

А. Л. САГРАДЯН, С. А. АБРАМЯН, Т. М. АРУТЮНЯН,  
Л. М. АЗНАВУРЯН, Р. И. ИСААКЯН

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ХАЛЬКОПИРИТЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Одним из серьезных вопросов теории флотационного процесса является изучение влияния неоднородностей поверхности частиц минералов на их флотационные свойства, что очень важно для установления природы сорбции и связи элемента с сорбентом.

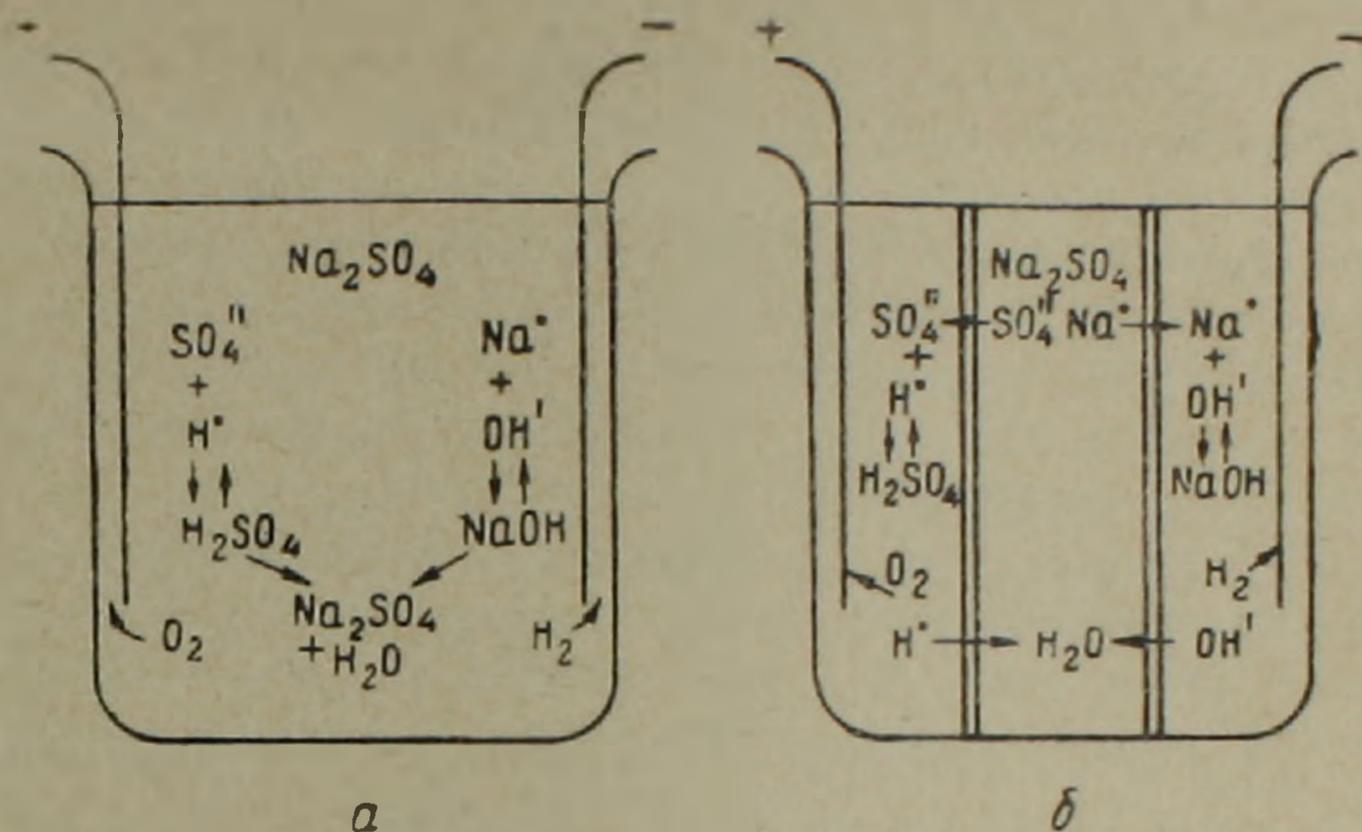
В настоящее время благодаря увеличению чувствительности рентгено-структурного анализа, освоению электронной микроскопии, внедрению фазового анализа, электродиализа и других методов исследования уточняются наши представления о формах нахождения редких и рассеянных элементов в минералах и рудах. Все это имеет важное значение как для правильного понимания геохимического поведения элементов в природных образованиях, так и для разработки рационального метода химико-технологической переработки руд.

Известно, что в идеальном кристалле каждый атом занимает правильное положение в решетке; в нем отсутствуют как атомы, смещенные из правильных положений, так и инородные атомы. Природные же минералы несут разнообразные примеси-неоднородности. Выявление природы этих примесей позволяет уточнить законы распределения ведущих, редких и рассеянных элементов и наметить правильные пути технологии обогащения.

При электродиализе редкие и рассеянные элементы, присутствующие в минерале в сорбированной форме, при определенном для каждого сорбента значении рН суспензии, переходят в электродные камеры, тогда как сорбент остается почти неподвижным. Если же эти элементы являются изоморфной примесью, т. е. входят в кристаллическую решетку того или иного компонента руды, то их переход в процессе электродиализа в раствор и перенос в электродные камеры осуществляется одновременно или несколько позже переноса ведущего элемента, в состав которого они входят [9, 17]. В случае наличия самостоятельных минералов сопутствующих элементов переход их в раствор должен происходить независимо от основных элементов. Наиболее эффективными являются результаты применения электродиализа в случае нахождения элемента в сорбированном состоянии.

Основным процессом, определяющим электродиализ, является проникновение ионов в электрическом поле через капиллярную систему мембран. При электродиализе применяются две полупроницаемые перегородки (мембраны), которые разделяют сосуд на три

отделения. Полупроницаемые перегородки изолируют продукты электролиза, т. е. при электролизе кислота и щелочь, образующиеся в крайних камерах, не проникают в среднюю камеру, вследствие чего концентрация электролита здесь уменьшается и к концу процесса в средней камере содержится только чистая вода. Этим и отличается электролиз от электролиза [3] (фиг. 1).



Фиг. 1. Схема процессов электролиза (а) и электролиза (б).

Полупроницаемая перегородка пронизана мельчайшими порами (капиллярами), близкими по размеру к коллоидным частицам. В процессе электролиза эти поры заполняются раствором электролита. В них на границе двух фаз (твердое тело — жидкость) образуется двойной электрический слой (ДЭС). Этот слой неоднороден и состоит из неподвижной и диффузной частей. Диффузная часть двойного электрического слоя дает скачок потенциала, называемого электрокинетическим —  $\zeta$  (дзета) потенциалом. Если всю эту систему поместить в электрическое поле постоянного тока, то ионы, находящиеся в диффузном слое, будут перемещаться к противоположно заряженным электродам. Эти движущиеся ионы увлекают за собой и часть раствора, т. е. происходит явление электроосмоса.

В соответствии со знаком заряда неподвижной части двойного электрического слоя, мембраны подразделяются на отрицательно или положительно заряженные. Кроме того, мембраны делятся на электрохимически неактивные (радиус пор значительно превышает ширину ДЭС), активные (радиус пор приближается к ширине ДЭС) и идеально-активные (радиус пор равен ширине ДЭС) [1—3].

В идеально электрически активных мембранах числа переноса одного знака заряда достигают максимума, т. е. единицы, а другого — уменьшаются до нуля.

При очень малой концентрации электролита природа мембран практически не влияет на ход электролиза, поэтому П. Паули применял пергаментные мембраны как с анодной, так и с катодной

стороны. Правильный подбор мембраны имеет большое значение, так как образующаяся при электродиализе кислая среда в средней камере влияет на процесс разложения вещества.

### Применение электродиализа и фазового анализа для изучения формы нахождения элементов в минералах

Электродиализ в сочетании с фазовым химическим анализом использован многими исследователями [4—8]. Пользуясь этими методами Н. И. Разенкова и Е. М. Поплавко в 1963 г. установили форму нахождения рения в сульфидных минералах Дзезказганского месторождения. При электродиализе халькозина и борнита получились результаты, свидетельствующие о том, что рений в этих минералах находится как в виде самостоятельного рениевого минерала, так и в качестве изоморфной примеси (в борните), а незначительная часть рения присутствует в формах, легко растворимых в воде.

Для выяснения формы нахождения молибдена в водных растворах А. А. Резникова и А. А. Нечаева доказали, что с повышением кислотности среды происходит увеличение катионной формы молибдена.

М. Б. Серебрякова и Е. Г. Разумная в 1962 г. выявили форму нахождения урана в апатите. Уран переходит в раствор независимо от растворения фосфата кальция; был сделан вывод, что уран не входит в кристаллическую решетку апатита, несмотря на то, что теоретически это вполне возможно, исходя из близости размеров ионных радиусов кальция и урана.

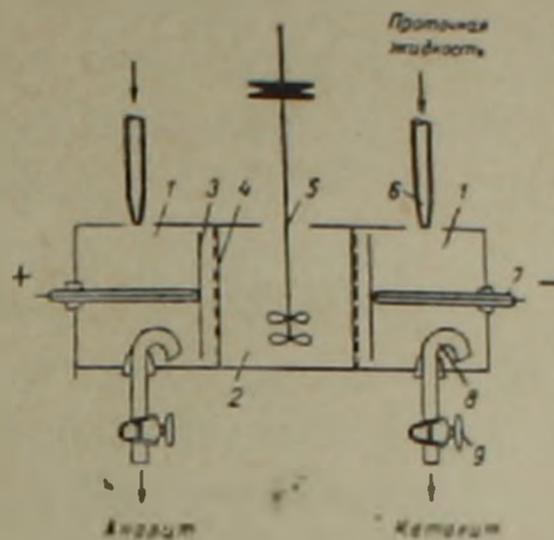
Вопросу о формах нахождения молибдена в окисленных рудах посвящены работы Л. Н. Никоновой. Она пришла к выводу, что молибден находится в шестивалентной форме (он обнаруживается в анодной жидкости во время электродиализа) и отсутствует сорбционная связь молибдена с минералами железа.

### Методика электродиализа халькопирита

В нашей работе в НИГМИ применялся электродиализатор ЭД-3 типа П. Паули, состоящий из трех камер цилиндрической формы, изготовленных из оргстекла (фиг. 2). Средняя камера отделяется от крайних полупроницаемыми мембранами, зажатыми между двумя резиновыми кольцеобразными прокладками. У электродных камер сверху и снизу имеются круглые отверстия. В верхние отверстия боковых камер вставляются стеклянные сифоны, которые обеспечивают постоянный уровень жидкости в электродных камерах. Подача электродной жидкости производится через нижний трехходовой кран, которым регулируется скорость потока анолита или католита. Средняя или минералогическая камера свер-

ху имеет отверстие, через которое вводится стеклянная мешалка и навеска исследуемого минерала.

Емкость каждой камеры 250 мл, за перегородками в крайних камерах находятся сетчатые платиновые электроды (размер  $3,5 \times 3,5$  см, расстояние между электродами 9 см), к которым подводит-



Фиг. 2. Электролизатор Паули, 1—электродная камера; 2—средняя камера; 3—электрод; 4—мембрана; 5—мешалка; 6—трубка, подводящая жидкость; 7—стеклянная трубка с платиновой проволокой, подводящей ток к электроду; 8—трубка для стока электродной жидкости; 9—трехходовой кран.

ся постоянный электрический ток от универсального источника питания типа УИП-1. Сила тока определяется по показаниям миллиамперметра. Экспериментально подобран такой режим работы, во время которого при наличии определенной силы тока не происходит подогрева в средней камере.

Все опыты проводились при постоянном показателе силы тока 35—40 ма, градиент потенциала 26—28 вт/см; рН растворов средней камеры, анолита и католита, скорость их протока во время опыта и т. д. подбирались экспериментально.

Величина рН растворов измерялась лабораторным рН-метром типа ЛПУ-01.

Навески для электролиза брались 10—15 г, поскольку содержания редких и рассеянных элементов в наших минералах лимитируются сотыми и тысячными долями процента.

Собранный электролизатор заполнялся дистиллированной водой и, после подключения электрического тока, подвергался выщелачиванию до значительного падения электропроводности системы; это делалось для очистки камер электролизатора. После этого вся система промывалась 2—3 раза дистиллированной водой.

При проведении экспериментальных исследований уделялось большое внимание чистоте минералов.

Объектами наших исследований являлись мономинеральные образцы халькопирита трех месторождений Армянской ССР, содержащие селен и теллур.

Исследуемые пробы были подвергнуты химическому и спектральному анализам, которые показали наличие селена от 0,014% до 0,03%, теллура от 0,007% до 0,009%.

Кроме того, испытуемый образец проверялся на присутствие в нем воднорастворимых соединений.

Для получения водной вытяжки исследуемый образец, тонкоистертый в агатовой ступке, подвергался обработке дистиллированной водой в стакане, при соотношении  $T : Ж = 1 : 5$  или  $1 : 10$  (в зависимости от количества навески) при перемешивании 60 мин. Затем нерастворимый остаток отделялся от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате химическим анализом определялось количество воднорастворимых соединений. Нерастворимый остаток переносился в среднюю камеру и заливался водой или соответствующим электролитом. Раствор над суспензией в средней камере непрерывно перемешивался и периодически определялось значение рН.

Под действием электролита и электрического тока происходит частичное разложение минерала. Сорбированные ионы и ионы соединений постепенно переходят в раствор и передвигаются к полюсам с противоположными знаками заряда. Катионы переносятся в катодную камеру и собираются в виде гидратов окисей в католите, а анионы проникают в анодную камеру, где образуют кислоту; таким образом католит обладает щелочными свойствами, а анолит — кислотными.

Электродные жидкости боковых камер собирают, упаривают до объема 250 мл и анализируют на содержание изучаемых элементов: из средней камеры полностью извлекают содержимое и также анализируют.

В процессе электролиза строго следят за переходом катионов в электродные камеры, анализируя электродные жидкости через определенные интервалы времени и после прохождения определенного количества электричества.

Главным условием проведения опыта по методу электролиза является сохранение постоянных значений рН в средней камере в течение всего процесса.

Если после электролиза наблюдается почернение поверхности платиновых электродов (от присутствия в образце Fe или Mn), то в этом случае электроды промываются в маленькой фарфоровой чашке концентрированной соляной кислотой и раствор присоединяется соответственно к анолиту или католиту.

Селен и теллур, являющиеся близкими аналогами серы, очень интересны не только с практической точки зрения (как весьма нужные полупроводниковые материалы), но и в научном аспекте.

Наличие шести электронов в наружных слоях атома селена и теллура характеризует их как металлоиды. С металлами они входят в соединения, превращаясь в отрицательные двухзарядные ионы. В соединении с кислородом селен и теллур проявляют положительную валентность  $4^+$  и  $6^+$ .

В таблице 1 дано процентное содержание Cu, Fe, S, Se и Te в исследованных нами халькопиритах. Широкая аналогия кристал-

Таблица 1  
 Результаты химического анализа халькопирита из месторождений  
 Армянской ССР

Месторождение	Содержание элементов, %				
	Cu	Fe	S	Se	Te
Цастакертское . . . . .	34,22	29,96	35,07	0,0155	0,0023
Кафанское, рудник 7—10 . . . . .	33,87	29,22	35,80	0,022	0,0097
Кафанское, рудник Барабатум . . . . .	33,40	29,81	35,11	0,03	0,0046
Агаракское . . . . .	33,74	29,10	34,85	0,014	0,0008

лохимических свойств селена и серы позволяют селену входить в кристаллическую решетку сульфидов, а поскольку содержание серы в земной коре в тысячу раз превышает содержание селена, последний в основном рассеивается в сульфидах.

Изоморфизм серы и селена доказан в работах В. И. Вернадского (1909 г.), Ирли (Eagly) (1950 г.), В. А. Котович (1954 г.), и других.

Изоморфизм серы и селена имеет широкий диапазон и в месторождениях с явной недостаточностью серы селен является основным анионом, дающим соединения с тяжелыми металлами.

Второй аналог серы — теллур характеризуется более основными, чем кислотными свойствами. Наличие у него двух лишних (по сравнению с серой) электронных слоев, значительно увеличивает радиус атома.

Ковалентный радиус двухвалентного отрицательного теллура (1,32 Å) превышает ковалентный радиус двухвалентной отрицательной серы (1,04 Å). Все это осложняет вхождение теллура в решетку сульфидов. В большинстве случаев отмечается присутствие микроскопических выделений теллуридов. В таблице 2 приведены результаты анализов после электролиза. Как видно из этой таблицы, в исследуемом минерале селен и теллур присутствуют в катионной и анионной формах, что свидетельствует об их разной валентности.

Произведен электролиз халькопирита Агаракского месторождения в солянокислой среде (рН средней камеры от 2,2—2,5). При прохождении 0,12 а-ч электричества в катодную камеру перешло 3,88% селена и 27,50% теллура от их содержания в образце, а в анодную камеру соответственно 2,77% и 27,50%. За то же время серы перешло всего лишь 0,14% в катодит и 0,16% в анолит, т. е. сера, входящая в состав халькопирита, оказалась практически не тронутой процессом электролиза (аналитик Н. Даниелян, НИГМИ ЦАЛ).

Такая же картина получается и при электролизе халькопирита месторождения Кафан—Барабатум.

Условия ведения электролиза приведены в табл. 3.

При прохождении 0,18 а-ч в катодной камере обнаружено селена 4,6% и теллура 21,1%, а в анодной — селена 3,0% и теллура 31,1%. В этих же условиях перешло в католит 0,019% и в анолит 0,034% серы.

Таблица 3

Режим электродных камер при электролизе Se и Te содержащих халькопиритов

рН средней камеры	Катодная камера		Анодная камера	
	рН поступающего раствора	скорость потока, л/ч	рН поступающего раствора	скорость потока, л/ч
2,2—2,6 соляно-кислый раствор	соляно-кислый раствор— 3,6—3,8	0,3—0,8	дистиллированная вода 5,5—6	0,3

(Мембраны с анодной и катодной стороны — пергаментные).

Соотношения  $\frac{Se}{S}$  и  $\frac{Te}{S}$ , являющиеся очень показательной характеристикой выхода элементов, в исходной пробе равны соответственно 0,00003 и 0,000005, в католите 0,08—0,29 и 0,02—0,13, а в анолите 0,037—0,12 и 0,03—0,3, т. е. изменялись на 3—4 порядка.

Это свидетельствует о легком отрыве селена и особенно теллура от минерала, который сам плохо растворяется и дает в раствор: серы 0,02%, 0,007% и 0,007%, соответственно в первом, втором и третьем анолитах и 0,01%, 0,006%, 0,003% в католитах; меди 0,002%, 0,003%, 0,01% и железа 2,5%, 0,16% и 0,06% от содержания в образце. Эти данные свидетельствуют о наличии самостоятельных минеральных образований теллура в образцах халькопирита; но, видимо, небольшая часть селена и теллура присутствуют в виде сорбированных ионов, которые легко отрываются от сорбента и переходят в электродные камеры.

Опыты последовательной обработки халькопирита, содержащего селен и теллур, разными растворителями дали следующие результаты (табл. 4).

Можно считать, что Se и Te, перешедшие в водные вытяжки, присутствуют в образцах в виде относительно нетрудно растворимых образований, в частности, двуокиси селена и теллура.

В наших работах в НИГМИ мы руководствовались схемой фазового анализа, разработанной Н. А. Филиповой.

Из таблицы 4 следует, что, по-видимому, здесь имеет место тонкая механическая примесь собственных соединений селена и теллура. Результаты фазового анализа показывают, что селен и теллур в халькопирите присутствуют в различных формах: во-первых, в воднорастворимой форме (отмечена почти во всех образцах), в виде кислородных соединений (извлечение трилоном Б 0,25 мол/л), в эле-

Таблица 4

Результаты последовательной обработки Se и Te содержащих халькопиритов растворителями (дистиллированная вода, трилон Б. 0,25 моль/л, раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 1 моль/л)

Месторождение	Растворитель	Содержание элемента в образце, ‰		
		S	Se	Te
Дастакертское	Дистиллированная вода	0,1	1,54	1,3
	Трилон Б	0,01	0,70	24,3
Агаракское	Дистиллированная вода	—	2,2	6,8
	Трилон Б	0,04	3,50	0,02
	—	0,1	3,57	55,0
Кафанское, рудник Барабатум	Дистиллированная вода	—	3,57	15
	Трилон Б	0,007	0,9	7,4
	—	следы	70	35,6
Кафанское, рудник 7—10 Жила № 5	Дистиллированная вода	—	14,6	12,1
	Трилон Б	0,2	следы	2,9
	—	6,7	6,4	3,0
		—	6,4	1,0

Примечание: 1. Перемешивание в дистиллированной воде в течение 60 мин. 2. С трилоном Б и раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, кипячение в течение 50 мин., навеска 5 г, объем растворителя 100 мл.

ментарном виде (растворитель сульфит натрия 1 мол) и селенидов и теллуридов (определялись в нерастворимом остатке после фазового анализа).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующее заключение:

1. большая часть селена и частично теллур находятся в исследуемых халькопиритах в виде изоморфной примеси;

2. значительная часть теллура (в среднем 30—50%) находится в виде тонкой механической примеси, представленной самостоятельными соединениями;

3. селен и теллур в халькопиритах присутствуют в различных формах: водорастворимой, в виде кислородных соединений, в элементарном и в виде селенидов и теллуридов, что подтверждается данными фазового анализа.

НИГМИ, Ереван

Поступила 7.VI. 1967.

Ա. Ը. ՍԱՔՐԱԴՅԱՆ, Ս. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Տ. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,

Լ. Մ. ԱԶՆԱՎՈՒՐՅԱՆ, Ռ. Ի. ԻՈԱՀԱԿՅԱՆ

ԽԱՎԿՈՊԻՐԻՏՈՒՄ ԽԱՌՆՈՒՐԻՆԵՐԻ ՏԵՂԱԴՐՄԱՆ ԶԵՎԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐՈՂԻԱԼԻԶԻ ՄԵԹՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրության են ենթարկվել Հայաստանի երեք հանքավայրերի խավկոպիրիտները, նրանց մեջ սիլենի և թելուրի տեղադրման ձևերը որոշելու նպատակով:

Կատարված ուսումնասիրությունների հիման վրա կարելի է հանգել հետևյալ եզրակացություններին:

1. Սելենի հիմնական մասը և մասամբ թելուրը ուսումնասիրված խալկոպիրիտներում գտնվում են իզոմորֆ խառնուրդի ձևով:

2. Թելուրի զգալի մասը (30—50%) ներկայացված է մեխանիկական խառնուրդի ձևով:

3. Սելենը և թելուրը խալկոպիրիտում ներկայացված է բազմաթիվ ձևերով՝ չրալուծելի թթվածնային միացություններով, ինչպես նաև սելենիդներով և թելուրիդներով, որը ապացուցվում է ֆազային անալիզի տվյալներով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григоров О. Н., Лапинская Е. М., Приходько Н. Е. Коллоидный журнал, том XI, № 4, 1949.
2. Григоров О. Н., Афанасьева Ю. С. Коллоидный журнал, том VIII, № 5, 1946.
3. Григоров О. Н., Карпова И. Ф., Козьлина З. П., Фридрихсберг Д. А. Изд. Лен. Университета, 1955.
4. Никонова Л. И. Зап. Всесоюзн. мин. о-ва, серия 2, т. 85, вып. 3, 1956.
5. Пчелин В. А., Губерниева Л. М. Заводская лаборатория, № 11, 1963.
6. Разенкова Н. И., Поплавко Е. М. АН СССР, Геохимия, № 8, 1963.
7. Разенкова Н. И., Кузнецова В. В. К изучению формы нахождения молибдена и рения в углях методом электролиза. Изд. Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, АН СССР. труды, вып. 18, 1963.
8. Разенкова Н. И. Использование метода электролиза для изучения форм нахождения редких элементов (Ga, Te) в минералах зоны окисления сульфидных месторождений. Сб. «Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения». Госгеолтехиздат, 1963.
9. Рожкова Е. В., Серебрякова В. Б. Журнал «Разведка недр», № 15, 1952.
10. Рожкова Е. В., Серебрякова М. В. «Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов». Госгеолтехиздат, 1957.
11. Резников А. А., Ничаева А. А. Формы состояния молибдена в водных растворах. Инф. об. Всес. НИгеолог. института, № 56, 1962.
12. Рожкова Е. В., Серебрякова М. Б. Руководство по применению электролиза для изучения горных пород, руд и минералов. Госгеолтехиздат, 1953.
13. Рожкова Е. В., Вернадский В. В. Минеральное сырье, выпуск 7, ВИМС, Госгеолтехиздат, 1963.
14. Рожкова Е. В., Горбатов Г. А., Сидоренко Г. А., Моломкина С. Г. Минеральное сырье, выпуск 7, ВИМС. Госгеолтехиздат, 1963.
15. Серебрякова М. Б. и Разумная Е. Т. К вопросу о форме нахождения урана в апатите. ДАН СССР, т. 143, № 6, 1962.
16. Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. Изд. Академии наук СССР, 1959.
17. Щербак О. В. Минеральное сырье, выпуск 7 ВИМС, Госгеолтехиздат, 1963.