — в границах от 73 — до 76 ат. %,  $\gamma$  — от 60 до 70 и  $\sigma$  — от 45 до 55 ат. % Hg.

На основании проведенного исследования построена диаграмма состояния системы платина — ртуть, обнаруживающая некоторую аналогию с диаграммами других систем благородных металлов.

Таблиц 1, иллюстраций 4, библиогр. 17 назв.

**Физико-химические основы процесса амальгамации.** Плаксин И. Н., Кожухова М. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 50—61.

В статье изложены результаты работы по изучению теоретических основ процесса амальгамации. Проведено изучение смачивания золота ртутью в зависимости от состава твердой и жидкой фазы.

Методика исследования состояла в измерении краевого угла смачивания методом проектирования капли ртути, нанесенной на пластинку золота с помощью параллельного пучка света от вольтовой дуги на экран, на котором очерчивались ее контуры. Измеренный краевой угол выражался через косинус.

Результаты изучения краевого угла смачивания дают возможность сопоставить ряд факторов, определяющих величину извлечения золота и серебра амальгамацией, с величиной краевого угла. Это позволяет дать для ряда случаев количественную физико-химическую характеристику ряда условий извлечения амальгамацией благородных металлов.

Таблиц 8, библиогр. 6 назв.

УДК 669.21.

**О влиянии потенциала поверхности на краевой угол смачивания золота ртутью.** Плаксин И. Н., И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 61—66.

Изучено влияние потенциала металлических фаз на краевой угол смачивания золота ртутью; ртуть наносилась на пластинку золота и играла роль катода. Для этого пластинка золота погружалась в кювету с водой и на ее поверхность наносилась ртуть, в которую погружалась проволока, присоединенная к отрицательному полюсу генератора. Пластинка амальгамировалась в 2 раза быстрее, чем в обычных условиях. При изменении вольтажа в пределах от 3 до 6,5 в зависимости сохранялась.

Изменение  $\cos \theta$  в зависимости от отрицательного потенциала происходит в небольших пределах, не превышает возможную ошибку измерения.

Другая серия опытов была поставлена в условиях, когда ртуть являлась анодом. Смачивания золота не происходило.

Улучшение смачивания ртутью золота в случае присоединения катода к поверхности одной из металлических фаз можно объяснить поляризацией поверхности ртути (в случае присоединения анода — действие отрицательное), различным перенапряжением водорода на поверхности двух металлических фаз и удалением оксидной пленки в результате активации смачиваемой поверхности.

Таблицы 2, иллюстрации 2, библиогр. 6 назв.

УДК 669.213.

**Проблемы интенсификации гидрометаллургических процессов извлечения золота.** Плаксин И. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 68—76.

Излагаются результаты работ автора, а также других исследователей по интенсификации гидрометаллургических процессов за счет видоизменения процессов выщелачивания и окисления, амальгамации, обезжелезивания, осаждения металла из растворов при переработке руд и продуктов передела благородных металлов.

Иллюстраций 4 назв.

УДК 669.21.

**Скорость растворения золота в цианистых растворах в зависимости от состава жидкой фазы; влияние комплексных синеродистых солей цинка, меди и железа, едкого натра и извести.** Плаксин И. Н., Суворовская Н. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 76—87.

Изучено влияние состава жидкой фазы на скорость растворения золота и его сплавов; установлено вредное влияние синеродистых солей меди, цинка и железа, а также едкого натра и извести вследствие образования пленок на поверхности золота и изменения электрохимического потенциала металла.

Наиболее плотные пленки образуются в присутствии комплексной цианистой соли меди, а также в присутствии едкого натра.

Образование пленок подтверждается фотографированием и качественным анализом.

Таблиц 18, иллюстраций 4, библиогр. 9 назв.

УДК 669.213.

**Использование кислорода при обработке золотых руд.** Плаксин И. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 88—107.

Излагаются физико-химические основы теории процессов растворения золота в присутствии кислорода, на основе которых установлена возможность интенсификации извлечения золота за счет: 1) предварительного накислороживания цианистых растворов, 2) цианирования в атмосфере кислорода и 3) цианирования под давлением воздуха. Показаны экономический эффект цианирования накислороженными растворами, а также новые области применения кислорода при обработке руд.

Таблиц 2, иллюстраций 11, библиогр. 18 назв.

**Автоклавное выщелачивание золота и серебра из продуктов сложного состава.** Плаксин И. Н., Синельникова А. И. И. Н. Плаксин. Избранные труды Гидрометаллургии. Изд-во «Наука», 1972 г. 107—110.

Излагаются экспериментальные результаты исследования по изучению возможности изменения кислородно-автоклавного процесса в щелочных растворах для извлечения золота и серебра из золотосодержащих руд сложного вещественного состава.

На примере растворения пластин из серебра, золота и их сплавов (90% Au и 10% Ag) вскрыта физико-химическая сущность процесса автоклавного выщелачивания.

При применении кислородно-автоклавного процесса для извлечения золота и серебра из концентрата весьма сложного вещественного состава достигнуто высокое извлечение в раствор золота (99,5%) и серебра (85%).

На основании результатов исследования предложена схема переработки флотационного концентрата.

Иллюстраций 3, библиогр. 11 назв.

УДК 622.791.

**Изучение процесса окисления арсенопирита кислородом под давлением при повышенной температуре в щелочной среде.** Плаксин И. Н., Мазурова А. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 111—118.

Излагаются экспериментальные результаты процесса окисления арсенопирита кислородом под давлением при повышенной температуре в щелочной среде.

Установлено, что наиболее приемлемой средой для растворения арсенопирита в условиях кислородно-автоклавного процесса является водный раствор едкого натрия. Основные факторы, влияющие на окисление арсенопирита, — температура, концентрация едкого натрия, давление и перемешивание. С повышением концентрации едкого натрия до 15% извлечение мышьяка в раствор растет. Зависимость окисления арсенопирита от давления определяется влиянием концентрации кислорода в газовой фазе на скорость химического процесса. В начальной стадии процесс характеризуется высоким расходом кислорода. Повышение давления кислорода более 10 ат оказывает слабое влияние на длительность процесса. С увеличением температуры и продолжительности выщелачивания переход As и S в раствор увеличивается до некоторого предела, после которого начинается выделение As и частично S из раствора за счет вторичных реакций. Практически полное окисление арсенопирита и перевод As на 98—99% в раствор достигается при 100° за 4 ч, при 120° за 2 ч, при 150° за 1 ч (прочие условия: начальное давление 20 ат, начальная концентрация едкой щелочи по 15%). Существенное влияние на положение равновесия реакции в растворе оказывает pH раствора: увеличение концентрации H<sup>+</sup> сдвигает реакцию окисления арсенопирита в сторону образования нерастворимых соединений As (арсенатов железа); при pH меньше 8 начинается выделение As из раствора.

Таблиц 1, иллюстраций 4, библиогр. 13 назв.

УДК. 669.21.22.

**О растворении золота и серебра в тиомочевине.** Плаксин И. Н., Кожухова М. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г. 118—121.

В статье изложены результаты работы, проведенной с целью изыскания растворителей золота и серебра взамен токсичных цианистых соединений, применяющихся для извлечения этих металлов в цианистом процессе. Из числа испытанных новых растворителей золота и серебра, представляющих преимущественно органические соединения, наибольший интерес представляет тиомочевина.

Методика исследования: опыты проводились с порошкообразным и листовым х. ч. золотом и х. ч. листовым серебром при перемешивании наagitаторе типа Вагнера.

Показана возможность растворения золота и серебра в кислом растворе тиомочевины в присутствии небольших количеств окислителя. Растворы тиомочевины, после растворения в них золота и серебра, с течением времени мутнеют вследствие выпадения серы, что отрицательно влияет на дальнейшее растворение золота и серебра. Присутствие в растворе хлорного железа задерживает выпадение серы на более продолжительное время.

Таблиц 2, библиогр. 5 назв.

УДК 542.65.

**К теории осаждения металлов из растворов металлическими осадителями.** Плаксин И. Н., Суворовская Н. А., Будникова О. К. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 121—129.

Излагаются экспериментальные данные исследования скорости осаждения золота цинком в зависимости от интенсивности перемешивания цианистого раствора, температуры, концентрации цианида и щелочи и присутствия в растворе некоторых примесей (солей меди, сернистых соединений и др.). При этом установлено образование пленок на поверхности осадителя (цинка) и изменение электрохимических свойств металлов осаждающего и осаждаемого.

Установлено, что кислород восстанавливается на катодных участках цинка; при повышенной концентрации цианида и щелочи может иметь место восстановление водорода и поляризация катодных участков.

Изучено растворение цинка в цианистом растворе и влияние на этот процесс концентрации цианида, щелочи и различных примесей.

Иллюстраций 12, библиогр. 4 назв.

**Осаждение золота цинковой амальгамой из цианистого раствора и непосредственно из пульпы.** Плаксин И. Н., Кожухова М. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 129—136.

В статье изложены результаты исследования по осаждению золота цинковой амальгамой из цианистой пульпы или раствора с цинковой амальгамой в склянках и в амальгаматоре Уоллеса, с подвешенными, натертыми 60%-ной цинковой амальгамой медными листами.

Процесс особенно рекомендуется для обработки рудных и шлиховых концентратов, так как дает высокое извлечение с применением простой амальгамационной аппаратуры. Иллюстраций 10.

УДК 66.074.7.

**Ионный обмен и экстракция в гидрометаллургии.** Плаксин И. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 138—146.

Рассмотрена возможность применения ионного обмена для сорбции сульфгидрильных соединений, расщифровки ионного состава жидкой фазы пульпы.

Освещена роль рефракции и поляризуемости анионов при оценке родства этих последних к анионитам.

Приведены данные о разрушении некоторых ксантогенатов тяжелых металлов при взаимодействии со слабокислотными карбоксильными катионитами, что термодинамически оправдано.

Отмеченная в исследованиях трудность десорбции цианистых солей, селективно сорбируемых некоторыми анионитами, позволяет предположить получение комплексных соединений цианистых анионов и катионных групп смолы.

Установлена роль теплот смачивания при оценке поглотительной способности смол и влияния кислорода на состояние ионогенных групп.

Ряд ионитов отечественного производства показал высокие сорбционные свойства и в случае извлечения некоторых металлов, и при применении в аналитической практике.

Процесс экстракции изучался как в отношении его механизма, так и в отношении применимости к конкретным элементам, в частности к редким землям.

Высказано предположение, что внедрение ионного обмена и жидкостной экстракции даст возможность получать металлы повышенной чистоты и повысит производительность труда.

Таблиц 2, библиогр. 15 назв.

УДК 66.074.7.

**Извлечение золота из цианистых растворов ионообменными смолами.** Плаксин И. Н., Гирдасов М. С. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 146—152.

Определена способность различных типов отечественных ионообменных смол поглощать золото из щелочных цианистых растворов, получаемых при переработке золотосодержащих руд. Проведено испытание ионообменных смол на чистых растворах  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , на цианистых растворах, содержащих свободный цианид и щелочь, и на растворах сложного состава, полученных при цианировании золотосодержащей руды. Показано, что все аниониты обладают высокой способностью к поглощению золота из чистого раствора  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ; аниониты АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10 и АВ-16 плохо извлекают золото из растворов, содержащих свободный цианид и щелочь; аниониты АВ-17 и Н-О имеют очень низкую величину полной динамической емкости при извлечении золота из растворов, полученных при цианировании руды. Установлено, что вновь синтезированный анионит АН-18 обладает наибольшей способностью к поглощению золота из щелочных цианистых растворов сложного состава и его возможно применять для извлечения золота из производственных цианистых растворов.

Таблиц 4, иллюстраций 4, библиогр. 7 назв.

УДК 66.074.

**К теории сорбции цианистых комплексных анионов на некоторых анионитах.** Плаксин И. Н., Бейлин А. Ю. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 153—156.

Рассмотрены некоторые закономерности сорбции цианистых комплексов при извлечении золота из цианистых растворов на анионитах АВ-17 и АН-18, на которых ионообменная сорбция сопровождается процессом комплексобразования с обменными группами. Показано, что ионная рефракция не всегда отражает физическую природу процесса. Введено понятие эквивалентной или «координатной» рефракции, которое является относительным, так как предполагается допущение равноудаленности многовалентного аниона от связанных с ним обменных групп смолы. Для приближенной оценки родства цианистых комплексных анионов возможно использование понятия атомности молекулы и иона. В этом случае относительное родство и сорбируемость определяются величиной грамм-эквивалента одновременно с учетом поляризуемости и расположения анионов в смоле. Это подтверждается следующим рядом сорбируемости:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} < \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} < \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} < \text{Cu}(\text{CN})_2^- < \text{Ag}(\text{CN})_2^- < \text{Au}(\text{CN})_2^-$ . Не отвечающее действительности положение аниона  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  объясняется наличием у него твердого дополнительного момента. Для несимметричных однопольных анионов оценка родства по поляризуемости или грамм-эквивалентам не всегда может быть применима.

Иллюстраций 2, библиогр. 6 назв.

**О сорбционном выщелачивании в некоторых гидрометаллургических процессах.** Плаксин И. Н., Синельникова А. И., Бейлин А. Ю. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 156—159.

Излагаются результаты сорбционного выщелачивания, т. е. одновременного растворения и сорбции благородных металлов, из руды сложного вещественного состава. Были использованы аниониты отечественного производства АН-18 и АВ-17. Установлен ряд преимуществ процесса по сравнению с обычным цианированием и сорбцией — ускорение выщелачивания в 3 раза, сорбции смолой — в 2 раза.

Лучшими кинетическими свойствами и большей селективностью в отношении золота обладает сильноосновная смола АВ-17.

Таблиц 1, иллюстраций 4, библиогр. 3 назв.

УДК 66.074.77.

**Сорбция ионитами некоторых металлов платиновой группы из сульфатных растворов.** Плаксин И. Н., Попков И. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 159—165.

Установлено, что в статических условиях аниониты извлекают не более 30% Ig из его производственных и чистых сульфатных растворов. Сорбция значительно повышается при хлорировании растворов (особенно в контакте с анионитом) и на анионитах АН-23, АН-25, АВ-17 и АВ-18 достигает 94—100%, что объяснено переходом платиноидов в высшие валентности и связыванием их в анионные комплексы. В динамических условиях, при пропускании предварительно хлорированных растворов проскок платиновых металлов наблюдается с первых же порций фильтрата, что объяснено конкурирующим влиянием больших концентраций  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также восстановительным действием смол. Уровень проскока сохраняется

почти постоянным при пропускании до 200—300 объемов раствора через 1 объем смолы, насыщение слоя наблюдается после прохождения 500—600 объемов. Нейтрализация растворов повышает проскок платиноидов и ухудшает кинетику сорбции. Емкость АВ-17 составляет 6,5% платиновых металлов от веса смолы, а АВ-18 — более 8%. Анионит АВ-18 обеспечивает извлечение более 90% Ig и Ru при фильтрации в одну стадию; повторная фильтрация с промежуточным хлорированием приводит к практически полному извлечению платиновых металлов.

Таблиц 3, иллюстраций 4, библиогр. 6 назв.

УДК 66.074.7.

**Исследование влияния концентрации свободной соляной кислоты и платины на сорбцию комплексного иона  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ионитами.** Плаксин И. Н., Коробкин А. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 165—171.

Исследована сорбция Pt в статических условиях на 5 ионитах в широком интервале концентраций Pt и HCl. Полученные данные показывают высокие сорбционные свойства отечественных смол ЭДЭ-10п, АН-2Ф, АН-2Фг и Н-0. Приводимые графики могут в первом приближении служить номограммами для расчетов как в аффинаже, так и в аналитической химии. С их помощью, особенно для смолы ЭДЭ-10п, можно путем экстраполяции рассчитать концентрацию солянокислого элюирующего раствора. Опыты, проведенные на смолах ММГ-1 и АН-18, показали их низкую емкость и неприменимость для сорбции платины из солянокислых растворов.

Таблиц 1, иллюстраций 8, библиогр. 10 назв.

УДК 66.074.7.

**Изучение потерь смолы, возникающих в процессе сорбции металлов из пульпы.** Плаксин И. Н., Зубарев Ю. В. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 171—175.

Излагаются результаты экспериментальных исследований влияния различных факторов на величину потерь ионита в процессе сорбции.

На примере анионита АВ-17 и катионита СГ-1 изучен характер и величина потерь смолы в зависимости от времени контакта пульпы и сорбента, первоначальной формы зерна сорбента, плотности пульпы, крупности других зерен минерала, температуры.

Установлены возможности значительного снижения потерь сорбента, а следовательно, и сорбированного металла.

Таблиц 5.

УДК 66.061.5 : 669.213.6+669.223.4

**Жидкостная экстракция цианистых комплексов золота и серебра из цианистых растворов.** Плаксин И. Н., Ласкорин Б. Н., Шиврин Г. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 175—179.

Изучена экстракция золота и серебра из цианистых щелочных сред керосиновыми растворами технических триоктилламинов (ТОА). Установлена высокая эффективность и селективность ТОА, что позволило получить соединения золота и серебра высокой чистоты при экстракции их из растворов после цианирования пульпы.

При реэкстракции солянокислым тиокарбамидом или серной кислотой получены результаты с высоким содержанием благородных металлов (3 г/л и выше). Установлены ионообменный механизм экстракции и возможность применения данного экстракционного метода в технологических схемах переработки золотосодержащих руд и концентратов.

Таблиц 2, иллюстраций 3, библиогр. 1 назв.

УДК 66.061.5.

**О механизме экстракции аминами в щелочной среде.** Плаксин И. Н., Шиврин Г. Н. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 179—182.

На основании исследования экстракции цианидных комплексов благородных металлов из щелочных растворов, характера изотермы экстракции и некоторых других факторов установлен ионообменный механизм экстракции анионов *N*-триоктилламином в гидроксильной форме, объясняющий экстракцию благородных металлов из цианистых растворов.

Иллюстраций 3, библиогр. 3 назв.

УДК 66.061.5.

669.231/3  
+669.234.

**Экстракция золота, платины и палладия изоамиловым спиртом.** Плаксин И. Н., Лопатин Г. С. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 183—186.

Изучена экстракция хлорокисей золота, платины и палладия изоамиловым спиртом из солянокислых растворов в зависимости от основных факторов: концентрации соляной кислоты и металлов, температуры, отношения объемов водной и органической фаз. Установлена возможность селективного отделения золота от платины в широком интервале концентрации соляной кислоты, от палладия — при высокой концентрации  $\text{HCl}$ , а также возможность выделения золота из растворов, содержащих железо, медь, селен. Рассмотрена реэкстракция золота и установлено, что наиболее эффективным при выделении металла из органической фазы является осаждение солянокислым гидразином.

Иллюстраций 5, библиогр. 4 назв.

УДК 542.61.

**Влияние разбавителей на экстракцию редкоземельных элементов карбоновыми кислотами.** Плаксин И. Н., Стрижко В. С., Федотов Ю. С. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 186—190.

Излагаются результаты исследования влияния разбавителей на экстракцию РЗМ карбоновыми кислотами.

Исследовано влияние концентрации карбоновых кислот в разбавителе на распределение металлов.

Показано, что влияние разбавителей обусловлено кислотноосновным взаимодействием молекул экстрагента с молекулой разбавителя.

Таблиц 1, иллюстраций 3, библиогр. 5 назв.

УДК 669.85.86.

66.061.5.

**Извлечение редкоземельных металлов методом экстракции.** Плаксин И. Н., Барышева К. Ф., Астафьева А. В. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 191—197.

В работе изучены методы кислотного выщелачивания редких земель из труднообогатимых продуктов и последующее извлечение их методом жидкостной экстракции органическим растворителем — трибутилфосфатом.

На основании исследования разработана технологическая схема, позволяющая получить высококачественные редкоземельные продукты.

В раствор 50%-ной азотной кислоты при температуре  $+90^\circ\text{C}$  извлекается до 95% редких земель.

Многостадийная и противоточная экстракция в ТБФ из растворов выщелачивания позволяет отделить редкие земли от кальция и железа и получить высококачественный продукт, с извлечением редких земель из растворов до 94—98%.

Таблиц 5, иллюстраций 4.

УДК 542.61.

**О влиянии формы нахождения некоторых четвертичных аммониевых соединений на процесс экстракции.** Плаксин И. Н., Дятлов В. Д. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 197—201.

В статье приводятся результаты исследования по определению формы нахождения некоторых четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) в водной (в. ф.) и органической (о. ф.) фазах и дается объяснение возможного механизма экстракции этими соединениями. При изучении концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности и поверхностного натяжения ЧАС и в. ф. определены критические концентрации мицеллообразования (к. к. м.). Показано, что по мере увеличения молекулярного веса ЧАС к. к. м. уменьшается. Существование мицелл и определение к. к. м. в о. ф. проведены при помощи рефрактометрического метода. Показано, что механизм экстракции при образовании мицелл в о. ф. во многом аналогичен ионному обмену; увеличение концентрации ЧАС приводит к увеличению ионообменных центров. Приведено объяснение предполагаемого механизма экстракции. Иллюстраций 3, библиогр. 4 назв.

УДК 66.601.5.  
669.791.3.

**О механизме экстракции ртути кислородсодержащими органическими растворителями.** Плаксин И. Н., Анисимова З. А. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 201—205.

Исследована экстракция хлоридов ртути из растворов соляной и азотной кислот органическими кислородсодержащими растворителями: метил-изобутил-кетон, изоамиловый спирт, диэтиловый эфир и др.

Изучено влияние некоторых факторов на коэффициент распределения ртути (концентраций кислот, металла, различных солей и т. д.) и высказаны предположения о механизме экстракции. Изучен состав органической фазы методом инфракрасной спектроскопии в области валентных и деформационных колебаний группы OH и валентных— группы C=O.

Иллюстраций 2, библиогр. 5 назв.

УДК 537.311.33 : 669.2/8

**Некоторые вопросы теории селективного выщелачивания соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.** Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 206—213.

В работе дается теоретическое обоснование влияния дефектности кристаллической решетки минералов на процесс взаимодействия их с выщелачивающими растворами. При этом описываются дефекты кристаллической решетки и их влияние на изменение как свободной энергии кристаллической решетки, так и ее поверхностных свойств.

Показано, что свободные носители зарядов кристаллической решетки в общем случае влияют на величину произведения растворимости, изменяют величину химической связи между анионом и катионом решетки, изменяют электрическое состояние поверхности, поэтому дефекты решетки играют столь существенную роль в процессах выщелачивания.

Результат теоретического разбора процессов взаимодействия с соединениями, обладающими полупроводниковыми свойствами, позволил наметить некоторые практические направления в развитии селективного выщелачивания таких соединений. При этом авторами рекомендуется для повышения селективности как изменение объемных характеристик твердой фазы (изменение стехиометрии, фазового состава, концентрации носителей зарядов в кристаллической решетке), так и создание максимальной разности уровня Ферми и окислительно-восстановительного потенциала жидкой фазы, а также воздействие на пульпу всевозможных излучений.

УДК 541.124.2.

**О взаимосвязи электрофизических параметров сульфидных минералов с процессом их растворения.** Плаксин И. Н., Сторожев Л. В., Шафеев Р. Ш. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 213—221.

В работе рассмотрены вопросы о влиянии некоторых свойств твердой фазы на процесс растворения сульфидных минералов. Изменение электропроводности, т. э. д. с., концентрации носителей, связанное с присутствием примесей и отклонением от стехиометрии, влияет на скорость растворения. Воздействие облучения, изменяющего указанные параметры, также привело к изменению скорости растворения.

Таблиц 2, иллюстраций 6, библиогр. 10 назв.

**Некоторые закономерности влияния магнитных полей на физико-химические свойства воды и растворов в процессах растворения.** Плаксин И. Н., Ивановский М. Д., Кармазина Л. В. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 222—227.

В настоящей работе авторами изучалось влияние магнитной обработки на процессы растворения, широко используемые в гидрометаллургии.

Излагаются некоторые результаты экспериментальных исследований по магнитной обработке воды и растворов, а также непосредственно процесса растворения, проведенные в однородных магнитных полях, источниками которых служили специально изготовленные магнитные системы различных типов.

Технологическая сторона исследований состояла в изучении кислотного выщелачивания некоторых редкоземельных элементов. Описаны разработанные системы для магнитной обработки, способы контроля результатов.

Иллюстраций 6, библиогр. 3 назв.

УДК 66.074

**Влияние кислорода на сорбционные свойства анионитов.** Плаксин И. Н., Зайцева С. П., Бровка Т. Ф. И. Н. Плаксин. Избранные труды. Гидрометаллургия. Изд-во «Наука», 1972 г., 227—232.

Излагаются экспериментальные результаты исследований влияния кислорода на состояние ионогенных групп и емкость ионообменных смол. Влияние кислорода на состояние ионообменных групп определялось изменением теплот смачивания в адиабатическом калориметре.

Измерение емкости анионитов при воздействии кислорода определялось в условиях сорбции цианистых комплексов меди. Обнаружено различное действие кислорода на смолы, в результате которого емкость анионита АВ-17 при воздействии кислорода в течение 37 ч уменьшается на 25—30%, а емкость анионита АМП остается неизменной.

Таблиц 2, библиогр. 2 назв.

*Игорь Николаевич Плаксин*

**Избранные труды**

**Гидрометаллургия**

*Утверждено к печати*

*Научным Советом по физическим  
и химическим проблемам  
обогащения полезных ископаемых*

Редактор *Н. Е. Миронова*

Художник *Е. Н. Ребров*

Технический редактор *Е. Н. Евтянова*

Сдано в набор 28/IX 1971 г. Подп. к печ. 8.II.1972 г.

Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub> Бумага № 2 Усл. печ. л. 24,5

Уч.-изд. л. 24,5 Тираж 1000 Т-03904

Тип. зак. 4760 Цена 2 р. 2 к.

Издательство «Наука».

Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

---

2-я типография издательства «Наука».

Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
37	8 сн.	микрофотографий	рисунков
48	5 сн.	Hg	Pt
115	1 сн.	2NaOH	2NaOH
116	4 сн.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
117	19 сн.	AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
187	1 сн.	MH <sub>c</sub> <sup>+</sup> R <sub>c</sub> <sup>-</sup>	MH <sub>c</sub> <sup>+</sup> + R <sub>c</sub> <sup>-</sup>
209	Ф-ла (6)	$\mu_i^0 = RT$	$\mu_i^0 + RT$
210	Ф-ла (10)	K <sub>0</sub> <sup>-2</sup>	K <sub>0</sub> <sup><math>\frac{1}{2}</math></sup>
210	Ф-ла (12)	$n_e = K_0 \exp$	$n_e = K_0 \sqrt{N} \exp$