

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ

# СУРЬМА

**СБОРНИК  
ПЕРЕВОДНЫХ СТАТЕЙ ИЗ ИНОСТРАННОЙ  
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ · 1954

*Андропогенез*

---

# СУРЬМА

---

СБОРНИК ПЕРЕВОДОВ

*Под редакцией*  
С. М. ЕЛЬНИКОВА

УПРАВЛЕНИЕ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ  
*Москва 1954*

## ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Сборник переводных статей «СУРЬМА» представляет собой один из тематических сборников выпускаемой Издательством иностранной литературы с 1953 г. серии информационных изданий под общим названием «Редкие металлы».

Сборник содержит пять статей, посвященных главным образом переработке сурьмяного сырья, содержащего драгоценные металлы. Первые две статьи касаются вопросов электролитического рафинирования сурьмы и сурьмяных сплавов.

В одной из статей дается описание производственно-технологической схемы крупного горно-металлургического комбината Марчисон (Южная Африка), перерабатывающего сурьмяно-золотые руды и получающего в качестве готовой продукции товарные сурьмяные концентраты и золото.

В четвертой статье описано американское предприятие Еллоу Пайн по переработке комплексных сурьмяно-золотых руд.

В заключительной статье сборника рассматриваются вопросы токсикологии сурьмы и ее соединений.

Все эти материалы представляют известный интерес, но требуют критического к ним отношения.

Сборник рассчитан на широкий круг читателей и может представить интерес как для работников промышленности, так и для научных работников, студентов специальных высших и средних учебных заведений.

Управление научной информации обращается к читателям с просьбой направлять свои замечания и пожелания в отношении содержания и оформления сборников «Редкие металлы» по адресу: Москва 164, Ново-Алексеевская ул., 52.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИЗА СУРЬМЫ<sup>1)</sup>

Пионтелли Р., Тремолада Дж.

Электроосаждение сурьмы представляет практический интерес как способ рафинирования черного металла и извлечения сурьмы из рудного сырья или из различных отходов.

Использование этого процесса для целей анализа явилось предметом многочисленных исследований [1], однако полученные данные лишь в незначительной степени пригодны для изучения металлургического процесса.

Для электролитического рафинирования представляют интерес следующие два исходных материала:

1. Черновая сурьма, полученная при осадительной плавке рудного сырья, либо металл, полученный при восстановлении трехоксида сурьмы. Полученная такими путями черновая сурьма содержит в качестве основных примесей железо, мышьяк, медь, свинец, а также висмут, серебро и золото. Наличие этих примесей в большинстве случаев не служит препятствием для использования сурьмы, и электролитическое рафинирование ее представляется целесообразным при содержании драгоценных металлов в количествах, которые окупают затраты на рафинирование.

2. Сурьма, полученная из полупродуктов переработки рудного сырья, в которых она является второстепенным компонентом, или из отходов при получении сплавов.

Следует прежде всего указать на такой отход металлургического свинцового предела, как абштрих, направляемый обычно на производство сурьмянистого свинца.

Сурьмянистые отходы при рафинировании свинца по методу Гарриса представляют интерес как сырье для электролитического рафинирования. При переработке их получают сурьму с примесью свинца, олова, железа и мышьяка, которые можно отделить путем электролиза. В случае повышенного содержания мышьяка его удаляют пирометаллургическим способом—переплавкой катодного сырца, полученного в результате электролиза с растворимыми анодами.

Из анодного шлама от электролитического рафинирования свинца по способу Беттса возможно получение сурьмы, требующей электролиза; таким же источником черновой сурьмы, поддающейся электролитическому рафинированию, в отдельных случаях может явиться анодный шлам от электролитического рафинирования меди и олова или отходы переработки других содержащих сурьму материалов, например сплавов типа белого металла. Впрочем, сурьма, содержащаяся в этих материалах, находит в большинстве случаев рациональное применение в виде сплава.

Переработка этих отходов и особенно рудного сырья с целью получения сурьмы может быть осуществлена электрометаллургическим способом—путем выщелачивания и электроосаждения. Пирометаллургические методы переработки имеют ряд недостатков, связанных с потреблением топлива и восстановителя, большими потерями металла и удорожанием его стои-

<sup>1)</sup> Piontelli R., Tremolada G., *La Metallurgia Italiana*, 417—432, Octobre 1940.



мости<sup>1)</sup>, а также сопряжено с рядом трудностей, особенно при переработке сырья с низким содержанием сурьмы (в этом случае требуется обогащение сырья, например, путем флотации).

К электрохимическим методам переработки отходов и рудного сырья промышленность не проявляла интереса, так как встречавшиеся на практике затруднения весьма сильно ограничивали их применение.

## ПРЕДШЕСТВУЮЩИЕ РАБОТЫ

### 1. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СУРЬМЫ [2]

Выбор электролита для электроосаждения сурьмы практически ограничен небольшим кругом пригодных для этого растворов.

Первые работы, чисто научного характера, были связаны с получением из галоидных растворов так называемой «взрывчатой сурьмы» [3]. Из раствора (водного, в метиловом спирте или в ацетоне) нужной концентрации  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbJ}_3$  при низкой температуре и в широком интервале плотностей тока<sup>2)</sup> получался плотный осадок сурьмы с обычным блеском. После быстрого разогрева поверхность катода переходит с явлением взрыва в металлическую кристаллическую форму и выделяет пары примененного галоидного соединения сурьмы.

Взрывчатый осадок всегда содержит более или менее значительное количество галоидного соединения (до 8%), которое нельзя выделить с помощью растворителя. Если обеспечить необходимый отвод тепла, например, путем погружения в эфир, и вызвать явления взрыва, то все галоидное соединение остается в осадке.

Взрывчатая сурьма имеет мягкую структуру в отличие от обычной сурьмы, имеющей твердую структуру. Излом взрывчатой сурьмы блестящий, раковистый, в микроскоп видны следы кристаллизации. Рентгенографическое исследование [5] показало, что взрывчатая сурьма аморфна, в то время как продукт взрыва является кристаллическим. Взрывчатая разновидность сурьмы принимает отрицательный потенциал по отношению к кристаллической в разбавленных  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и в растворах  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  [6].

По данным работы [7], взрывчатая сурьма представляет собой твердый раствор галоидного соединения в метастабильной монокристаллической форме металла ( $\alpha$ -сурьма).

Взрыв обусловлен экзотермическим процессом превращения  $\alpha$ -сурьмы в обычную сурьму. Возможно получение осадка, состоящего из обеих разновидностей металла.

По данным работы [8], от присутствия галоидного раствора в осадке не удастся освободиться путем добавки какого-либо из коллоидов. Многие из последних (например, таннин, молибденовая кислота, камедь и др.) не изменяют внешнего вида осадка; в то же время протеин (особенно желатина) дает осадок более блестящий и ломкий, взрывающийся скорее от нагревания, чем от удара.

Образование взрывчатой сурьмы препятствовало электроосаждению из солянокислотной ванны. Кроме того, возможное выделение хлорокиси мешало рекуперации электролита путем промывки катода и анодного остатка.

Употребление растворов бромистоводородной и иодистоводородной кислот ввиду их высокой стоимости связано со значительными затратами.

<sup>1)</sup> Для улавливания паров сурьмы требуются, например, электростатические фильтры.

<sup>2)</sup> Например, при растворах, содержащих от 22 до 60%  $\text{SbCl}_3$  и плотности тока 0,043 и 0,2 а/дм<sup>2</sup> [4].

Наоборот, значительный практический интерес представляло использование раствора фтористоводородной кислоты в связи с очень большой растворимостью  $\text{SbF}_3$  (до 700 г/л Sb при обычной температуре) и с большой стабильностью раствора.

По данным Беттса [9], использование раствора фтористоводородной кислоты позволяет эффективно рафинировать сурьму, содержащую в значительных количествах примеси свинца, висмута, серебра и золота. Свинец и висмут уходят в шлам в виде нерастворимых фтористых соединений, серебро и золото — в металлическом состоянии. Наоборот, мышьяк в процессе рафинирования сурьмы не выделяется и в большей своей части переходит в осадок. Медь ведет себя подобно мышьяку.

Присутствие анионов окисляющих кислот является нежелательным. Например, присутствие  $\text{SO}_4$  на поверхности анода приводит к образованию сульфата сурьмы, который легко разлагается с образованием слоя нерастворимого основного сульфата. Последний изолирует анод, вследствие чего повышается напряжение на аноде и облегчается переход в раствор более благородных компонентов.

Было изучено [10] влияние добавки на характер структуры осадка, получаемого из раствора, содержащего 50 г/л Sb и 30 г/л HF (свободной) при плотности тока 80 а/м<sup>2</sup>. Без добавки осадок получается крупнокристаллическим. Добавки (в размере 0,025% через каждые 12 час.) резорцина  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтола, растительного экстракта (алоэ), морфина, салициловой и бензойной кислот оказывают наиболее заметное влияние. Менее активны добавки желатины, гуммиарабика и др.

Раствор фтористоводородной кислоты, предложенный Беттсом, можно применять не только для рафинирования, но также и для извлечения сурьмы из окисленных отходов, например, из пылей, получаемых при пирометаллургической переработке сурьмяного сырья, или для переработки шлама, получаемого в процессе рафинирования свинца. Применение этого способа для экстрагирования сурьмы из рудного сырья следует считать нецелесообразным в связи с большими потерями плавиковой кислоты в присутствии кремнезема.

Электролиз проводится со свинцовым анодом, содержащим 20—22% Sb и с катодом из железа или меди. Недостатком этой схемы наряду с высокой стоимостью меди является переход в раствор меди и мышьяка, которые трудно выделить из осадка; анодное окисление дает пятивалентную форму сурьмы, которая не так хорошо отлагается на катоде и не поддается цементации. Кроме того, трудно осуществить циклический процесс, который не давал бы больших потерь.

В то время как чистый раствор фтористоводородной кислоты не нашел практического применения, промышленность интересуется использованием раствора смеси кислот — фтористоводородной и серной. Несмотря на малую растворимость сульфата, многие исследователи изучали возможность добавления раствора серной кислоты. По данным работы [11], из кислого раствора сульфата (0,02 г сурьмы в 1 л 30% серной кислоты) при энергичном перемешивании можно получить металлическую сурьму с выходом последней, близким к теоретическому (до появления в растворе пятивалентной сурьмы). Процесс ведут либо при температуре 100° и плотности тока 70 а/м<sup>2</sup>, либо при комнатной температуре и плотности тока 10 а/м<sup>2</sup>. В работе [12] был применен сульфатный раствор, содержащий цитрат аммония и гидразин-гидрат. Работу проводили при 70—90° с вращающимся анодом и получали компактный и блестящий осадок, хорошо отделяющийся от катода.

Работами Бэттса было установлено неблагоприятное влияние аниона типа  $\text{SO}_4$  в растворе фтористоводородной кислоты на поведение сурьмы, выделяющейся на аноде. Однако исследования, проведенные работниками

одной фирмы [13], отчетливо показали, что в растворе фтористоводородной кислоты, умеренной концентрации (20 г/л HF свободной), присутствие свободной  $H_2SO_4$  в количестве 100—600 г/л мешает образованию на аноде пассивирующей пленки основного сульфата. Отсюда очевидно экономическое преимущество такого электролита по сравнению с раствором одной фтористоводородной кислоты в случае рафинирования металла или извлечения его из окисленных отходов.

Исследование кривой анодного потенциала сурьмы в таком растворе при различной плотности тока показало<sup>1)</sup>, что при плотности тока выше 20 а/м<sup>2</sup> имеет место перенапряжение порядка 0,1 в. При этих условиях вполне возможен переход в раствор мышьяка, который большей частью загрязняет осадок, и образование пентавалентной сурьмы. Свинец переходит в шлам в виде сульфата. Растворение на аноде железа и никеля не влияет на результаты.

Имеются данные о том, что серная кислота может быть заменена щелочным бисульфатом, а плавиковая кислота—смесью серной кислоты и щелочного фторида. Использование смешанного раствора фтористоводородной и серной кислот для рафинирования сурьмы являлось объектом исследования для целей извлечения золота из сурьмы, полученной пирометаллургическим путем [14]. Применительно к использованию раствора, содержащего 350—500 г/л свободной серной кислоты и 50 г/л плавиковой кислоты, изучалось влияние концентрации сурьмы на структуру осадка, полученного при плотности тока 6 а/м<sup>2</sup>. При содержании сурьмы менее 5 г/л осадок получается аморфным и легко отделяющимся от катода; в интервале 5—10 г/л образуются слабые, легко отделяющиеся кристаллы, а в интервале 10—40 г/л—осадок плотный и крупнозернистый. При содержании сурьмы выше 40 г/л осадок получался компактный, мелкозернистый, без дендритных образований даже при длительном осаждении. С анодом, содержащим 0,074% Au и 0,18% Ag, достигалось практически полное разделение. По меньшей мере 50% As с анода переходило в осадок.

Электроосаждение сурьмы для защитных покрытий и декоративных целей практически не применяется. В качестве общего замечания можно отметить, что обычный осадок хорошей структуры возможно получить из раствора винной кислоты.

Предложено [15] применять подкисленный соляной кислотой раствор сурьмяно-калиевого тартрата («рвотного камня»). По данным работы [16], добавка капиллярно-активного вещества (например, бергамотного масла) позволяет получить плотный, красивый осадок толщиной 0,025 мм.

Интересные опыты рафинирования сурьмянистой меди из растворов винной кислоты, серной кислоты и смеси этих кислот были выполнены в работе [17]. Описание этого способа и полученных результатов выходит за рамки данной статьи.

По причине практической нерастворимости нитрата и соли сульфаминовой кислоты, малой растворимости солей борофтористоводородной, кремнефтористоводородной и оловофтористоводородной кислот (к тому же более дорогих солей) только сернистые соли представляют интерес как для рафинирования сурьмы, так и для выделения мышьяка. Однако сложность анодных процессов и относительно низкие выходы на катоде (что приводит к прогрессивному ухудшению состава электролита) снижают эффективность применения растворов сернистых солей для рафинирования.

<sup>1)</sup> См. [13] и [11], по данным которых поведение Sb на аноде в растворе серной кислоты дано довольно сходно с поведением свинца.

## 2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУРЬМЫ ИЗ РУДНОГО СЫРЬЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ПУТЕМ

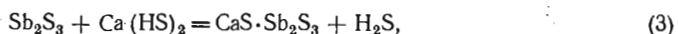
Электролитическое извлечение сурьмы из рудного сырья требует выщелачивания минералов сурьмы, предварительно подвергнутых механическому обогащению, или, например, хлорирующему обжигу.

Из числа реагентов, предложенных для целей выщелачивания, необходимо прежде всего указать растворы: 1) хлористого железа и 2) соляной кислоты.

Из раствора  $\text{SbCl}_3$ , полученного из рудного сырья путем хлорирующего обжига с последующим выщелачиванием раствором  $\text{NaCl}$ , можно выделить металлическую сурьму либо химическим путем, либо путем цементации, либо, наконец, путем электролиза.

Выше уже упоминалось, что электролиз солянокислых растворов сурьмы, не говоря уже о его дороговизне, практически не дал хороших результатов [18]. Поэтому предпринимались попытки решить проблему электролитического извлечения сурьмы из рудного сырья с применением растворов сернистых солей<sup>1)</sup>.

Приготовление растворов этого типа с использованием антимонита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) осуществляется различными способами по следующим реакциям, которые только схематически представляют происходящие при этом химические процессы:



Выщелачивание антимонита каустической содой в различных условиях (уравнение 4) предлагалось неоднократно. Так, в работе [20] предлагается обрабатывать тонкоизмельченный минерал 2%-ным раствором едкого натра при 100°, а в работе [21] рекомендуется применять 2%-ный раствор едкого калия. Такие разбавленные растворы дают очень нестабильные электролиты, из которых легко выделяется красная трехсернистая сурьма. При использовании 8%-ного раствора едкого натра был получен электролит с 3% сурьмы [22].

При проведении циклического процесса выщелачивания и электролиза раствор обогащается серой. В этом случае в процессе электролиза (в ванне без диафрагмы) происходит образование на аноде тиосульфата. Растворяющая способность раствора в отношении трехсернистой сурьмы быстро падает и расход каустика составляет 1 кг на 1 кг сурьмы.

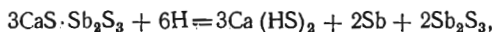
Изгарышев и Плетенев [23] применяли 10%-ный раствор едкого натра и с добавкой цианистого калия (3 г/л), чтобы исключить образование на аноде полисульфидов, которые способствуют растворению осадка. Наилучшие результаты были получены при следующих условиях: ванна с диафрагмой, катод—железный, анод—свинцовый; анолит состоит из раствора кальцинированной соды, католит должен содержать, по крайней мере, 2% сурьмы; температура 60—70°, плотность тока 200—250 а/м<sup>2</sup>. Выход по току составил около 75%. Напряжение 2,3—3 в. Катодный осадок содержал 0,3—0,5% S. Таким путем можно получить осадок, свободный от мышьяка даже при содержании в растворе 2 г/л  $\text{As}_2\text{O}_3$ ; однако это повышает расход и несколько снижает извлечение металла.

<sup>1)</sup> Электроосаждение сурьмы из растворов этого типа изучалось для аналитических целей [19].

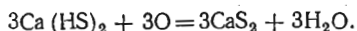


Один запатентованный процесс [24] включает выщелачивание с помощью щелочи и электролиз в ванне с диафрагмой, с использованием в качестве анолита раствора  $\text{NaCl}$  и с возможностью получения хлора.

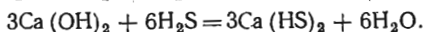
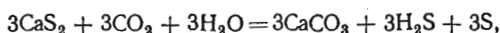
Уравнение 3 представляет реакцию, на которой основан процесс, предложенный в работе [25]<sup>1)</sup>. Полученный таким путем раствор вводится в катодную ячейку ванны с диафрагмой со свинцовым (или железным) анодом и железным катодом. Процесс электролиза ведется при 60—70° при плотности тока 50—100  $\text{a}/\text{м}^2$ . В качестве анолита можно применять растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Ca}(\text{HS})_2$ . Первичный процесс состоит в разложении воды. На катоде происходит следующий процесс:



а на аноде:



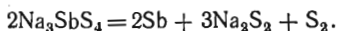
Регенерация анолита осуществляется путем следующих реакций:



Малая растворимость сульфогидрата кальция обуславливает пониженную концентрацию получаемого раствора тиаантимонита. Кроме того, сложным является процесс регенерации анолита в связи с относительной бедностью продукта.

Схемы, открывающие большие возможности в отношении практической реализации, базируются на выщелачивании с помощью раствора сернистого натрия (уравнение 2 [18]).

Существуют методы аналитического определения сурьмы, в которых используются растворы тиаантимоната. Электролиз такого раствора с нерастворимым анодом дает



Выделение на аноде серы обуславливает прекращение электрического тока. Поэтому необходимо работать с избытком  $\text{Na}_2\text{S}$ , с помощью которого сера переводится в форму полисульфидов. Последние, растворяя вновь катодный осадок, могут заметно снизить выход по току, почему необходимо добавлять цианистый калий (что приводит к образованию сернистых и роданистых соединений), если процесс электролиза ведется в ванне без диафрагмы.

По данным работы [18], можно вести электролиз раствора соли Шлиппе ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) с добавкой едкого натра (в таком же количестве молей) и 3% поваренной соли или раствора тиаантимонита ( $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}$ —в одинаковых количествах); в обоих случаях получается то же самое количество сурьмы, соответствующее трехвалентному продукту. Следовательно, в растворе тиаантимоната (в присутствии едкого натра) сурьма должна находиться в форме малостабильного аниона  $\text{SbS}_4^{3-}$ , из которого три электрических заряда могли бы выделить весь металл, между тем как сера из сернистого натрия была бы растворена в избытке, соответствующем количеству трехвалентной сурьмы.

В действительности электролиз в ванне с диафрагмой показал [26], что из тиаантимоната сурьма выделяется в пятивалентной форме (кажущаяся валентность 5,4—5,93), а из тиаантимонита—в трехвалентной форме (кажущаяся валентность 3,1—3,2).

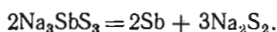
Оставляя пока в стороне вопрос о реальной величине электрохимического эквивалента сурьмы в растворах обоих типов, можно констатировать,

<sup>1)</sup> Сульфогидрат кальция предпочтительнее сульфогидрата натрия в связи с более легким извлечением анолита.

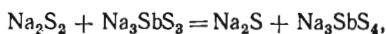
что выщелачивание с образованием тиоантимоната не представляет практического интереса, поскольку оно связано со значительным избыточным расходом серы и соды или сернистого натрия.

В работе [18] дается описание практически осуществленного процесса электролитического выделения сурьмы, базирующегося на применении раствора тиоантимонита, получавшегося путем выщелачивания молотого минерала с помощью щелочного раствора сернистого натрия. Добавка сульфата натрия (который практически всегда присутствует в  $\text{Na}_2\text{S}$ , полученного путем восстановления глауберовой соли) облегчает растворение  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и подавляет переход  $\text{FeS}$  в раствор, осветляя последний<sup>1)</sup>.

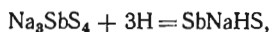
Электролиз протекал эффективно в железной ванне со свинцовым или железным анодом<sup>2)</sup> и железным катодом при небольшом избытке сернистого натрия, понижающейся плотности тока от 100 до 40  $\text{a}/\text{м}^2$  и обеднении раствора. В результате электролиза осуществлялась реакция



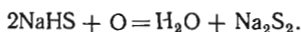
Далее следуют вторичные реакции:



восстановление на катоде  $\text{SbS}_4^{3-} \rightarrow \text{SbS}_3^{3-}$  и соответственно окисление на аноде. Кроме того, на катоде идет реакция



а на аноде:



Наконец, в результате окисления на аноде  $\text{NaHS}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2$  получается  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . В этих условиях приводимый в литературных источниках выход по току 76% следует считать отличным. Осадок получается пылевидный или чешуйчатый. Напряжение на ванне составляет 2 в.

Вследствие обогащения электролита  $\text{Na}_2\text{S}_2$  как продукта выщелачивания появляется тенденция к образованию тиоантимоната; в то же время повышение содержания тиосульфата снижает растворимость антимонита. Поэтому невозможно осуществить циклический процесс с непосредственным повторным использованием истощенного электролита в сочетании с рекуперацией побочного продукта—тиосульфата. Впрочем, благодаря содержанию в растворе большого числа различных веществ трудно осуществить рекуперацию определенного продукта, отвечающего требованиям рынка.

Аналогичный процесс выделения сурьмы из шлама, получаемого при рафинировании свинца, был осуществлен в опытном масштабе Бэттсом [27] на заводе в Трэйле. Шлам, промытый, высушенный и нейтрализованный едким натром, обрабатывался в железном котле кипящим раствором сернистого натрия. Раствор (с 3,5%  $\text{Sb}$ ) подвергался электролизу при 60° в ванне со свинцовым анодом и железным катодом, при плотности тока 150  $\text{a}/\text{м}^2$ . Выход по току был около 45%. Имел место очень большой расход анодов.

Более эффективным представляется процесс, осуществленный на заводе в Кассаньяке [28]. Выщелачивание производилось также с помощью сернистого натрия, со значительной добавкой аммиачной соли для повышения растворимости антимонита. Электролиз проводился в ванне с диафрагмой, с вводом каустической соды в анодную ячейку для предупреждения образования полисульфидов. По данным, опубликованным в работе [28], при плотности тока 80  $\text{a}/\text{м}^2$  и напряжении 0,8 в, выход по току достигал 76%,

<sup>1)</sup> Присутствие  $\text{FeS}$  может привести к загрязнению осадка в результате окклюирования.

<sup>2)</sup> Использование анода из железа менее желательно, так как в этом случае образуется  $\text{FeS}$ , которое остается в коллоидальной форме.

составляя 621 г сурьмы на 1 *квт-ч*. По результатам опытов, проведенных Сальмони и авторами статьи, такая величина напряжения при указанном потреблении энергии не может быть признана достоверной.

Процесс, осуществленный на заводе в Кассаньяке, без существенных изменений был возобновлен Сальмони [29]. По его данным, с раствором, содержащим 100—300 г/л сурьмы (полученным путем насыщения раствора сернистого натрия трехсернистой сурьмой) при 60°, с железным катодом можно осуществить электролиз при плотности тока 600 *а/м²* и выше, с почти теоретическим выходом по току, расходом энергии в размере 2—3 *квт-ч/кг* и получением плотного блестящего осадка. После переплавки степень чистоты продукта превышает 99% (примеси железо и сера). Уменьшение содержания сурьмы в электролите вызывает выделение водорода на катоде. Для предотвращения значительного снижения выхода по току приходится идти на высокое содержание сурьмы в отработанном электролите (который возвращается на выщелачивание).

Общее напряжение (диафрагмы из пористой керамики или асбеста) находится в линейной зависимости от плотности тока<sup>1)</sup>.

В процессе электролиза около 18% отложившегося количества сурьмы (в форме  $\text{SbS}_3^{3-}$ ) переходит из католита в анолит. Одновременно в обратном направлении перемещается натрий. Поэтому в отработанном растворе у катода несколько повышается концентрация  $\text{Na}_2\text{S}$ . В качестве анолита, кроме гидроокиси, можно использовать сернистый натрий или кальцинированную соду. Сернистый натрий представлял бы собой идеальный раствор, если бы удалось практически осуществить анодное выделение серы прежде, чем образуются полисульфиды. Однако очевидно, что такое выделение было бы связано с большим повышением анодного напряжения или прямо препятствовало бы прохождению тока.

Процесс, основанный на применении каустической соды в качестве анолита, имеет следующие очевидные недостатки:

- 1) повышенный расход соды, который в случае отказа от регенерации анолита в значительной степени ухудшает экономику процесса;
- 2) с другой стороны, двойную циркуляцию, предложенную Сальмони, осуществить практически не представляется возможным.

В действительности, обедненный катодный раствор приходится направлять частью на выщелачивание, частью—на замену анодного раствора (что возможно после соответствующей химической обработки). Обогащенный сурьмой анодный раствор должен поступать в катодную ячейку.

В конце концов при отказе от сложной операции регенерации составы анолита и католита постепенно становятся идентичными, что связано с теми же неблагоприятными явлениями, о которых сказано выше.

К числу работ по электролитическому выделению сурьмы из минерала надо отнести также попытки осуществить электролиз расплавленного сернистого натрия.

Был изучен электролиз смеси из 85%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и 15%  $\text{Na}_2\text{S}$  при 600—700°, с графитовым электродом, при плотности тока 0,3 *а/см²* [30]. Выход по току оказался пониженным, а потери вследствие улетучивания—повышенными.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как видно из приведенного выше обзора, многие вопросы в отношении электроосаждения сурьмы остались нерешенными или не были достаточно глубоко научно исследованы. Целью данной работы явилось систематическое

<sup>1)</sup> В случае содержания в катодном растворе 200 г/л Sb и в анодном растворе 195,7 г/л NaOH при 60° напряжение составляло: 2 в—при плотности тока 200 *а/м²* и 4,7 в при 2000 *а/м²*.

исследование тех вопросов, которые представляют интерес с научной и прикладной точек зрения.

Опыты, проведенные авторами, можно разделить на следующие группы:

а) работы, преимущественно научного характера, по общему изучению процесса электроосаждения сурьмы с установлением структуры осадка, а также влияния условий электролиза, добавок и потенциала заряда (в зависимости от различных факторов) и т. д.;

б) исследования процесса рафинирования сурьмы с применением растворов фтористоводородной и серной кислот, поскольку последние, судя по предшествующим работам, показали себя как наиболее удобные для работы. Цель этих исследований—установить границы применения и оптимальные условия (возможность выделения, структура осадка, влияние добавок и пр.);

в) изучение процесса электролитического выделения сурьмы из минерала (выщелачивание, условия электролиза, выбор анолита и электродов, структура осадка и пр.).

Исследования выполнялись в ваннах различных размеров из стекла или из свинца, а в случае применения фтористоводородной кислоты—из стекла, покрытого парафином. Работа велась преимущественно в ванне с полезной высотой 9 см и сечением в плане— $6 \times 8$  см. Определения силы тока и величины напряжения производились с помощью прецизионного прибора Вестона. Выход по току определялся путем сопоставления с медным вольтметром. Диаграммы, представляющие изменения потенциала электрода при изменениях плотности тока, строились по методу капилляра, предложенному Луггином, с применением потенциометра и прецизионного гальванометра.

В работах использовалась технически чистая сурьма; после переплавки содержание металла составляло 98,4% (основные примеси—свинец и железо).

#### ОПЫТЫ С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Электролиз проводился с анодом из технической чистой сурьмы и катодом из меди при температуре  $12-18^\circ$ .

Раствор для опытов 1А—3А и 9А—12А готовился путем растворения трехоксида сурьмы в 36% соляной кислоте с последующей добавкой соответствующего объема разбавленной. Растворы для других опытов (в случае применения смеси фтористоводородной и серной кислот) готовились по описанному выше методу. На фиг. 1 (а, б, в, г) показан внешний вид некоторых типичных осадков. В табл. 1 дана сводка результатов некоторых опытов.

Свойства осажденной сурьмы зависят от природы раствора (концентрация, природа аниона, возможная добавка) и условий электролиза—температуры и плотности тока [10].

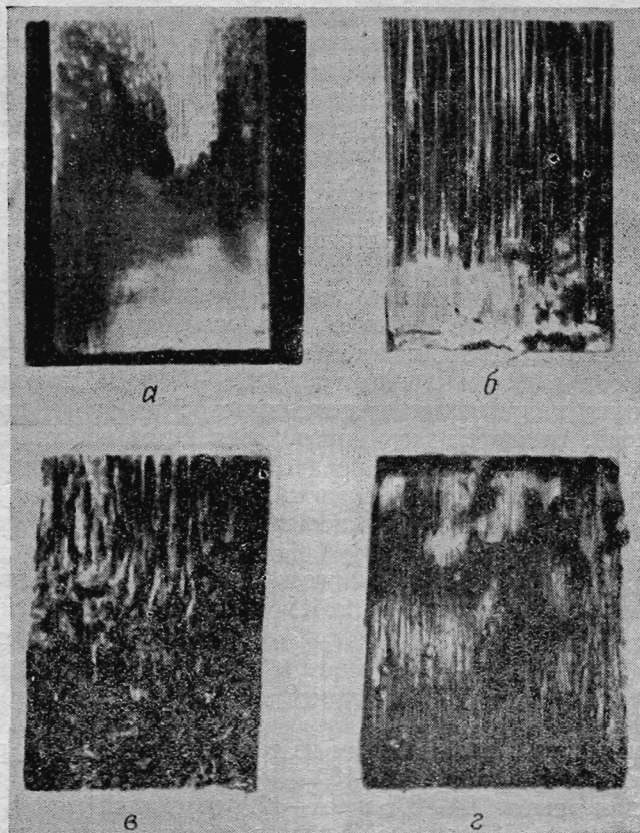
Таким образом, можно получить металл весьма различной структуры и при различных потенциалах осаждения и электролитических потенциалах получения осадка.

С чистым солянокислотным раствором при достаточно низкой плотности тока ( $10 \text{ а/м}^2$ ) авторами были получены гладкие осадки светло- и темно-серого цвета, без заметной степени кристаллизации (по крайней мере, в начале работы), взрывчатые при нагревании, а не при резании. В интервале более высоких плотностей тока ( $80-100 \text{ а/м}^2$ ) в начале электролиза осадок получался гладкий с сильным блеском стального цвета, без заметной степени кристаллизации [5], взрывчатый даже при резании. При добавке клея получают типичные полосы коллоида. Добавка резорцина не дает никакого изменения поверхности. При плотности тока  $500-800 \text{ а/м}^2$  осадок



получался морщинистым, с заметной степенью кристаллизации, взрывчатый только при нагревании.

При  $2000 \text{ а/м}^2$  сначала идет образование плотного, гладкого, и блестящего осадка, а затем очень скоро образуется черный губчатый осадок. Это явление объясняется быстрым обеднением катодной пленки<sup>1)</sup>.



Ф и г. 1. Внешний вид типичных осадков, полученных в опытах с соляной кислотой.

#### ОПЫТЫ С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

\* Раствор готовился следующим образом: хлорокись сурьмы, полученная путем гидролиза  $\text{SbCl}_3$ , растворялась в концентрированной винной кислоте, взятой с возможно меньшим избытком, а затем раствор доводился до объема, соответствующего содержанию сурьмы около  $60 \text{ г/л}$ .

Таким же методом готовился раствор из смеси серной и винной кислот, причем серная кислота добавлялась после получения раствора винной кислоты. В табл. 2 приведены результаты основных опытов.

Были сняты кривые изменений напряжения в зависимости от плотности тока для электролита, содержащего  $50 \text{ г/л}$  сурьмы и  $156 \text{ г/л}$  свободной винной кислоты. В то время как катодные кривые не показали ничего характерного, анодные кривые указали на явление пассивирования при плотности тока порядка  $100 \text{ а/м}^2$ .

<sup>1)</sup> В случае электролитического осаждения с вращающимися электродами [31].

Таблица 1

## СВОДКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ С СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

№ опыта	Продолжительность, часы	Плотность тока на катоде, а/м <sup>2</sup>	Свободная кислота, г/л	Содержание сурьмы, г/л	Добавка, г/л	Характер осадка
1А	24	100	90HCl	60	—	Блестящий; бугорки в верхней части (фиг. 1, а), взрывает даже при нарезке
2А	23	80	90HCl	60	Клей 0,8	То же, но с полосками (фиг. 1, б)
3А	46	80	90HCl	60	Резорцин 0,8	То же, что и на фиг. 1, а, но с большими бугорками (взрывает при нагревании)
4А	21,5	80	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF 50HCl	60	—	Невзрывчатый (фиг. 1, в)
5А	23	80	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF 300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	NaCl 10	Такой же, как и в случае применения фтористоводородной кислоты (фиг. 1, г), не взрывчатый
6А	47	80	20HF 300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	NaCl 20	То же
7А	23	80	20HF 300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	NaCl 30	»
8А	23,5	80	20HF	60	NaCl 50	»
9А	65	80	90HCl	60	—	Со слабыми протуберанцами. Взрывает при нагревании
10А	21	10	120HCl	60	—	Гладкий, без заметных первоначальных кристаллов. По истечении трех часов началось образование кристаллов
11А	21	500	120HCl	60	—	Плотный кристаллический (?). Взрывает при нагревании
12А	2	2000	120HCl	60	—	Начальный слой блестящий, плотный. По истечении двух часов образуется черный губчатый осадок

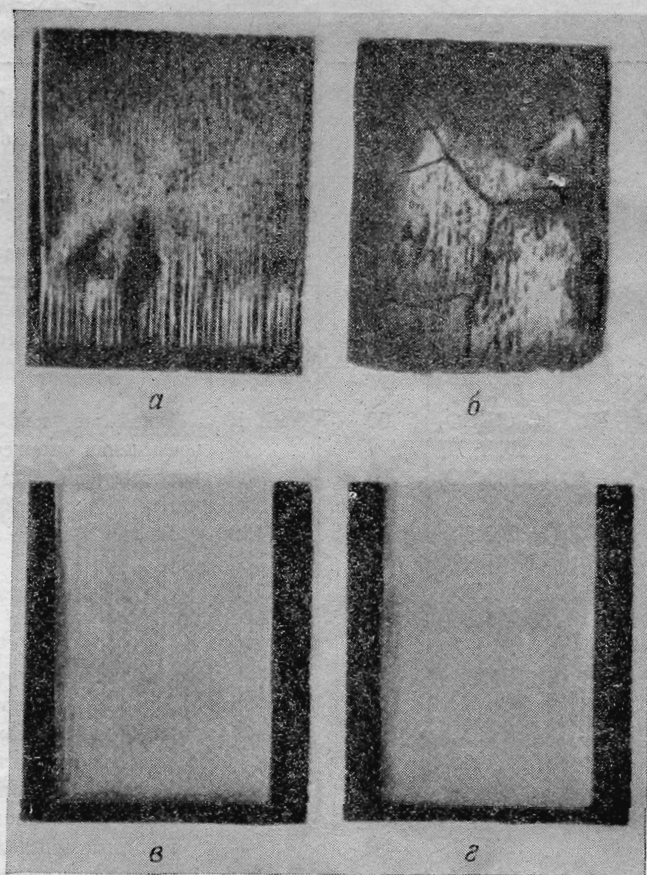
Добавка 100 г/л серной кислоты (свободной) исключает явление пассивирования электрода, которое носит характер пассивирования вследствие образования покрывающего слоя (повидимому, основного состава). С этим связано значительное ухудшение свойств осадка. Кривые не приводятся в связи с их недостаточной воспроизводимостью.

Выхода по анодному току (при отсутствии явления пассивирования и по катодному току с присутствием или без H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (свободной) близки к теоретическим.

Осадок—блестящий, плотный, мелкокристаллический (фиг. 2, а, б, в, г). Тонкий осадок на меди хорошо удерживается на поверхности катода и не трескается при сгибании. Осадок на железе, обладая такой же структурой, хрупок и отличается меньшей плотностью.

Данные опыты показали, что для получения защитных покрытий из сурьмы следует применять раствор винной кислоты. С другой стороны,

даже оставляя в стороне экономическую невыгодность процесса, винная кислота не может быть рекомендована для применения в целях рафинирования сурьмы.



Ф и г. 2. Внешний вид типичных осадков, полученных в опытах с винной кислотой.

#### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СУРЬМЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАСТВОРА СМЕСИ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Для приготовления раствора можно пользоваться двумя способами:

1. Тонко размолотая технически чистая сурьма обрабатывается в концентрированной  $H_2SO_4$  (в двойном количестве по отношению к весу сурьмы) сначала на слабом, а затем на сильном пламени до получения беловатой пастообразной массы.

Даже при большом избытке серной кислоты трудно полностью связать весь металл.

К полученной таким путем пасте, помещенной в свинцовую капсулю, добавляют немного воды, а затем постепенно при перемешивании подают 50% HF в количестве, достаточном только для получения раствора.

Полученный раствор фильтруют в свинцовом аспираторе с использованием пористого эбонита.

2. Определенное количество  $Sb_2O_3$  обрабатывается HF, взятой в количестве, достаточном только для растворения, и после предварительной добавки необходимого количества HF и  $H_2SO_4$  разбавляют раствор водой.

Таблица 2

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

№ опыта	Продолжительность, часы	Плотность тока на катоде, а/м <sup>2</sup>	Свободная кислота, г/л	Содержание сурьмы, г/л	Применявшийся анод	Внешний вид осадка
1В	21,5	100	110 винной кислоты	60	Технически чистая сурьма	Серебристый, плотный (фиг. 2, а)
2В	41	100	То же	60	Sn—9,3% Sb—90,7%	То же, Sn в осадке—3,64%; Sb в электролите—4,46 г/л
3В	22	100	» »	60	Cu—6% Sb—94%	Разрывы в нижней части. Очевидно присутствие меди
4В	25	70	» »	60	Pb—34% Sb—66%	Серебристый; разрывы во многих местах. Свинца не содержит
5В	23	60	» »	60	Bi—4,4% Sb—95,6%	Черный, губчатый
6В	41	60	100 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 156 винной кислоты	60	Технически чистая сурьма	Микрокристаллический, серебристый, с трещинами (фиг. 2, б)
7В	18	70	То же	60	Pb—34% Sn—66%	Черный, губчатый
8В	0,13	50	150 винной кислоты	60	Технически чистая сурьма	Мелкокристаллический, плотный (фиг. 2, в)
9В	1	50	То же	60	То же	То же (фиг. 2, г)

Кроме случаев, особо отмеченных, использовался раствор, содержащий 60 г/л сурьмы, 300 г/л серной кислоты (свободной), 20 г/л плавиковой кислоты (свободной). Концентрацию сурьмы можно заметно снижать без изменения структурных характеристик осадка. Несколько повышенное содержание благотворно влияет на чистоту осадка, особенно в случае работы с анодом, содержащим много примесей, и при не очень малой плотности тока. В связи с высокой стоимостью HF в промышленных условиях следует снизить до минимума содержание ее в растворе. При содержании HF в количестве 20 г/л были получены оптимальные результаты особенно при рафинировании свинца, причем содержание H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (свободной) в это время составляло 300 г/л. Такая большая величина рекомендуется для улучшения процесса выделения свинца, повышения электропроводности раствора и предупреждения явления пассивирования анода<sup>1)</sup>. В качестве катодов применялись медные пластинки.

<sup>1)</sup> При приготовлении электролита из металлической сурьмы нельзя снижать концентрацию свободной серной кислоты.



# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОСАДКА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАСТВОРА ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

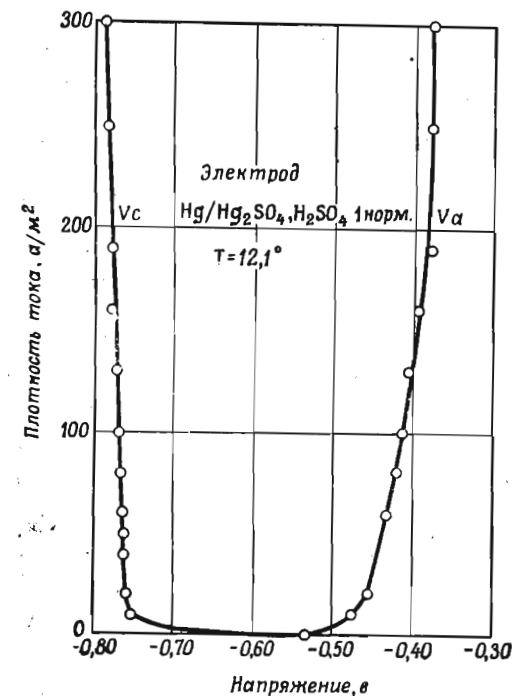
В условиях данных опытов при ограниченной плотности тока ( $50 \text{ а/м}^2$ ) осадок был довольно мелкокристаллическим, блестящим, серебристым, плотным и хорошо держался на катоде (от которого он легко отделялся при ударе молотком благодаря своей хрупкости).

При повышении плотности тока до  $100\text{--}200 \text{ а/м}^2$  замечалось образование примерно вдвое больших кристаллов. Тенденция первоначальных кристаллов к росту вместо образования новых центров кристаллизации особенно проявляется в случаях, когда поверхность основного металла недостаточно «декапирована».

Интересно было проверить данные предшествующих работ о влиянии добавок применительно к растворам соляной и фтористоводородной кислот.

Уже рыбий клей оказал заметное воздействие в сторону улучшения структуры осадка, которая вместо крупнокристаллической стала мелкокристаллической; на поверхности появились вертикальные полосы, характерные для коллоида.

Никакого существенного эффекта не дали Н-, К-кислоты (вероятно, вследствие их малой растворимости),  $\gamma$ -кислота, натриевая соль 1,6-нафталиндисульфокислоты и натриевая соль бензолсульфокислоты. Благоприятное влияние на снижение образования красного грубого осадка оказывали нафтионовая кислота, 2-амино-8-сульфокислота, натриевая соль  $\beta$ -нафталинсульфокислоты и  $\beta$ -нафтол. Оптимальные результаты были получены с  $\alpha$ -нафтиламином.



Ф и г. 3. Кривая изменений анодного потенциала в растворе фтористоводородной и серной кислот.

Раствор:  $\text{Sb}=60 \text{ г/л}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4=300 \text{ г/л}$ ,  $\text{HF}=20 \text{ г/л}$ .

В отношении группы исследованных веществ можно сделать следующие выводы:

1) нафталиндисульфоновые кислоты (с различно расположенными действующими группами  $\text{—SO}_3\text{H}$ ,  $\text{—NH}_2$ ,  $\text{—OH}$ ) не изменяют существенным образом структурную характеристику осадка;

2) заметное улучшение дала добавка аминсульфоновой кислоты;

3) наилучшие результаты были получены с  $\alpha$ -нафтиламином.

Резорцин, о благоприятном влиянии которого в условиях работы с раствором фтористоводородной кислоты указывалось в работе [10], в данных опытах также показал себя с хорошей стороны. Наоборот, экстракт алоэ, указанный в той же работе, в условиях данных опытов повлиял неблагоприятно.

При добавке  $\text{HCl}$  был получен осадок, по типичному блеску и по отсутствию кристаллов напоминающий осадок, полученный при работе с растворами соляной кислоты.

Таблица 3

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАСТВОРА ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

№ опыта	Продолжительность, часы	Плотность тока на катоде, а/м <sup>2</sup>	Кислота свободная, г/л	Содержание сурьмы, г/л	Добавка, г/л	Внешний вид осадка и его свойства
1С	22,5	100	380H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	19,6	—	Кристаллический, немного плотный
2С	26	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	—	Кристаллический, блестящий, более плотный (фиг. 4, а)
3С	41	50	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	—	То же
4С	22,25	150	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	—	То же, кристаллы несколько увеличены
5С	16	200	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	—	То же
6С	24	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	20	—	» »
7С	24	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	30	—	» »
8С	23	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	40	—	» »
9С	23	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	50	—	» »
10С	22	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	Клей (1)	Мелкокристаллический, с вертикальными полосами (фиг. 4, б)
11С	17	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	γ-Кислота (насыщенный раствор)	Кристаллический, сходный с осадком, полученным без какой-либо добавки
12С	46	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	То же	Катод из железа. Заметна слабая цементация
13С	31	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	Натриевая соль бензол-сульфокислоты (5)	Кристаллический, блестящий, очень плотный
14С	81	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	Н-кислота (1)	То же
15С	18	100	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	1-Амино-8-сульфокислота (насыщенный раствор)	Мелкокристаллический, с вертикальными полосками и бугорками

Таблица 3 (продолжение)

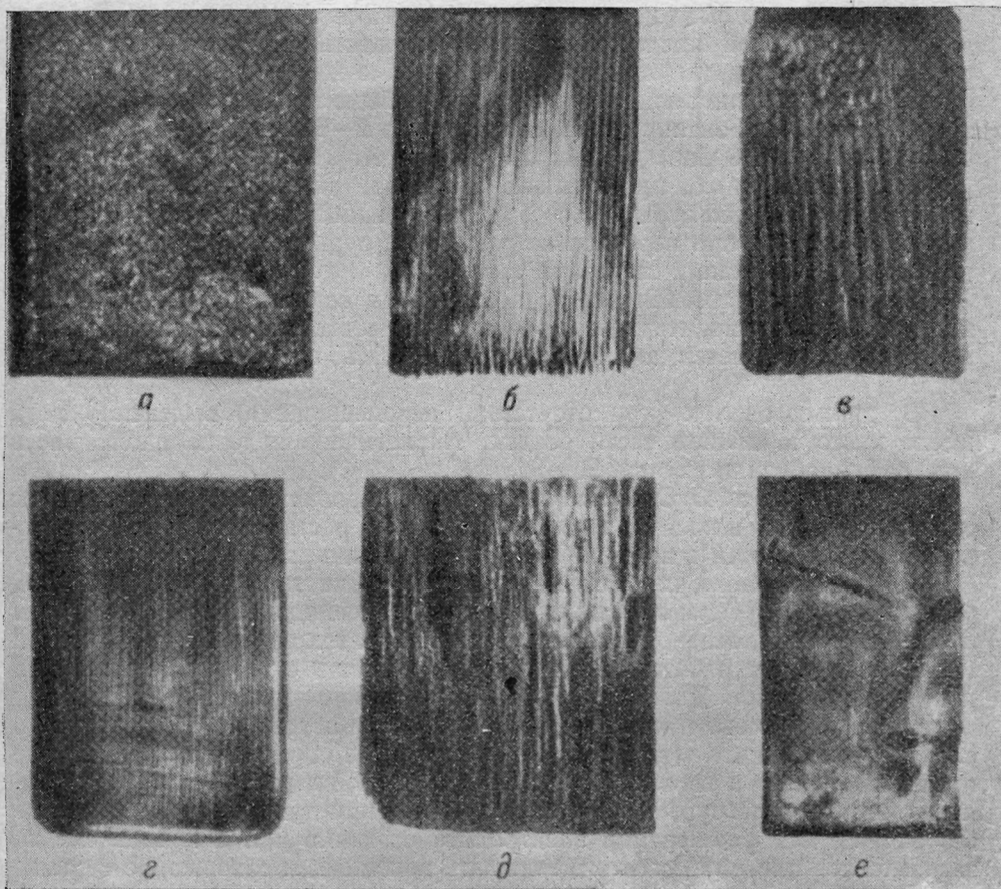
Г. № опыта	Продолжительность, часы	Плотность тока на катоде, $a/m^2$	Кислота свободная, г/л	Содержание сурьмы, г/л	Добавка, г/л	Внешний вид осадка и его свойства
16C	21	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	К-кислота (0,8)	Кристаллический, блестящий, очень плотный (как в опыте 2C)
17C	22	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	Нафтионовая кислота (насыщенный раствор)	То же
18C	89	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	2-Амино-8-сульфокислота (насыщенный раствор)	Плотный с бугорками (фиг. 4, в)
19C	13	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	2-Амино-5-нафтосульфокислота (0,8)	Беспорядочный, локализующийся в зоне катода
20C	24	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	1,6-Нафталиндисульфокислота (0,8)	Кристаллический (как в опыте 2C)
21C	22	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	Натриевая соль $\beta$ -нафталинсульфокислота (0,8)	Мелкокристаллический с вертикальными полосами
22C	64	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	Резорцин (0,25)	Блестящий, правильной мелкокристаллической формы (фиг. 4, г)
23C	41,5	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	Экстракт алоэ (0,1)	Плотный, темно-серые мелкие кристаллы с вертикальными полосами
24C	70	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	Пирогаллол	Кристаллический, сходный с опытом 2C
25C	26	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	Винная кислота (8)	Сходен с предыдущим
26C	30	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	$\beta$ -Нафтол (0,25)	Мелкокристаллический, плотный, темносерого цвета (фиг. 4, д)
27C	22	100	$300H_2SO_4$ $20HF$	60	$\alpha$ -Нафтол-амин (насыщенный раствор)	Плотный, мелкокристаллический, серебристый (фиг. 4, е)

При добавке NaCl получался осадок, содержащий хлор и имеющий тенденцию к образованию кристаллов с повышенным содержанием соли.

Эти осадки были не очень взрывчатыми и только при плавке появлялись маленькие искры.

Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Определение выхода по катодному току дало величину, практически близкую к теоретической. Выход по анодному току был вообще выше теоретического в связи с обильным образованием анодного шлама. Выход снижался только при использовании анода с большим содержанием свинца, например с 30% (опыты 28 С и 29 С в табл. 4).



Ф и г. 4. Внешний вид типичных осадков, полученных при использовании раствора фтористоводородной и соляной кислот.

При применении анода из технической чистой сурьмы (98,4% Sb) общее напряжение в условиях опытов (температура комнатная, расстояние между электродами—2,5 см) составляло около 0,4 в, при плотности тока  $100 \text{ а/м}^2$ . Концентрация сурьмы в ванне с таким электродом оставалась практически неизменной, даже если электролиз длился несколько дней (при этом толщина осадка достигала 1 см). На фиг. 3 (см. стр. 18) показана кривая изменений анодного потенциала в растворе фтористоводородной и серной кислот. В опытах применялся анод из технической чистой сурьмы, а катодом служил осадок сурьмы, полученный из раствора того же типа с добавкой резорцина. Инте-



ресно отметить, что в процессе катодного осаждения наблюдалось относительно высокое перенапряжение.

При использовании в качестве основного металла сурьмы различного происхождения (переплавленная технически чистая сурьма, переплавленная электролитическая сурьма и осадки, полученные в различных условиях) ход катодной кривой подвергался сильным изменениям.

Во всех проведенных авторами исследованиях имела место заметная катодная поляризация.

#### ОПЫТЫ ПО РАФИНИРОВАНИЮ<sup>1)</sup>

Неоднократно было доказано, что при работе с раствором фтористоводородной и серной кислот невозможно осуществить удовлетворительное рафинирование сурьмы от мышьяка; выделение же драгоценных металлов производится с оптимальными результатами. Было проведено с хорошим результатом рафинирование анода, содержащего 2—6% Pb и 3—6% Sn (прочие примеси—0,5% Cu; 0,5% Fe; 0,05% As и Ag).

В исследованиях, проведенных авторами, рассматривалась возможность рафинирования сурьмы с содержанием свинца, олова и меди, которые могут встретиться при переработке различных сурьмяных отходов. Результаты этих исследований сведены в табл. 4.

Как видно, применяя анод с повышенным содержанием меди, нельзя получить удовлетворительного разделения металлов. Содержание меди в осадке увеличивается, как и следовало ожидать, с повышением плотности тока.

В данных опытах (при отсутствии перемешивания) выделение меди имело место в нижней части осадка. Аналогичное явление наблюдалось при рафинировании сплава Sb—Bi.

Опыты 40 С и 43 С показали, что рафинирование сурьмы с высоким содержанием меди и висмута возможно в ванне с раствором одной фтористоводородной кислоты, в котором  $\text{BiFe}_2$  весьма мало растворим.

Вполне удовлетворительные результаты были получены при опытах рафинирования сурьмы с высоким содержанием свинца в ванне с раствором смеси фтористоводородной и серной кислот. При том содержании свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , с которым работали авторы, растворимость сульфата свинца была крайне ограничена. Явлений пассивирования не наблюдалось.

Выделение олова протекало также с хорошими результатами. Однако следует отметить, что переход олова в раствор (оно присутствует в растворе преимущественно в трехвалентной форме) приводит к постепенному обеднению электролита сурьмой. По этой причине при длительном электролизе без замены или регенерации электролита осадок в конце концов сильно загрязняется оловом. Если поддерживать неизменным содержание сурьмы, можно длительно вести осаждение с хорошими результатами даже при довольно высоком содержании олова в растворе.

При рафинировании сурьмы в описанных условиях (процесс этот может представить практический интерес для переработки различных сурьмянистых отходов) необходимо осуществлять частую смену электролита. Несмотря на возможность извлечения сурьмы (путем электролиза с нерастворимым анодом), фтористоводородной кислоты (путем дистилляции) и олова (с помощью цементации), экономичность этого процесса ограничи-

<sup>1)</sup> Величины нормальных потенциалов сурьмы и других элементов, не содержащих обычных примесей, следующие [32]:

Sb → Sb	+0,2	Bi → Bi	+0,2
Ag → Ag	+0,8	Pb → Pb	—0,13
Cu → Cu	+0,345	Sn → Sn	—0,14
As → As	+0,3	Fe → Fe	—0,44

Таблица 4

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО РАФИНИРОВАНИЮ

№ опыта	Продолжительность, часы	Свободная кислота, г/л	Содержание сурьмы, г/л	Плотность тока на катоде, а/м <sup>2</sup>	Состав анодов, %	Внешний вид анодов	Внешний вид и анализы осадка
28C	40	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	30Pb 70Sb	Сильно изъедены	Кристаллический, 99,9% Sb
29C	47	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	50Pb 50Sb	То же	Кристаллический Присутствие свинца не установлено
30C	20	20HF	60	100	34Pb 66Sb	Мало изъедены	Кристаллический. К концу опыта общее напряжение 1,5 в
31C	23	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	34Pb 66Sb	Сильно изъедены, в анодном шламе сурьмы 21%. Свинец частично в виде металла	Присутствие свинца не установлено
32C	47	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	9,3Sn 90,7Sb	Сильно изъедены	Кристаллический. Присутствие олова не установлено
33C	46	20HF	60	100	9,3Sn 90,7Sb	То же	Не содержит олова. В электролите олова 5,27 г/л
34C	144	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	9,3Sn 90,7Sb	То же. В анодном шламе олова 3,43%	Мелкогубчатый; олова 5,6% В электролите: 46,6% Sn; 5,67 г/л Sb
35C	48	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	9,3Sn 90,7Sb	Сильно изъедены	Кристаллический. Не содержит олова
36C	166	Sn=46,6% 300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	95Sb 80Sn	100	9,3Sn 90,7Sb	То же	Не содержит олова. В электролите 124 г/л Sn; 1,35 г/л Sb <sup>1)</sup> ; 4,57 г/л Sb <sup>2)</sup>
37C	21,5	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	88Sb 12Cu	То же, с характерной фиолетовой окраской	У краев заметно присутствие меди

1) Трехвалентная сурьма.

2) Пятивалентная сурьма.

Таблица 4 (продолжение)

№ опыта	Продолжительность, часы	Свободная кислота, г/л	Содержание сурьмы, г/л	Плотность тока на катоде, а/см <sup>2</sup>	Состав анодов, %	Внешний вид анодов	Внешний вид и анализы осадка
38С	21,5	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	94Sb 6Cu	То же	То же, 4,52% Cu
39С	46	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	50	94Sb 6Cu	» »	То же, 3,25% Cu
40С	69	20HF	60	50	94Sb 6Cu	» »	То же. Электролит содержит медь
41С	22,75	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	100	90Sb 10Bi	Сильно изъедены	Губчатый
42С	21	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	50	95,6Sb 4,4Bi	То же	То же
43С	72	300H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20HF	60	50	95,6Sb 4,4Bi	» »	Не губчатый, 99,6% Sb

вается случаями, когда содержание олова в первоначальных анодах достаточно низко, что обеспечивает относительно длительный период работы электролита.

#### ОСАЖДЕНИЕ СУРЬМЫ ИЗ РАСТВОРА ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ С НЕРАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

В связи с тем интересом, который может представлять извлечение сурьмы из обедненного раствора, а также выделение сурьмы из возможных окисленных отходов были проведены различные опыты по электролизу с нерастворимым анодом (графит и свинец) в растворе фтористоводородной и серной кислот.

Электролит приготавливался путем взаимодействия чистой трехокси сурьмы с соответствующим количеством 50% плавиковой кислоты с последующим добавлением необходимого количества воды, серной и плавиковой кислот. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Лучшими оказались электроды из гартблея с 20% сурьмы. После первого периода формирования, в течение которого напряжение составляло 0,3 в, эти электроды вели себя как нерастворимые (напряжение достигало 2 в).

Аноды из электролитического свинца, полученного из раствора сульфата свинца, срабатывались очень интенсивно.

Аноды из графита при работе с общим напряжением около 1,4 в показали себя довольно устойчивыми. Отмечены повышенные потери фтористоводородной кислоты.

В отношении возможности применения этого метода для выделения сурьмы из различных отходов (например, сурьмянистого шлама, пылей и т. д.) следует отметить, что, если указанные материалы содержат примеси меди и мышьяка, то последние переходят в раствор и на катод.

#### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ

Из методов электролитического выделения сурьмы из рудного сырья практическое применение могут найти только те, которые базируются на образовании сернистых солей.

В самом деле, процесс в ванне с раствором фтористоводородной кислоты можно сразу же отбросить по причине высокой стоимости раствора и потерь, вызываемых присутствием кремнезема в рудном сырье. Как уже указывалось выше, экономичность применения раствора соляной кислоты также сомнительна.

Выщелачивание же с помощью раствора сернистого натрия имеет несомненные достоинства. Во-первых, антимонит переходит в раствор в результате простой реакции присоединения и с выходом, близким к теоретическому. Во-вторых, с помощью этого метода можно удовлетворительно перерабатывать даже бедное рудное сырье. Наконец, важно и то, что минералы, обычно сопутствующие сурьме, например пирит, халькопирит, галенит и другие, не переходят в раствор.

Таблица 5

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО ОСАЖДЕНИЮ СУРЬМЫ ИЗ РАСТВОРОВ  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HF}$   
С НЕРАСТВОРИМЫМ АНОДОМ

№ опыта	Продолжительность, часы	Плотность тока на катоде, $\text{а/м}^2$	Свободная кислота, $\text{г/л}$	Содержание сурьмы, $\text{г/л}$	Аноды	Примечания
44С	4,4	200	$300\text{H}_2\text{SO}_4$ $20\text{HF}$	10	Графит	Губчатый осадок
45С	22,25	200	$40\text{HF}$	120	Электролит- ный свинец	Анод сильно сработан
46С	71	100	$40\text{HF}$ $36\text{H}_2\text{SO}_4$	120	Гартблей (20% Sb)	Блестящий и плотный осадок
47С	23	100	$40\text{HF}$ $36\text{H}_2\text{SO}_4$	120	Графит	Осадок такой же, как и в предыдущем опыте. Анод не сработан. Потери $\text{HF}$ —14,18 $\text{г/л}$ . К концу работы электролит содержал 16,3 $\text{г/л}$ сурьмы
48С	63,5	100	$40\text{HF}$ $36\text{H}_2\text{SO}_4$	120	То же	То же. Напряжение на электродах 1,4 в. Потери $\text{HF}$ —26,98 $\text{г/л}$

#### ОПЫТЫ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ

В опытах 1—6 (табл. 6) технически чистый природный антимонит ( $\text{Sb}=69,1\%$ ) обрабатывался раствором, приготовленным путем растворения 200 г  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в полулитре воды. При опытах раствор перемешивался с помощью стеклянной спиральной мешалки. В некоторых опытах перемешивание производилось в течение минуты с интервалом в 30 мин. Опыт 7 и последующие (121,5  $\text{г/л}$   $\text{Na}_2\text{S}$ ) проводились с избытком раствора для определения степени извлечения.

В табл. 6 приведены результаты некоторых типичных опытов.

Благодаря присутствию коллоидального  $\text{FeS}$  раствор имел более или менее интенсивную коричневую окраску.

Добавка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  оказала слабое влияние.

Раствор, полученный путем горячего выщелачивания, был более прозрачным. Самопроизвольное осветление происходило в случае пребывания раствора в покое в течение 20—50 час. Некоторое повышение температуры выщелачивания (до 90°), особенно при энергичном перемешивании, облегчало окисление благодаря воздействию атмосферного кислорода. Образовавшийся тиаантимонат оставался почти совершенно нерастворимым. В растворах, приготовленных при 50° и при продолжительности выщелачивания 4—9 час., отношение  $Sb : S$  составляло 1 : 3.

Таблица 6

РЕЗУЛЬТАТЫ НЕКОТОРЫХ ОПЫТОВ ПО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ

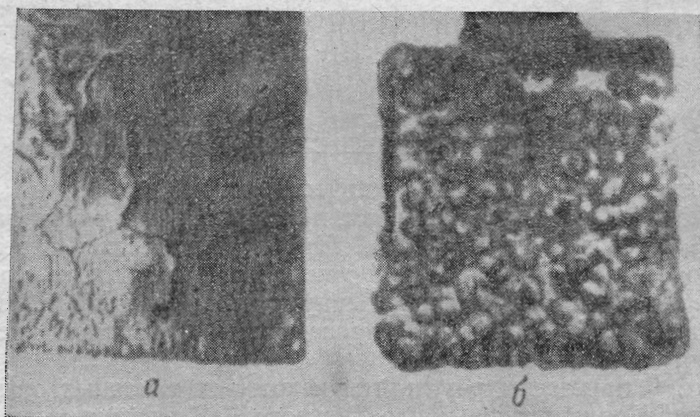
№ опыта	Температура, °C	Антимонит, г	Раствор $Na_2S$ , см <sup>3</sup>	Продолжительность, часы	Извлечение при выщелачивании; примечания
1	19	100	500	15	Раствор имеет интенсивную коричневую окраску
2	19	100	500	24	То же; заметно недостаточное осаждение $Na_3SbS_4$
3	50	100	500	4	Прозрачный раствор
4	50	100	500	9	То же
5	70	100	500	7	Осаждение $Na_3SbS_4$
6	90	100	500	1	Обильное осаждение $Na_3SbS_4$
7	50	100	530	5	Извлечение 99%
8	50	100	605	5	» 99,6%
9	50	100	630	5	» 99,7%

При устранении окисления и избытке антимонита имеет место количественное образование тиаантимонита. Выхода по выщелачиванию практически близки к теоретическим.

Плотность раствора чистого тиаантимонита находится в линейной зависимости от содержания сурьмы. При 20° и 50 г/л  $Sb$  относительная плотность  $\delta = 1,0782$  (определено с помощью прецизионного ареометра); при 150 г/л плотность  $\delta = 1,2525$ .

#### ОПЫТЫ ПО ЭЛЕКТРОЛИЗУ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Прежде всего необходимо отметить, что данные опыты проводились большей частью при температуре окружающего воздуха. В качестве катода использовался раствор тиаантимонита без избытка  $Na_2S$ .



Ф и г. 5. Внешний вид осадков, полученных в опытах по электролизу щелочных растворов.

Первая серия опытов, результаты которых сведены в табл. 7, имела целью выяснить условия осаждения с применением анолита, состоящего из раствора NaOH.

Таблица 7

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО ЭЛЕКТРОЛИЗУ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

№ опыта	Продолжительность, часы	Содержание сурьмы, г/л	Плотность тока на катоде, а/м <sup>2</sup>	Анолит, г/л	Электроды	Диафрагма	Внешний вид осадка и примечания
1D	17	60	100	120 NaOH	Анод—электролитный свинец; катод—железо	Фарфоровая	Плотный, металлический
2D	37	60	100	120 NaOH	То же	То же	Плотный, блестящий
3D	9	80	100	200 NaOH	Анод—гартблей (20% Sb); катод—железо	Эбонитовая	Вначале—рыхлый, в дальнейшем—достаточно плотный
4D	19	102	100	200 NaOH	То же	То же	Как и предыдущий
5D	8	102	100	200 NaOH	Анод тот же; катод—медный	» »	Менее рыхлый, чем предыдущий
6D	15	102	100	200 NaOH	Анод—никель, катод—медь	» »	То же. Анод слегка сработан
7D	15	102	100	200 NaOH	Анод—электролитный свинец, катод—железо	» »	Анод слегка сработан, начальное напряжение 0,5 в; конечное напряжение 2,2 в (фиг. 5, а)
8D	120	133	100	200 NaOH	То же	» »	Вначале—рыхлый, к концу—плотный с многочисленными бугорками; Sb=99% (фиг. 5, б)

При плотности тока 100 а/м<sup>2</sup> в первый период (от 3/4 часа до 2 часов) получался очень плотный слой сурьмы, удерживающийся на катоде и блестящий. Постепенно, в случае применения железного катода, на краях появились трещины, распространяющиеся внутрь осадка, который, однако, оставался плотным. В случае применения медного катода трещин образуется меньше даже при продолжительной работе.

При работе с плотностью тока 200 а/м<sup>2</sup> также получены вполне удовлетворительные результаты. Свинцовый анод подвергался сильному воздействию темного шлама (повидимому, на основе PbO<sub>2</sub> и PbS), образующегося в процессе. Напряжение было достаточно низким—около 2 в. Анод из гартблей (с 20% Sb) быстро покрывался защитной пленкой. Даже никелевая пластинка вела себя хорошо. Данные о выходах по току, достигнутых в этих опытах, приведены в табл. 8.

Выхода довольно правильно уменьшаются по мере снижения концентрации сурьмы и удлинения процесса электролиза (в связи с обеднением раствора).



Таблица 8

ДАННЫЕ О ВЫХОДАХ ПО ТОКУ, ПОЛУЧЕННЫХ В ОПЫТАХ  
ПО ЭЛЕКТРОЛИЗУ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

№ опыта	Содержание сурьмы, г/л	Плотность тока на катоде, а/м <sup>2</sup>	Анолит, г/л	Диафрагм	Выход по току (при указанной продолжительности опыта), %	
					2 часа	18 часов
9D	132	100	200NaOH	Эбонитовая	79,5	79
10D	110	100	200NaOH	То же	75	75
11D	50	100	200NaOH	» »	74,2	73,4
12D	70	100	200NaOH	» »	74	72,5
13D	130	200	200NaOH	» »	85	—

Практически не следует переходить определенный предел начальной концентрации. Растут также окисляемость раствора под воздействием атмосферы и плотность католита, который стремится проникнуть в анодное пространство.

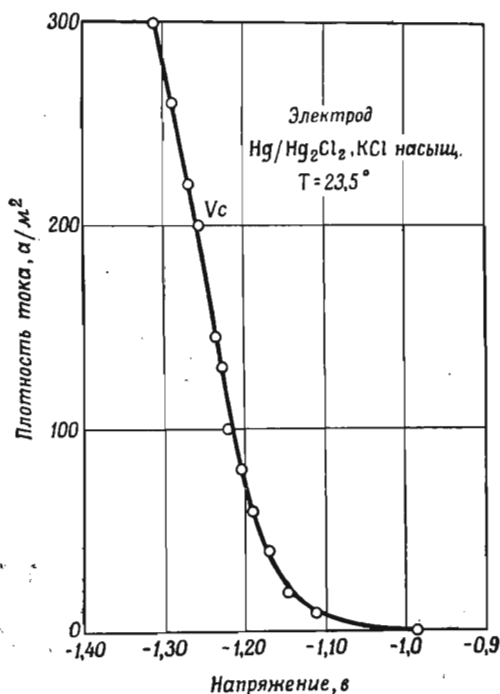
Выход по току при 200 а/м<sup>2</sup> был выше 100%, вероятно, под влиянием перенапряжения водорода, которое подавляло паразитический процесс высвобождения этого элемента. Ход процесса электролиза при более высокой плотности тока не изучался. Однако описанный выше опыт электролиза с анолитом на основе Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> показал, что катодные процессы протекают удовлетворительно даже при 1000 а/м<sup>2</sup> и выше.

Применение диафрагмы из пористой керамики обусловило падение омического сопротивления и довольно высокое общее напряжение (около 7 в при комнатной температуре). Диафрагмы из хлопчатобумажной ткани, наоборот, дали несоразмерные результаты благодаря облегчению взаимной диффузии жидкостей.

Наилучшие результаты были получены при использова-

нии диафрагмы из пористого эбонита. Следует иметь в виду, что опыты выполнялись при комнатной температуре.

Установлено, что повышение температуры снижает довольно существенно напряжение, однако при повышенной плотности тока практически приходится работать при температуре 60—80°. На фиг. 6 представлена кривая изменений катодного потенциала в зависимости от изменений плотности тока (катод—из переплавленной электролитической сурьмы).



Ф и г. 6. Кривая изменений катодного потенциала. Тиоантимонит. (Sb 112 г/л).

## ОПЫТЫ С РАЗЛИЧНЫМИ АНОЛИТАМИ

Указанные выше недостатки побудили исследовать возможность применения других анолитов.

Как уже отмечалось, использование раствора хлористого натрия не казалось подходящим для практических целей. Сразу же пришлось отказаться от применения сернистого натрия; не большие выгоды сулило использование и сульфгидрата.

Поэтому в опытах, проведенных авторами, исследовались анодные растворы бикарбоната и особенно карбоната натрия, которые к тому же стоили существенно дешевле гидрата. Использование карбоната натрия в качестве анолита было проверено с удовлетворительными результатами Изгарышевым и Плетневым [23] и упоминалось в числе возможных растворов Сальмони.

Результаты исследований приведены в табл. 9.

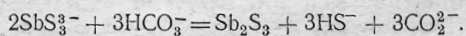
Электролиз проводился вообще при пониженных температурах (18 и 23°). Однако для проверки возможности работы при повышенной плотности тока (500—1000  $\text{a}/\text{m}^2$ ) без явления чрезмерного падения напряжения были проведены опыты и при температуре около 70°.

Как и следовало ожидать, поведение катода (структура осадка и выход по току) при использовании в качестве анолита карбоната натрия мало отличалось от того, что имело место в случае применения каустической соды.

В связи с меньшей электропроводностью этого раствора среднее напряжение на электродах (около 3—4 в при 20°) было вообще выше, чем в случае раствора каустической соды (около 2,6 в при тех же условиях), и оно возрастало в процессе электролиза вследствие прогрессивной эволюции этого раствора. При повышенной плотности тока напряжение сильно увеличивалось (до 6,6 в при 1000  $\text{a}/\text{m}^2$ ), будучи особенно связанным с падением в диафрагме; при 500  $\text{a}/\text{m}^2$  напряжение составляло около 5 в при 25° и 3,4 в при 70°. В случае применения диафрагмы из простой керамики католит содержал 122 г/л, а анолит 200 г/л сурьмы.

В процессе электролиза на аноде выделяется кислород, а в катодное пространство сквозь диафрагму проходят ионы  $\text{Na}^+$ . Поэтому происходит трансформирование раствора путем образования бикарбоната<sup>1)</sup>. Одновременно из катодного пространства в анодное проходят ионы  $\text{SbS}_3^{3-}$ .

Число эквивалентов кислорода, выделявшегося на аноде, было равно сумме эквивалентов  $\text{Na}^+$ , переместившихся в том же направлении, и эквивалентов  $\text{SbS}_3^{3-}$  и  $\text{OH}^-$ , переместившихся в обратном направлении. Наконец, следует учитывать взаимную диффузию двух растворов сквозь диафрагму. Переход в анолит ионов  $\text{SbS}_3^{3-}$  приводит к выделению красной  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  в результате реакции, протекающей по следующей схеме:



Ф и г. 7. Внешний вид осадка, полученного в опыте 30D.

<sup>1)</sup> В условиях данных опытов нельзя было допустить возможности образования перкарбоната. При использовании раствора сернистого натрия увеличение содержания кислоты вызвало чрезмерное повышение анодного напряжения и благодаря диффузии через диафрагму могло привести к изменению состава анолита.

Таблица 9

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АНОЛИТАМИ

№ опыта	Продолжительность, часы	Катодит-сурьма, г/л	Анолит, г/л	Плотность тока на катод, а/м <sup>2</sup>	Аноды	Диафрагма	Напряже-ние, в	Внешний вид осадка и примечания
14D	17	65	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	150	Электролитный свинец	Эбонит	—	Выделение на аноде Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
15D	21	88,3	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Гартблей (20% Sb)	То же	3,4	Выделение Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> к концу в анолите 8 г/л Sb в виде Na <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
16D	6,25	88,3	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (тем-пература 70°)	100	То же	Фарфор	—	Осадок очень рыхлый
17D	8	88,3	То же	100	»	Ткань	—	Осадок черный и губчатый
18D	15,33	65	»	200	Электролитный свинец	Эбонит	—	Осадок плотный (выделение Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> в анолите)
19D	17	65	NaHCO <sub>3</sub> , насы-щенный раствор	100	То же	То же	—	Усиленное выделение Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> в анолите
20D	17,75	65	100Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200	Гартблей	Фарфор	7	То же
21D	21	88,3	NaHCO <sub>3</sub> , насы-щенный раствор	100	Электролитный свинец	Эбонит	2,6	Выделения Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> не замечено; анод сильно сработан
22D	21	88,3	То же	100	Гартблей	То же	3,4	Как в опыте 19D
23D	19	88,3	100Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	То же	»	—	Усиленное выделение Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> в анолите
24D	16	88	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Железо	»	3,25	К концу опыта анод очень сильно сработан и пассивирован
25D	10	88	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Медь с добав-кой никеля	»	3,25	Анод сильно сработан; конечное на-пряжение 3,5 в
26D	15	88	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Свинец и серебро	»	3,4	Анод сильно сработан
27D	47	88	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Гартблей	»	3,4	Анод хорошо сохранился; к концу опыта в анолите 2,95 г/л Sb в виде Na <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>
28D	7	65	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	То же	»	3,4	Выход по току 77%
29D	5,5	126	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	500	»	»	5	Осадок плотный, выход по току 80%
30D	5,5	126	200Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1000	»	»	6,6	Осадок плотный (фиг. 7). Выход по току 81,2%

Отсюда необходимо иметь в виду также анодные процессы окисления  $\text{NaHS}$  и т. д.

В конечном счете и анолит, состоящий из  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , также неизбежно подвергается нежелательной эволюции, обедняясь в отношении карбоната и обогащаясь бикарбонатом и сложными сернистыми соединениями.

Вообще эта эволюция протекает несколько медленнее по сравнению с эволюцией анолита на основе  $\text{NaOH}$  и также несколько легче может быть уравновешена. Кроме того, имеет значение тот факт, что сурьма, перешедшая в анодную ячейку, выделяется почти полностью и притом в форме, легко поддающейся извлечению путем выщелачивания.

Анод срабатывается в растворе карбоната несколько менее энергично по сравнению с раствором  $\text{NaOH}$ . Были опробованы различные типы анодов: электролитный свинец, гартблей с 20%  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}-\text{Ag}$  (1%), железо и никель.

Наилучшим показал себя гартблей, который после периода формирования покрывается пленкой  $\text{PbO}_2$ , обладающей значительной защитной способностью. Электролитный свинец срабатывается более глубоко; так же ведет себя сплав свинец—серебро. Железо очень быстро покрывается солидной сернистой пленкой, способствующей сильному повышению анодного напряжения. Никель также срабатывается интенсивно с образованием сернистого соединения.

Очевидно, что этот процесс также обладает многими недостатками, а именно: необходимо применять диафрагмы и отдельную циркуляцию анолита и католита; напряжение является относительно повышенным и расход электроэнергии высок (около 3 *квтч/кг*).

По сравнению с предложенными до сих пор методами данный способ имеет некоторые достоинства: он допускает осуществление циклического процесса; в процессе используется относительно дешевый анолит, из которого сурьма извлекается полностью; достигается высокое извлечение металла. Применение анолита на основе бикарбоната натрия, также исследованного авторами, не представляет преимуществ по сравнению с анолитом на основе карбоната.

### ВЫВОДЫ

1. Исследование электролиза сурьмы представляет значительный практический интерес с точки зрения использования его для рафинирования сырого металла (с целью получения чистого металла для особых целей или извлечения драгоценных металлов), а также для выделения металла из рудного сырья или различных отходов.

2. Проведенные до сих пор многочисленные исследования, данные которых подробно рассмотрены в статье, оставили нерешенными многие основные вопросы.

3. Поэтому были выполнены систематические теоретические и экспериментальные работы по изучению: а) процесса осаждения из растворов кислот: соляной, фтористоводородной, смеси фтористоводородной и серной, винной и смеси серной и винной; б) выщелачивания с помощью раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ ; в) осаждения из полученных растворов в ванне с диафрагмой, с использованием анолитов, состоящих из растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

4. С научной точки зрения установлено (предварительно), что сурьма представляет значительный интерес для изучения процесса электроосаждения металла благодаря ее большой чувствительности к природе раствора (анионного и добавки), условиям электролиза (особенно к плотности тока), природе основного металла. Эта чувствительность обуславливает значительные различия в структурной характеристике осадков. Соответственно заметно изменяются также потенциал заряда и электролитический потен-

циал металла, осажденного в различных условиях. В частности, было замечено, что взрывчатая сурьма обладает по сравнению с другими осадками значительно большим отрицательным потенциалом.

5. Из растворов винной кислоты, содержащих 50 г/л сурьмы и 150 г/л свободной винной кислоты, при комнатной температуре получились мелкокристаллические осадки, плотные, гладкие и блестящие, не дающие трещин при изгибе. При плотности анодного тока порядка  $100 \text{ а/м}^2$  проявлялось пассивирование электродов, которое можно было устранить с помощью добавки свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что, однако, вызывало ухудшение осадка.

6. Растворы, содержащие 60 г/л сурьмы, 300 г/л свободной серной кислоты, 20 г/л свободной плавиковой кислоты, дали хорошие показатели выхода по току при рафинировании сырого металла. При расходе около 0,30 квтч/кг были выделены не только драгоценные металлы, но и свинец. Выделение мышьяка было неудовлетворительным. В случае большого содержания в аноде меди или висмута необходимо рафинирование в ванне с раствором фтористоводородной кислоты. Повышенное содержание снова приводило к быстрому загрязнению электролита.

Было изучено в широких пределах влияние добавок на структуру осадка.

Был также исследован процесс электролиза с нерастворимым анодом (гартблей с 20% Sb) для извлечения сурьмы из обедненных электролитов или для извлечения ее из окисленных отходов.

7. Для электролитического выделения сурьмы было изучено выщелачивание  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  с помощью раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Наиболее благоприятные условия были установлены при применении растворов, содержащих 400 г/л  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ , при температуре  $50^\circ$ , медленном перемешивании и длительности процесса 4—9 час.

8. Было изучено электроосаждение из раствора сернистого натрия с использованием в качестве анолита раствора  $\text{NaOH}$  или раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (метод Изгарышева—Плетнева—Сальмони). Электролиз проводился в ванне с диафрагмой с использованием различных анодов при комнатной температуре и плотности тока до  $1000 \text{ а/м}^2$ ; лучшим из них оказался анод из гартблея с 20% Sb. Применение анолита на базе  $\text{NaOH}$  связано с тонкой и дорогой операцией регенерации раствора и со сложной системой циркуляции жидкостей. Растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , хотя и обладают некоторыми недостатками, позволяют осуществить процесс с лучшими экономическими показателями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Botteger, *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, II Teil, Leipzig, 1936.
2. Общий обзор по этому вопросу см.: Müller, *Electrometallurgie*, Wien, 1932. Schopper in Engelhard: *Handbuch der Technische Elektrochemie*, Band I, Teil I, Leipzig, 1931. Vogel: *Metallbörse*, 20, 537 (1930).
3. Kremann Müller, *Electrolyse und Polarisationen*, Leipzig, 1931.
4. Pfeifer F., *Liebig's Ann.*, 209, 161 (1891).
5. Böhm J., *Zs. An. Chem.*, 149, 217 (1935). Steinwehr—Schulze, *Z. Physik*, 63, 815 (1930). Stillwell C., Andrieth L., *J. Ch. Soc.*, 54, 472 (1932).
6. Gore G., *Phil. Mag.*, 9 (4), 73 (1885).
7. Cohen E., Ringer W., *Zs. Phys. Ch.*, 47, 1 (1904). Cohen E., Stengers T., *Zs. Phys. Ch.*, 50, 291 (1904); 52, 129 (1905). Cohen E., Coffin C., *Zs. Phys. Ch.*, 149, 417 (1930).
8. Mazzucchelli, *Gazz. Chim. It.*, 44 (2), 404 (1914).
9. Betts, *Trans. Am. Electroch. Soc.*, 8, 187 (1905); 28, 325 (1915).
10. Mothers F., Meaer's K., Richard B., *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 31, 293 (1927).
11. Sprent, *Dissertation*, Dresden, 1910.
12. Lukas J., Jilek A., *Chem. Listy*, 20, 63, 130, 170 (1926).



13. Schopper V. in Elgelhardt, Handbuch der Technische Elektrochemie, Band I, Teil I, Leipzig 1931.
14. U. S. Bureau of Mines; Rep. of Invest., 3419, 21 и 3480, 16.
15. *Monatsh*, 23, 262 (1908).
16. *J. of Phys. Chem.*, 28, 140 (1924).
17. *Met. u. Erz.*, 24, 305 (1927).
18. Borchers. Zinn, Wismut, Antimon. Halle, 1924.
19. Luckow, *Z. f. analyt. Ch.*, 19, 14 (1880); Classen und Ludvig, *Ber.* 18, 1104 (1885).
20. *Mineral Industry*, 14, 26 (1905).
21. *Chem. Age*, 13, 338 (1925).
22. *Met. und Erz.*, 15, 114 (1918).
23. *Z. f. Elektrochemie*, 37, 363 (1931).
24. DRP 67973, 1892.
25. *Z. f. Elektrochemie*, 37, 813 (1931); Am. pat. 568843, 1896.
26. *Z. anorg. Ch.*, 42, 363 (1904); H. Ost—W. Klapproth (*Z. f. angewandte Ch.*, 827 (1900); *Z. f. Elektrochemie*, 6, 376 (1900).
27. Bleiraffination durch Elektrolyse, Halle, 1905.
28. Izart, *L'électricien*, 307 (1902); *Z. f. Elektrochemie*, 8, 709 (1902).
29. Atti X Congresso Int. di Chimica, Roma 1938, vol. III; DRP 687388.
30. *Trans. of Electrochem. Soc.*, 69, 657 (1936).
31. R. Piontelli. *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 77 (1940), reprint 7.
32. Kremann—Müller, *Elektromot. Kräfte I*, 775, Leipzig, 1930.

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СУРЬМЫ<sup>1)</sup>

Шлэйн Д., Пратер Дж., Рэвиц С.

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение различных методов электролитического рафинирования сурьмяного сплава, получающегося при плавке комплексных сурьмяных золото- и серебросодержащих руд месторождения Еллоу-Пайн в Стибните (Айдахо, США), показало [1], что наиболее подходящим электролитом является сурьмяный фтористый и сернокислый раствор. Этот электролит практически совпадает с ранее запатентованным электролитом [2].

Как показано в работе [1]; при опытах со сплавами, содержащими 60—80% Sb, 9—25% Fe, 1—5% S, 10% As, 226,80 г/м Au и 425,25 г/м Ag, с электролитом, содержащим 80 г/л Sb и 500 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при плотности тока 0,65 а/дм<sup>2</sup> получали катодный металл, в который из исходного сплава переходило 60% As и несколько процентов серы и железа. Выход по току составлял около 99%, а драгоценные металлы практически полностью переходили в шлам.

Целью настоящей работы было более тщательное изучение электролитического рафинирования золото- и серебросодержащего сурьмяного сплава при фтористосернокислом сурьмяном электролите. Пробы сплава, применявшегося в исследовании, были получены при ползаводских опытах плавки сурьмяных концентратов, содержащих золото и серебро, того же месторождения Еллоу-Пайн. Анализы проб приведены в табл. 1. Первые три сплава содержали заметное количество серы и мышьяка, в четвертом эти элементы практически отсутствовали. Руды Еллоу-Пайн имеют ничтожное содержание меди. Медь, содержавшаяся в пробах, была внесена из загрязненной печи, в которой проводилась плавка концентратов. Надо отметить, что пробы, с которыми проводились эти исследования, были значительно богаче по содержанию сурьмы и серебра и гораздо беднее по содержанию железа, серы и мышьяка, чем сплав, который применялся в работе [1].

Таблица 1

СРЕДНИЕ АНАЛИЗЫ СПЛАВОВ

№ сплава	Au, г/м	Ag, кг/м	Cu	As	Pb	Fe	S	Bi	Ni	Zn	Sb (по разности)
			%								
1	247,3	4,479	2,42	1,51	0,69	0,3	0,2	0,001	0,02	0,01	94,3
2	31,5	1,466	0,1	0,85	0,38	0,02	0,1	0,001	—	—	98,4
3	186,3	3,301	1,51	1,39	0,48	0,02	0,73	0,16	0,02	0,01	95,3
4	91,3	4,213	2,03	0,02	0,90	0,06	0,01	0,28	0,02	0,01	96,2

Опыты проводились в ванне, футерованной свинцом, с тремя анодами из сурьмяного сплава и двумя катодами из медного листа; объем электролита—11,1 л. Каждый анод весил около 2 кг и имел следующие размеры (в мм):

<sup>1</sup> Schlain D., Prater J., Ravitz C., *Trans. of Electrochem. Soc.*, 95, 145—160 (1949).

длина—178, ширина—100 и толщина—17,5. Глубина погружения анода 134 мм; в погруженной части при опробовании было просверлено восемь круглых отверстий диаметром 9,5 мм. Катоды шириной 114 мм погружались на 140 мм. Общая действующая катодная поверхность ванны составляла 6,5 дм<sup>2</sup>. Начальное расстояние между анодами и катодами—28 мм. Во избежание коррозии все соединения, подверженные действию электролита, были покрыты кислотоупорным цементом. Ванна была снабжена указателем уровня электролита и трубками для водяного охлаждения. Для измерения тока применялись медный кулонометр и амперметр; в качестве источника тока служили аккумуляторы.

Электролит изготовлялся на дистиллированной воде из трехокиси сурьмы, плавиковой и серной кислот. До установки в ванну катоды промывались четыреххлористым углеродом и очищались тонкой наждачной бумагой. Замена катодов производилась через различные промежутки времени—1—5 дней.

В процессе рафинирования через определенные промежутки времени, обычно непосредственно перед заменой катодов, отбирались пробы электролита. Отбор проб производился в точке, расположенной против середины поверхности катода, на расстоянии 1 см от нее. Обычно объем пробы составлял 250 мл; взятая проба компенсировалась равным объемом раствора исходного состава. Потери за счет испарения ежедневно компенсировались добавкой воды. Температура ванны поддерживалась в пределах 27—30°. Каждый цикл обычно проводился непрерывно, с сохранением одних и тех же условий, до тех пор, пока аноды не выбывали из строя. Остатки отработанных анодов, выше и ниже уровня электролита, взвешивались отдельно. Все выходы по анодному и катодному току вычислялись по среднему эквивалентному весу металла, соответственно в сплаве и в катодном осадке.

## РАБОТА СО СПЛАВОМ, СОДЕРЖАЩИМ СЕРУ И МЫШЬЯК

### БЕЗ ЦИРКУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Были проведены три цикла опытов при плотностях катодного тока 0,63; 1,59 и 2,12 а/дм<sup>2</sup> без циркуляции или перемешивания электролита. В этих опытах использовался сплав 1 (табл. 1). Аноды отливались в вертикальную изложницу из углеродной массы.

Свежий электролит, содержащий 84 г/л Sb в виде трехфтористого соединения и 530 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, был налит в ванну перед началом работ и не заменялся на протяжении всех опытов; пополнение его трехфтористой сурьмой и плавиковой кислотой проводилось после каждого цикла.

Продолжительность цикла составляла от 8,08 до 24,17 суток; в каждом цикле проводилось по 6 съемов металла. Общий вес металла составлял от 2977 до 3489 г за цикл. Поскольку сплав, катодный металл, шлак, состав электролита и распределение элементов при различных плотностях тока были практически одинаковы (за исключением концентрации сурьмы в электролите вблизи катодов), в табл. 2 приведены средние значения для трех циклов.

При плотности тока в 0,63 а/дм<sup>2</sup> осадок имел кристаллическое строение и гладкую блестящую поверхность; иногда наблюдалось образование дендритов и побежалость медистого оттенка по краям. С увеличением плотности тока осадок становится более грубым, а дендриты и побежалость более частыми и резче выраженными. При плотности тока 2,12 а/дм<sup>2</sup> нижние части осадков относительно гладки, а верхние более грубы с небольшим количеством отваливающегося металла. При всех плотностях тока физические свойства осадка были удовлетворительные; осадок, будучи хрупким, легко отделялся от катодов при изгибании последних. Выход по катодному току

составлял около 99% и не менялся в зависимости от плотности тока и толщины осадка.

В начале опытов концентрация меди и мышьяка в электролите, вблизи катодов, увеличивалась. Однако равновесие (точнее, установившееся состояние, при котором количество примесей, входящих в электролит, равно количеству выходящих из него) наступало еще до первого съема металла, в первом цикле. После этого концентрация элементов в электролите вблизи катодов и в катодном металле оставалась достаточно постоянной. Концентрация цинка в электролите достигала равновесия до конца первого цикла опытов. Содержание железа и никеля в сплаве было так мало, а выделение их на катодах было так ничтожно, что равновесие не было достигнуто и концентрация железа и никеля в электролите на протяжении опытов непрерывно повышалась. Большая часть железа и практически весь никель из сплава переходили в электролит. Содержание железа в катодном металле оставалось постоянным все время, несмотря на изменение концентрации железа в электролите. Хотя анализы электролита на золото, серебро, серу и свинец не производились, материальный баланс показывает, что электролит не содержал заметных количеств этих элементов. Концентрация сурьмы, меди и мышьяка в электролите вблизи катодов была ниже их среднего содержания в электролите (табл. 2). Для сурьмы эта разность концентраций увеличивалась с увеличением плотности тока; так, концентрация вблизи катодов составляла 35 г/л при 2,12 а/дм<sup>2</sup> и 60 г/л при меньших плотностях тока. Для железа, фтора или сульфата таких изменений концентрации не было обнаружено.

Таблица 2

ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ СУРЬМЯНОГО СПЛАВА БЕЗ ЦИРКУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА  
(ПРИ СОДЕРЖАНИИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ СУРЬМЫ 82 г/л)

	Au	Ag	Cu	As	Pb	Fe	S	Ni	Zn	Sb
	г/т	кг/т	% или г/л							
Химический состав (по анализу)										
Сплав . . . . .	247,3	4,479	2,42	1,51	0,69	0,3	0,2	0,02	0,01	94,3
Катодный металл . . . . .	0,85	0,014	2,00	1,31	<0,01	0,006	0,02	—	—	96,6
Промытый шлак	10347	175,8	18,6	4,05	28,2	2,56	9,88 <sup>1)</sup>	—	—	5,0
Концентрация в электролите:										
Средняя на ванну . .	—	—	0,8	0,7	—	1,6 <sup>2)</sup>	—	0,2 <sup>2)</sup>	0,02	82,0
Вблизи катодов . .	—	—	0,3	0,2	—	1,7	—	—	—	60—35

Распределение при установившемся равновесии  
(элементы в сплаве приняты за 100%), %

В катодном металле . . .	<1	<1	80	90	1	2 <sup>3)</sup>	10	—	—	—
В промытом шламе . . .	99	99	20	10	99	20	90	—	—	—

1) SO<sub>4</sub>—10,9%.

2) После получения последнего осадка.

3) При неустановившемся равновесии.

Как видно из табл. 2, практически все золото, серебро и свинец, а также большая часть серы из анода переходили в шлам. Выход шлама составлял 2,5% от веса анода; содержание драгоценных металлов в шламе свыше 20%. В катодный металл переходила из анода большая часть меди и мышьяка и небольшой процент железа и серы. Очевидно, что для предотвращения осаждения меди и мышьяка вместе с катодным металлом необходимо удалять эти элементы из электролита. Данные по железу, никелю и цинку, несомненно, неполны. Однако можно полагать, что в электролите может накапливаться большое количество железа, не оказывая влияния на чистоту осадка. Независимо от плотности тока при получении 1 кг катодного металла электролит обеднялся на 23 г сурьмы, 24 г фтора и 3 г сульфата; эти значения получены на основании анализов электролита и промытого шлама. Обеднение по сурьме являлось главным образом результатом того, что катодный металл содержал больший процент сурьмы, чем исходный сплав, а дефицит покрывался за счет электролита. В этих опытах выход по катодному и по анодному току был приблизительно одинаков. Небольшое количество сурьмы (около 1 г на 1000 г катодного металла) терялось со шламом. Сульфат, вероятно, переходил в шлам в виде сульфата свинца. Иногда обнаруживались пары плавиковой кислоты и можно полагать, что потери фтора являются следствием испарения.

Напряжение в процессе электролиза вначале было низким, затем возрастало до максимума, испытывая значительные колебания. С увеличением плотности тока и «возраста» анода начальное напряжение увеличивалось и время, необходимое для достижения его максимального значения, сокращалось. Диапазон напряжений для различных плотностей тока был следующий:

Плотность тока, $a/dm^2$	Напряжение, в
0,63	0,23—0,58
1,59	0,31—2,1
2,12	0,40—2,3

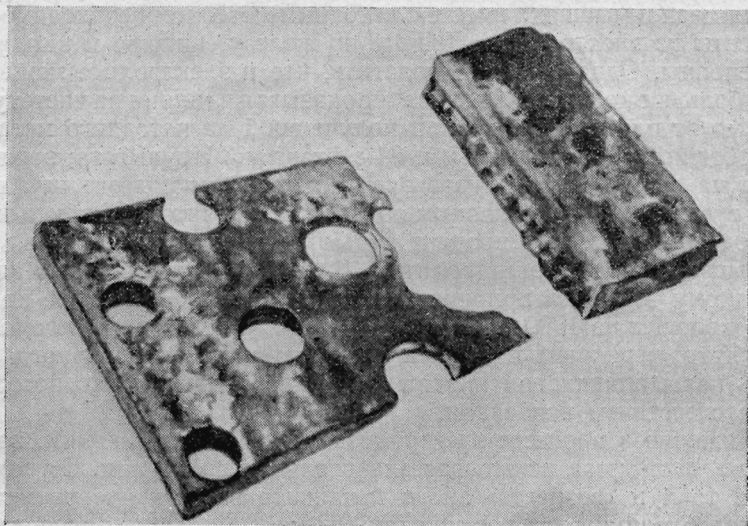
Если поверхность анодов очищалась при помощи специального приспособления или если электролит энергично перемешивался, то напряжение постепенно падало до начального значения; это указывает на образование пленки на поверхности анода, вызывавшей повышение напряжения. Выделение газа у электродов не было замечено.

Анодные остатки, определявшиеся в процентах от веса части анода, погруженной в электролит, к концу цикла составляли, в среднем для трех циклов, 24%. Заметного влияния плотности тока на размер анодного остатка не наблюдалось. Вес части анода, расположенной выше уровня электролита в лабораторной ванне, составлял 25% общего веса анода. В промышленных же масштабах он должен был бы составлять лишь несколько процентов; поэтому при определении анодного остатка верхняя часть анода в баланс не включалась. Верхняя часть погруженного в электролит анода корродировала быстрее нижней; поэтому с ходом процесса анод постепенно уменьшался снизу вверх как по толщине, так и по ширине и, наконец, анод корродировал по всей толщине на уровне поверхности электролита (фиг. 1). Это обстоятельство приводило к большим анодным остаткам. Можно полагать, что тенденция анодов принимать клиновидную форму по мере развития процесса являлась следствием стратификации электролита, причем концентрация сурьмы увеличивалась с глубиной. Состав анодного остатка приблизительно одинаков с первоначальным составом анода.

Так как ванны, применявшиеся в описываемых опытах, имели три анода и два катода, то средний анод имел две обращенные к катоду поверхности, а остальные два анода—только одну. Между тем средний анод корродировал с такой же скоростью, как и крайние, и дал такой же остаток. Более того,

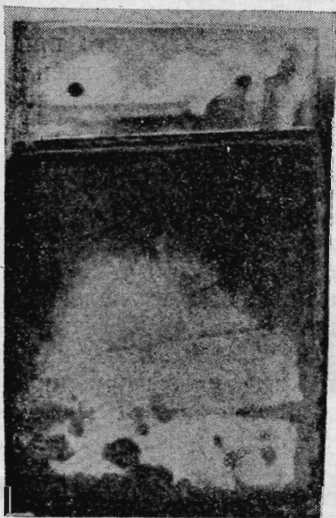


оборотные стороны крайних анодов корродировали так же быстро, как и стороны, обращенные к катодам, что указывает на одинаковую активность всех поверхностей анодов, и плотность анодного тока ванны была на 20—30% ниже плотности катодного тока.



Ф и г. 1. Анодный остаток, полученный в опыте без циркуляции электролита (24%).

Другая серия опытов, проведенная при плотностях тока  $0,62 \text{ а/дм}^2$  и  $1,46 \text{ а/дм}^2$  со сплавом 2 (табл. 1), привела к аналогичным результатам. Во время цикла опытов, проводившихся при плотности тока  $1,46 \text{ а/дм}^2$ , среднее содержание сурьмы в электролите снижалось до  $59 \text{ г/л}$ , однако это не оказало вредного влияния на характер катодного осадка.

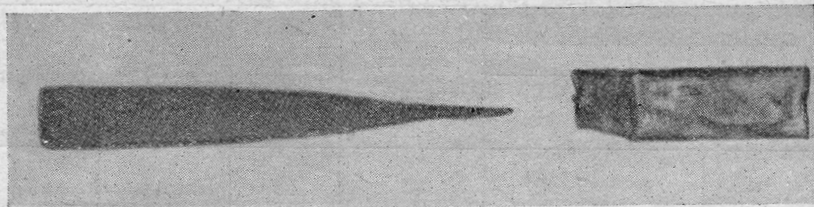


Ф и г. 2. Катодный осадок, полученный при достаточной концентрации сурьмы в электролите (плотность тока  $2,16 \text{ а/дм}^2$ ).

Для того чтобы исследовать действие более концентрированного электролита, был проведен еще цикл опытов при плотности тока  $2,16 \text{ а/дм}^2$  со сплавом 3 (табл. 1); электролит содержал  $103 \text{ г/л}$  сурьмы и  $500 \text{ г/л}$  серной кислоты. За  $112,79$  час. было получено пять осадков общим весом  $2491 \text{ г}$ ; средний выход по катодному току составил  $99,3\%$ . Все осадки имели хорошие физические свойства. Хотя в верхних частях катода металл имел несколько шероховатую поверхность, что наблюдалось и прежде при такой плотности тока, однако отваливающегося металла не было (фиг. 2). Как видно из табл. 3, образование примесей в электролите, обеднение электролита вблизи катодов и распределение элементов во время рафинирования происходило приблизительно так же, как и в предыдущих опытах. Однако содержание железа и серы в катодном металле было примерно

такое же, как приведено в табл. 2, хотя сплав 3 содержал значительно меньше железа и больше серы, чем сплав 1. Выход по анодному току был

также приблизительно равен выходу по катодному току; на каждые 1000 г осадка электролит обеднялся на 23 г сурьмы, 13 г фтора и 2 г сульфата. Напряжение на ванне было от 0,35 до 2,8 в. Анодный остаток составлял 44% и имел клиновидную форму, но менее выраженную, чем в предыдущих опытах (фиг. 3).



Ф и г. 3. Анодный остаток, полученный в опыте без циркуляции электролита (44%).

Таблица 3

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СУРЬМЯНОГО СПЛАВА БЕЗ ЦИРКУЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА (СОДЕРЖАНИЕ СУРЬМЫ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ 103 г/л)

	Au	Ag	Cu	As	Pb	Fe	S	Bi	Sb
	г/т	кг/т	% или г/л						
Химический состав (по анализу)									
Сплав . . . . .	187,9	3,344	1,47	1,40	0,48	0,02	0,73	0,16	95,3
Катодный металл . .	0,14	0,008	1,12	1,34	<0,02	0,008	0,02	0,12	
Промытый шлам . .	6974	129,1	20,8	0,7	20,8	0,12	25,3 <sup>1)</sup>	1,0	13,4
Концентрация в электролите:									
Средняя для ванны . . . . .	—	—	0,5	0,6	—	0,05 <sup>2)</sup>	—	0,05	103
Вблизи катодов	—	—	0,2	0,2	—	0,05	—	0,05	55
Распределение при установившемся равновесии (элементы в сплаве приняты за 100%), %									
В катодном металле	0,1	0,3	80	98	<4	40 <sup>3)</sup>	3	80	—
В промытом шламе	99,9	99,7	20	2	>96	15	97	20	—

<sup>1)</sup> SO<sub>4</sub>—7,49%.

<sup>2)</sup> После получения последнего осадка.

<sup>3)</sup> При неустановившемся равновесии.

### ЦИРКУЛЯЦИЯ И СОСТАВ ЭЛЕКТРОЛИТА

Была проведена серия опытов, в которых электролит циркулировал со скоростью 35 мл/мин; плотность катодного тока в опытах была равна 2,16 а/дм<sup>2</sup>, электролит имел различный состав. Применявшаяся методика и оборудование были такими же, как и вышеописанные, за исключением дополнительного насоса, установленного для подачи электролита из точки вблизи дна, в одной из стенок ванны, в бак емкостью 700 мл; из последнего электролит самотеком поступал на поверхность раствора с другой стороны ванны. В этих опытах применялся сплав 3 (табл. 1), из которого были отлиты аноды в стальной изложнице.

Состав электролита, концентрация сурьмы в электролите вблизи катодов, количество анодных остатков и характеристика полученного катодного осадка приведены в табл. 4.

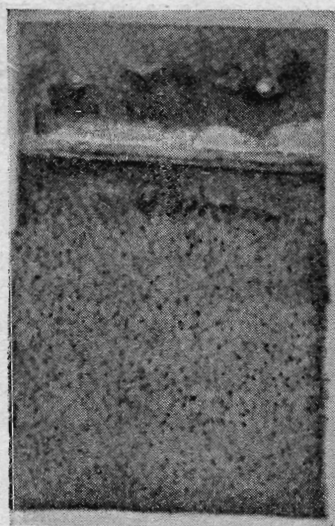
Таблица 4

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕР ОСАДКА

№ опыта	Средний состав электролита, г/л			Концентрация сурьмы в электролите вблизи катода, г/л	Анодный остаток, %	Характер осадка
	Sb	SO <sub>4</sub>	F			
1	98	489	45	80	55	Плотный гладкий
2	77	468	40	56	46	То же
3	69	446	39	—	—	» »
4	51	366	33	45	—	» »
5	44	295	28	30	43	Несколько рыхлый и частично отстает, особенно в верхней части
6	28	222	19	23	38	То же

Из данных табл. 4 видно, что в случае концентрации сурьмы в электролите вблизи катодов свыше 45 г/л весь катодный осадок получается достаточно плотный и гладкий. При 30 г/л верхние части катодного осадка получались грубыми и часть металла осыпалась; при 23 г/л отстающего металла

было так много, что значительная его часть осыпалась в шлам (фиг. 4). В других опытах, когда концентрация сурьмы снижалась до 12 г/л, весь металл отпадал от катодов. Изложенное свидетельствует, что причиной осыпания осадка является низкая концентрация сурьмы в электролите вблизи катодов. Циркуляция электролита, уменьшая обеднение сурьмой электролита вблизи катодов, позволяет сохранять в этом месте необходимую концентрацию при более низкой средней концентрации сурьмы в ванне. Так, например, при плотности тока 2,16 а/дм<sup>2</sup> осадок, полученный с циркулирующим электролитом, при средней концентрации сурьмы 51 г/л был лучше, чем полученный в опыте без циркуляции электролита со средней концентрацией 83 г/л.



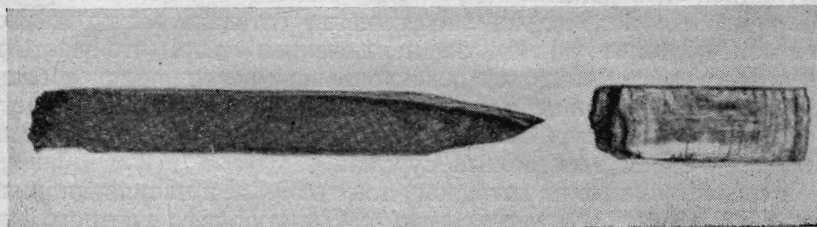
Фиг. 4. Катодный осадок, полученный при недостаточной концентрации сурьмы в электролите (плотность тока 2,16 а/дм<sup>2</sup>).

Средний выход по катодному току в первых пяти циклах (табл. 4) превышал 99%, но в шестом цикле он снизился до 96,5%. Примерно половину такого снижения выхода по току в 6 цикле можно отнести за счет осыпания металла. У катодов было установлено некоторое накопление газов. Хотя выход по анодному току, полученный в одном из опытов, без циркуляции электролита (с этим же сплавом) был равен 98,4%, средний выход из всех циклов составил только 96,6%. Снижение выхода по анодному току повлекло обеднение электролита до 42 г на 1000 г катодного осадка; для фтора и сульфата эти значения оставались соответственно равными 15 и 2.



Напряжение на ванне в этих опытах обычно вначале было равно 0,4 в, а затем повышалось до 2,9 в, а иногда и выше. Возможно, что такое напряжение (значительно выше максимума в 2,1 в, имевшего место в работе со сплавами другого состава) объясняется более высоким содержанием серы в сплаве 3.

Количество анодного остатка снижалось по мере разбавления электролита. Циркуляция электролита вносила изменения в коррозию анодов: тенденция к образованию клина (в поперечной вертикальной плоскости) по всей высоте анодов заменилась тенденцией к образованию клина только на небольшой высоте анода до глубины примерно 2,5 см ниже уровня поверхности электролита (фиг. 5).



Ф и г. 5. Анодный остаток, полученный при циркуляции электролита.

Сплав, катодный металл, состав шлама и распределение элементов были в основном одинаковы во всех этих опытах, данные по которым приведены в табл. 5. Благодаря циркуляции в катодный металл переходило несколько большее количество драгоценных металлов, возможно, вследствие того, что во взвешенном состоянии находилось большее количество шлама. Однако, как видно из табл. 5, на распределение других элементов циркуляция не оказывала заметного влияния.

Таблица 5

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СПЛАВА  
(С ЦИРКУЛЯЦИЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТА)

	Au	Ag	Cu	As	Pb	Fe	S	Bi	Sb
	г/т	кг/т	% или г/л						

Химический состав (по анализу)

Сплав . . . . .	191,3	3,289	1,51	1,39	0,48	0,02	0,73	0,16	95,3
Катодный металл . .	2,4	0,04	1,19	1,33	<0,01	0,007	0,02	0,15	97,3
Промытый шлам <sup>1)</sup> . .	8136,5	200,38	14,5	0,62	21,7	0,09	29,7	0,43	7,5 <sup>2)</sup>

Распределение при установившемся равновесии  
(элементы в сплаве приняты за 100%), %

Рафинированный ме- талл . . . . .	1,5	1,2	77	99	<4	30 <sup>3)</sup>	3	94	—
Промытый шлам . .	98,5	98,8	23	1	>96	5	97	6	—

<sup>1)</sup> SO<sub>4</sub>—9,5%; F—0,1%.

<sup>2)</sup> Исключая опыт 6 (табл. 4), в котором содержание сурьмы было равно 35%.

<sup>3)</sup> При неустановившемся равновесии.

Накопление примесей в электролите происходило так же, как и во всех других применявшихся электролитах. Циркуляция электролита, помимо снижения обеднения электролита сурьмой вблизи катодов, устраняла обед-

нение медью и мышьяком; концентрации меди и мышьяка в этих опытах составляли приблизительно 0,3 г/л. Проведенный анализ электролита (единственный за все исследование) показал содержание золота 0,07 и серебра 5 мг/л.

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СУРЬМЫ, НЕ СОДЕРЖАЩЕЙ СЕРЫ И МЫШЬЯКА

Рафинирование сплава, не содержавшего заметных количеств мышьяка и серы (табл. 1, сплав 4), давало отличные результаты как по отделению драгоценных металлов, так и в отношении коррозии анодов. С таким составом сплава был проведен цикл опытов при плотности тока около 2,16 а/дм<sup>2</sup> с циркуляцией электролита.

Оборудование и методика эксперимента оставались такими же, как и в описанных выше опытах за исключением того, что часть потерь и обеднение электролита компенсировались регулярным добавлением к нему через определенные промежутки времени концентрированного раствора трехфтористой сурьмы. Необходимость таких добавок вызывалась сильным обеднением электролита сурьмой.

При среднем выходе по катодному току в 99,8% и напряжении на ванне от 0,5 до 2,1 в было получено свыше 4900 г хорошего плотного металла. Продолжительность одного из циклов электролиза составляла 119,13 часа; вес осадка—2631 г или свыше 53% общего веса погруженной части анодов. Этот осадок был очень рыхлый, однако снижения выхода по току не наблюдалось. Результаты этих опытов, приведенные в табл. 6, показывают, что

Таблица 6

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СУРЬМЯНОГО СПЛАВА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО  
СЕРЫ И МЫШЬЯКА  
(ПЛОТНОСТЬ КАТОДНОГО ТОКА 2,16 а/дм<sup>2</sup>)

	Au	Ag	Cu	As	Pb	Fe	S	Ni	Zn	Bi	Sb
	г/т	кг/т	% или г/л								
Химический состав (по анализу)											
Сплав . . . .	92,7	4,224	2,05	<0,02	0,88	0,05	0,01	0,02	<0,01	0,28	96,2
Катодный металл . . . .	3,4	1,440	1,82	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	—	—	0,25	97,9
Промытый шлам <sup>1)</sup> . . .	5330	146,26	0,4	<0,02	55,8	0,03	—	—	—	0,35	<0,05
Концентрация в электролите:											
Средняя для ванн . . .	0,03 <sup>2)</sup>	32 <sup>2)</sup>	0,3	<0,02	—	0,3 <sup>2)</sup>	—	0,07	<0,01	0,05	58—43
Вблизи катодов . .	—	9—27	0,3	<0,02	—	—	—	0,05	<0,01	0,05	51—40

Распределение при установившемся равновесии  
(элементы в сплаве приняты за 100%), %

Рафинированный металл	4	40	96	—	2	24 <sup>3)</sup>	—	—	—	96	—
Промытый шлам	96	60	4	—	98	1	—	—	—	4	—

1) Выход промытого шлама составлял 0,016 к'весу сплава; содержание SO<sub>4</sub> в шламе 8,2%.

2) После получения последнего осадка.

3) При неустановившемся равновесии.

около 4% Au и 40% Ag перешло в катодный металл. Первый осадок имел почти такое же содержание драгоценных металлов, как и последующие; отсюда можно сделать вывод, что равновесное состояние достигалось быстро. Процент меди, перешедшей в катодный металл, также оказался выше, чем это было в сплавах прежнего состава. Около 1,5% Ag из сплава перешло в электролит и около 5,5% оказалось неучтенным. Возможно, что неучтенное серебро цементировалось свинцовой футеровкой ванны. Установлено, что накопление золота в электролите происходило в значительно меньшей степени, чем серебра.

Аноды никогда не принимали клиновидной формы и не обнаруживали чрезмерной коррозии вдоль линии поверхности электролита и поэтому использовались почти полностью. Цикл был прекращен, когда от анодов оставалось только 0,7% первоначального веса погруженной части.

Во время опыта наблюдалось некоторое выделение газов у анодов. Средний выход по анодному току в этом цикле составлял 91,8%, а в двух других циклах, которые были проведены с этим же составом сплава и прекращены, когда от анодов оставалось 3 и 50% первоначального веса, выход по анодному току составил 93,2 и 95%. Повидимому, последние несколько процентов материала анодов корродируют при очень низком выходе по току. Обеднение электролита в этом опыте составляло 81 г сурьмы и 19 г фтора на 1000 г осадка; высокий показатель для сурьмы является следствием большой разности между выходами по анодному и катодному току.

Для исследования влияния плотности тока на распределение серебра этот сплав также был подвергнут рафинированию при плотностях тока 0,66; 1,07 и 1,65 а/дм<sup>2</sup>. Электролит содержал 81—74 г/л сурьмы, 360 г/л серной кислоты, 0,03 мг/л золота, от 6 до 48 мг/л серебра и нормальные количества других примесей.

Данные, приведенные в табл. 7, показывают, что даже при малых плотностях тока большая часть серебра осаждалась вместе с рафинированным металлом.

Таблица 7

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ПРИ МАЛЫХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА 1)

Плотность катодного тока, а/дм <sup>2</sup>	Время осаждения, часы	Вес осадка, г	Содержание в осадке, г/т		Перешло из сплава в катодный металл, %		Содержание в электролите вблизи катодов, мг/л	
			Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
0,66	70,27	462	0,709	731,4	0,9	18,5	0,03	8,4
1,07	92,67	1017	1,559	2063,9	1,9	52,5	0,03	35,4
1,65	48,00	795	2,268	2386,1	2,7	60,7	0,03	45,9

1) В этих трех циклах в промытый шлам перешло из сплава 98% Au и 46% Ag; в электролите в конце опытов оставалось 5% исходного серебра.

#### ВЛИЯНИЕ НА СПЛАВ ДОБАВОК СЕРЫ И МЫШЬЯКА

Для решения вопроса о возможности более полного выделения серебра были проведены опыты со сплавом 4 (табл. 1), к которому добавлялись сера или мышьяк. Электролит циркулировал как обычно; плотность тока была около 2,16 а/дм<sup>2</sup>. Вначале каждого цикла опытов электролит содержал около 60 г сурьмы, 375 г серной кислоты, 0,05 г/л мышьяка, следы золота и серебра и другие примеси в различных концентрациях. Данные этих опытов сведены в табл. 8.



Таблица 8

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СЕРЫ ИЛИ МЫШЬЯКА

Сплав с добавкой мышьяка										Сплав с добавкой серы						
Au г/т мг/а	Ag кг/т мг/а	Cu	As	Pb	Fe	Bi	Sb	Au г/т мг/а	Ag кг/т мг/а	Cu	Pb	Fe	S	Bi	Sb	% или г/а

## Химический состав (по анализу)

Сплав . . . . .	87,9	4,139	1,99	1,59	0,88	0,07	0,28	94,7	89,9	4,139	1,96	0,88	0,07	0,54	0,29	95,7
Катодный металл <sup>1)</sup> .	0,85	4,22	1,74	1,33	<0,01	0,01	0,24	96,6	2,5	0,116	1,56	<0,01	0,004	0,04	0,26	98,1
Промытый шлам <sup>2)</sup> .	4536	188,6	4,4	0,72	45,0	0,08	0,29	3,3	3374	152,1	8,4	31,0	0,13	28,0	0,21	3,0
Концентрация в электролите:																
Средняя для ванн . . . . .	0,3	3 <sup>3)</sup>	0,6	0,6	<0,01	0,2 <sup>3)</sup>	0,1	61—54	<0,03	0,5 <sup>3)</sup>	0,3	<0,01	0,4 <sup>3)</sup>	—	0,1	59—45
Вблизи катодов	0,3	3—19	0,6	0,6	<0,01	0,2	0,1	55—50	0,03	1—4	0,4	<0,01	0,4	—	0,05	52—44

Распределение при установившемся равновесии (элементы в сплаве приняты за 100%), %

В катодном металле	1	11	94	92	0	15 <sup>4)</sup>	94	—	3	3	86	0	6 <sup>4)</sup>	10	97	—
В промытом шламе	99	89	6	8	100	3	6	—	97	97	14	100	5	90	3	—

1) Вес полученного катодного металла: в опыте с добавкой мышьяка—3927 г; в опыте с добавкой серы—3757 г.

2) Промытый шлам содержал SO<sub>4</sub>: в опыте с добавкой мышьяка—21%, в опыте с добавкой серы—28%.

3) После получения последнего осадка.

4) При неустановившемся равновесии.

Средний выход по катодному току составлял 98,8% и все осадки были достаточно плотны. Ни сера, ни мышьяк не оказали большого влияния на концентрацию золота в электролите, однако сравнение данных табл. 7 с данными табл. 6 показывает, что оба эти элемента снижали концентрацию серебра, причем сера оказывала значительно большее влияние, чем мышьяк. В опытах с добавлением мышьяка из сплава перешло в электролит 0,3% Ag, а в опытах с добавкой серы количество серебра, перешедшее в электролит, было ничтожно. Данные о влиянии серы и мышьяка на распределение золота, серебра и меди сведены в табл. 9. Значительный переход этих элементов в шлам, при повышенном содержании серы или мышьяка в сплаве, объясняется, вероятно, образованием соединений, нерастворимых в электролите. Концентрация серебра в электролите была различной в обоих циклах, но в пределах каждого цикла содержание серебра в катодном металле изменялось незначительно.

Добавки мышьяка и серы приводили к тому, что крайние аноды с поверхности наружных сторон корродировали меньше, чем со сторон, обращенных к катодам, и расходовались медленнее, чем средний анод. В экспериментах с добавлением мышьяка аноды не принимали клиновидной формы, но замечалась тенденция к более быстрой коррозии вдоль линии поверхности электролита.

Тем не менее средний анод, прежде чем выбыл из строя, был израсходован на 99%. Хотя в этот момент опыт был прекращен, крайние аноды оставались еще пригодными к работе, так как были израсходованы только на 75%.

При проведении опытов со сплавом с добавкой серы аноды становились слегка клиновидными непосредственно под линией поверхности электролита, и все аноды сломались именно по этой линии. Анодный остаток для среднего анода составлял 1,5%, а для крайних анодов—25%. Выход по анодному току составил 93%, а обеднение электролита—84 г сурьмы и 34 г фтора на 1000 г осадка. Напряжения на ванне были: в опытах со сплавом с добавкой мышьяка от 0,35 до 2,1 в и в опытах со сплавом с добавкой серы от 0,42 до 2,3 в.

Таблица 9

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ И МЫШЬЯКА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И МЕДИ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В СПЛАВЕ, (%).

	Золото		Серебро		Медь	
	в пром- тый шлам	в катод- ный металл	в пром- тый шлам	в катод- ный металл	в пром- тый шлам	в катод- ный металл
Сплав, содержащий серу и мышьяк <sup>1)</sup> . . . . .	98,5	1,5	98,8	1,2	23	77
Сплав, не содержащий ни серы, ни мышьяка . . . .	96	4	60	40	4	96
Сплав с добавкой серы . .	97	3	97	3	14	86
Сплав с добавкой мышьяка	99	1	89	11	6	94

<sup>1)</sup> Данные из табл. 5.

#### ОЧИСТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ СЕРЕБРА И МЕДИ

Серебро и медь легко удаляются из сурьмяного электролита посредством цементации на металлической сурьме. Так, например, при перемешивании в парафиновом сосуде 250 мл электролита, содержащего 0,039 г/л серебра и 0,39 г/л меди, с 3 г сурьмяного сплава (сплав, измельченный до 200 меш,

содержал 1446 г/т серебра и 1,6% меди) содержание серебра в электролите снизилось за 15 мин. до 0,0001 г/л, а меди—до 0,04 г/л.

Для определения условий, при которых реакция цементации протекает достаточно быстро и полно, была проведена серия опытов в условиях последовательной работы цементации и электролиза с 250 мл порциями электролита, содержавшего медь. Можно предполагать, что условия, достаточные для осаждения меди, должны быть еще более благоприятны для осаждения серебра, так как при одном электроде разность между потенциалами сурьмы (0,2 в) и серебра (0,7995 в) значительно больше, чем разность между потенциалами сурьмы и меди (0,3475 в) [3]. Приведенные в табл. 10 данные показывают, что осаждение меди протекает быстро и почти нацело (опыты 1 и 8); реакция происходит также очень быстро, когда содержание меди в металле повышено до 27% (опыты 2 и 2а) и что цементация может продолжаться даже до тех пор, пока содержание меди в металле доходит до 52% (опыт 3). Действие чистой сурьмы, катодного металла и сплава одинаково. Для того чтобы процесс очистки электролита с низким содержанием меди был завершен за достаточно короткое время, необходимо, чтобы вес металлической сурьмы во много раз превышал стехиометрическое количество, соответствующее растворенной меди; при недостаточной порции сурьмы увеличение времени контакта менее эффективно, чем соответствующее увеличение добавки сурьмы (опыты 4—8).

Таблица 10

## ЦЕМЕНТАЦИЯ МЕДИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СУРЬМЕ

№ опыта	Металлическая сурьма				Время перемешивания, мин.	Содержание меди в электролите 1)		
	характеристика	вес, г	содержание меди, %			г/л		уменьшение, %
			начальное	конечное		начальное	конечное	
Металлическая сурьма, минус 200 меш								
1	Чистая	5	0,02	3,4	180	0,64	0,007	99
2	Катодный металл	3	1,8	27,5 <sup>2)</sup>	180	2,8	—	—
2а	То же <sup>3)</sup>	—	27,5 <sup>2)</sup>	27,8	5	0,081	0,049	40
3	»	3	1,8	52 <sup>2)</sup>	2280	6,8	2,4	65
4	Сплав	0,3 <sup>4)</sup>	2,0	—	1	0,087	0,082	6
5	»	0,3 <sup>4)</sup>	2,0	—	3	0,087	0,076	13
6	»	0,3 <sup>4)</sup>	2,0	—	52	0,087	0,058	33
7	Катодный металл	3,0	1,8	—	5	0,087	0,0033	96
8	Сплав	3,0	2,0	—	10	0,087	0,0015	98
Металлическая сурьма, «шлам» и «песок» из сплава минус 200 меш								
9	Шлам	3,0	3,4	—	10	0,37	0,21	42
10	Песок	3,0	1,4	—	10	0,37	0,35	5
11	»	3,0	1,4	—	10	0,11	0,10	9
12	»	12,0	1,4	—	5	0,11	0,072	35
13	»	12,0	1,4	—	10	0,11	0,066	40
14	»	12,0	1,4	—	1210	12,1	—	—

1) Электролит содержал 60—80 г сурьмы в виде трехфтористого соединения и 300—475 г/л серной кислоты.

2) Данные приблизительные.

3) Использован металл опыта, предварительно промытый.

4) В 11 раз больше содержания меди в растворе.

Часть сплава была измельчена до минус 200 меш и разделена мокрым путем на «шлам» и «песок»; выход «песка» составил 59% по весу. Опыты 2—14, проведенные с такими фракциями, показали, что цементация на металле с более крупным зерном происходит медленнее, чем на тонко измельченном.

Для определения влияния свинцовой футеровки на потерю ценных металлов, 250 мл электролита, содержавшего 3,1 г/л меди, перемешивались в течение 10 час. с 5 г испытуемого свинца (минус 150 меш).

При этом из раствора было удалено около 68% Cu, и в окончательном виде свинцовый порошок содержал 7,2% Cu, 5,4% сульфата, 2,9% Sb и 78% Pb; на каждый грамм выведенной из электролита меди расходовалось 0,4 г сурьмы.

Результаты опытов по цементации были использованы для постановки короткого опыта с целью изучения вопроса об извлечении золота, серебра и меди из сурьмяного сплава, не содержащего серы и мышьяка, путем циркуляции электролита через бак для цементации в процессе работы ванны. Необходимо было предотвратить циркуляцию металлов, сохранив их в баке для цементации. Оборудование было сделано из свинца и приспособлено так, что электролит можно было откачивать со дна одной стороны ванны в расположенный выше бак (емкостью 650 мл). Из бака он самотеком поступал в цементационный бак (емкостью 2660 мл), затем в конусообразный отстойный бак (2050 мл). Далее он направлялся в следующий меньший отстойник (550 мл) и, наконец, к противоположной стенке ванны (11,1 л), на поверхность электролита. Цементационный бак имел приспособление для тщательного перемешивания.

В начале опыта электролит содержал 61,4 г/л сурьмы, 360 г/л серной кислоты, 0,005 г/л меди, 0,06 г/л мышьяка, менее 0,03 мг/л золота, 0,5 мг/л серебра, 0,15 г/л железа, 0,035 г/л никеля и менее 0,01 г/л цинка, висмута и свинца. В начале опыта в бак для цементации было засыпано 200 г сурьмяного «песка», упоминаемого выше. «Шлам» дал бы в процессе цементации более эффективные результаты, но применение его затруднило бы отстаивание. Электролит циркулировал со скоростью 220 мл/мин. В процессе работы ежечасно снизу отстойного бака отбиралось 100—200 мл пульпы, которая вручную переливалась в цементационный бак. Каждые 12 час. производилась замена катодов, а также отбор проб электролита из верхней части отстойного бака и из ванны.

За 47,65 часа работы ванны при плотности катодного тока около 2,16 а/дм<sup>2</sup> было получено 4 осадка общим весом 995 г; выход по катодному току составлял 99,4%; по анодному—только 85%; обеднение электролита сурьмой было соответственно велико (204 г на 1000 г осадка). Все осадки были достаточно хорошие, а напряжение на ванне—нормальным. Концентрации золота, серебра и меди в электролите и осадке приняли равновесные значения через 12 час. Данные по концентрациям и распределению приведены в табл. 11. Из сплава в катодный металл перешло только 2% Au, 7% Ag и 28% Cu. Сравнение этих результатов с данными табл. 6 показывает, что цементация заметно уменьшила переход с этих примесей в катодный металл. Около 8—10% примесей оказывалось неучтенными в материальном балансе. Можно предположить, что они либо выделились путем цементации на больших свинцовых поверхностях, либо были осаждены в виде мелких частиц, которые прилипли к поверхности свинца и не были выделены. Отстойный бак к концу опытов имел слабо медный оттенок.

В этом опыте концентрации серебра и меди в электролите вблизи катодов были выше средней концентрации в ванне в целом и выше, чем в верхней части отстойного бака. Содержание серебра и меди в катодном металле, повидимому, можно уменьшить путем ввода электролита в промежуток между катодами, а не вблизи стенки.

Таблица 11

ВЛИЯНИЕ ЦЕМЕНТАЦИИ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ СПЛАВА,  
НЕ СОДЕРЖАЩЕГО СЕРЫ И МЫШЬЯКА

	Au г/т мг/л	Ag кг/т мг/л	Cu	Pb	Fe	Bi	Sb
	% или г/л						
Химический состав (по анализу)							
Сплав 1) . . . . .	95,0	4,451	2,1	1,0	0,049	0,29	95,96
Металл для цементации	73,5	3,572	1,4	0,75	0,032	0,15	97,20
Катодный металл . . . .	2,3	0,329	0,49	<0,01	0,019	0,16	99,26
Продукт цементации . .	161,9	11,42	7,0	—	—	—	—
Промытый шлам 2) . . .	3045	97,52	2,4	42,6	—	—	17,7
Равновесная концентрация в электролите:							
Средняя для ванны	0,03	<5 <sup>3)</sup>	0,11	<0,01	0,2 <sup>3)</sup>	0,07	61—52
Вблизи катодов . . .	0,03	7—15	0,17	—	0,2	0,07	53
В сливе отстойника	—	<1	0,10	—	—	—	—

Распределение при установившемся равновесии 4)  
(элементы в сплаве приняты за 100%), %

Катодный металл . . . .	2	7	28	0	—	—	—
Промытый шлам . . . .	71	49	3	100	—	—	—
Продукт цементации . . .	19	34	59	—	—	—	—

1) Сплав 4 (табл. 1).

2) Выход промытого шлама составлял 0,022 к весу сплава; содержание  $SO_4$  в шламе—17,4%.

3) После получения последнего осадка.

4) В материальном балансе учтено только 92% Au, 90% Ag и 90% Cu.

Наличие значительного количества меди в верхних слоях электролита в отстойном баке также указывает на возможности улучшения процесса цементации. Кроме того, для улучшения цементации можно наметить, например, следующие мероприятия: применение более тонко измельченной сурьмы в больших количествах, увеличение объема цементационного бака или применение нескольких последовательно установленных баков; возможно также изменение способа циркуляции и ее скорости.

Материальный баланс сурьмяного сплава, применявшегося в качестве металла для цементации, показал, что из 200 г, добавленных в начале опыта, 30 г оказались неучтенными. Можно полагать, что эти потери вызваны растворением сурьмы в циркулирующем электролите, поскольку этот металл был тонко измельчен и находился в контакте с большими объемами быстро циркулирующего электролита. В процессе опытов были проведены незаконченные работы по удалению из электролита серебра путем осаждения соляной кислотой и меди путем электролиза при очень малой плотности тока. Имеются основания предполагать, что эти способы очистки электролита имеют некоторые перспективы.

## ВЫВОДЫ

1. Сурьмяный сплав подвергался электролитическому рафинированию с применением электролита, содержавшего трехфтористую сурьму и серную кислоту при плотностях тока до  $2,16 \text{ а/дм}^2$ . Выход по катодному току составил около 99%. Напряжение на ванне в начале опытов составляло 0,4 в и повышалось в процессе электролиза до 2—3 в.

2. Большая часть мышьяка, висмута и меди, присутствовавших в сплаве, переходила в рафинированный металл. Когда сплав содержал мышьяк и серу, более 99% золота и серебра переходило в шлам. В случае сплава, не содержащего ни серы, ни мышьяка, большая часть серебра осаждалась вместе с сурьмой. Сера оказалась более полезной примесью, способствовавшей получению чистого по серебру катодного металла, чем мышьяк.

3. При достаточно высоком содержании сурьмы в электролите получался осадок с прекрасными физическими свойствами. При низком содержании сурьмы в электролите осадок получался рыхлый и осыпался с катодов. Циркуляция электролита понижала минимальную концентрацию сурьмы в электролите, при которой еще можно было получать хороший осадок.

4. Полученные данные показывают, что электролит может быть в значительной степени очищен от примесей меди и серебра путем цементации их тонкоизмельченной сурьмой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Koster J., Royer M., *Bur. of Mines Repts. of Invest.*, 3491 (1940).
2. Roscher H., U. S. Pat. 1780944 (1930).
3. Kay Thompson M., *Theor. and Applied Electrochemistry*, 122 (1939), N. Y.



2. Большая часть мышьяка, висмута и меди, присутствовавших в сплаве, переходила в рафинированный металл. Когда сплав содержал мышьяк и серу, более 99% золота и серебра переходило в шлам. В случае сплава, не содержащего ни серы, ни мышьяка, большая часть серебра осаждалась вместе с сурьмой. Сера оказалась более полезной примесью, способствовавшей получению чистого по серебру катодного металла, чем мышьяк.

3. При достаточно высоком содержании сурьмы в электролите получался осадок с прекрасными физическими свойствами. При низком содержании сурьмы в электролите осадок получался рыхлый и осыпался с катодов. Циркуляция электролита понижала минимальную концентрацию сурьмы в электролите, при которой еще можно было получать хороший осадок.

4. Полученные данные показывают, что электролит может быть в значительной степени очищен от примесей меди и серебра путем цементации их тонкоизмельченной сурьмой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Koster J., Royer M., *Bur. of Mines Repts. of Invest.*, 3491 (1940).
2. Roscher H., U. S. Pat. 1780944 (1930).
3. Kay Thompson M., *Theor. and Applied Electrochemistry*, 122 (1939), N. Y.

## РАЗДЕЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУРЬМЯНОЙ И ЗОЛОТОЙ РУД НА ФАБРИКЕ ПРЕДПРИЯТИЙ КОНСОЛИДЕЙТЕД МАРЧИСОН<sup>1)</sup>

### ВВЕДЕНИЕ

Месторождение сурьмяно-золотых руд Марчисон, приуроченное к одноименному горному хребту в северо-восточном Трансваале, было открыто в 1870 г. и длительное время разрабатывалось на золото. Сопутствующая сурьма как не представляющая экономического интереса до 1916 г. не добывалась.

Значительный интерес к сурьмяным рудам был проявлен за период второй мировой войны. В последние годы сурьма была основным объектом добычи, а золото извлекалось попутно.

Следует отметить, что Консолидейтед Марчисон до 1952 г. являлось вторым (после Боливии) в капиталистическом мире предприятием по масштабам добычи сурьмяных концентратов. Динамика годовой добычи сурьмы этим предприятием характеризуется следующими цифрами (по содержанию сурьмы в концентратах, *т*).

Таблица 1

Годы	Содержание сурьмы, <i>т</i>	Годы	Содержание сурьмы, <i>т</i>
1945	2443	1949	4461
1946	2527	1950	8412
1947	3308	1951	1545
1948	4105		

Однако, начиная с 1952 г., снижение спроса и цен на сурьму и сурьмяное сырье вновь ориентирует владельцев Консолидэйтед Марчисон на сокращение добычи и переработки сурьмяных руд и переключение на добычу золотосодержащих железистых руд.

Рудный пояс Марчисон, вытянутый в почти широтном направлении, богат ископаемыми; здесь добывается, помимо сурьмы и золота, ртуть, медные руды, изумруды, берилл, корунд и вермикулит.

Минерализация сурьмяно-золотых участков представлена тремя типами:

1. Руда зоны нарушения, минерализованной кварцем и сульфидами. Эти руды обрабатывались много лет на золото.

Основными сульфидами являются пирит, пирротин и арсенопирит. Сурьма практически отсутствует.

2. Сурьмяные руды представлены главным образом антимонитом. Последний встречается как в рассеянном виде, тонковкрапленный, так и в виде скоплений в крупно-кристаллических силифицированных карбонатах или в доломитизированных сланцах.

Как правило, руды этого типа имеют пропорциональное содержание сурьмы и золота.

<sup>1)</sup> South African Mining and Engineering Journal, 63, 3128, 859—863 (1953).

Этот тип наиболее распространен в районе и усиленно разрабатывается несколькими рудниками.

3. Кварцевые руды, содержащие сульфиды и золото, не выдержаны по размерам и содержанию золота, которое иногда видимо на глаз. Эти кварцевые жилы, как правило, залегают в непосредственной близости от сурьмяных рудных тел.

Сурьма представлена главным образом антимонитом, встречающимся с окисленными минералами (стибиконит).

Рудные тела имеют крутое падение ( $80-90^\circ$ ) и мощность до 14 м.

Рудный район вскрыт 5 шахтами (глубиной 60—300 м) и одной штольней. Общая добыча руды составляет 11—13 тыс. т в месяц.

Обработка производится методом горизонтальных потолкоуступных забоев с магазинированием руды. Работы ведутся без крепления, за исключением участков в разрушенных зонах.

Руда, добытая на шахтах, подается на обогатительную фабрику.

### ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ СУРЬЯНО-ЗОЛОТЫХ РУД

Максимальная производительность фабрики Консолидэйтед Марчисон по переработке сурьмяного рудного сырья составляет 90—120 т концентратов в сутки. Однако фактическая переработка зависит от качества добываемой руды, размеров спроса на концентраты и уровня рыночных цен.

Контроль качества руды полностью осуществляется на руднике. Поэтому руда перерабатывается на фабрике в том виде, в каком она сюда поступает, и какие-либо изменения в технологическую схему вносятся по результатам анализа и на основе непосредственного наблюдения за ходом процесса.

Предприятие может перерабатывать около 15 тыс. т сурьмяной руды в месяц. На основании технических отчетов можно установить следующие показатели его работы: при поступлении на фабрику руды с содержанием 11,6% сурьмы и 5,63 г/т золота, в концентраты и товарное золото извлекается 93,1% сурьмы и 81,5% золота. Концентраты, которые отгружаются на рафинировку за границу, содержат 62,2% сурьмы и 17,68 г/т золота.

Сурьмяная руда содержит значительно меньше арсенопирита по сравнению с железистой золотой рудой. Арсенопирит флотируется в первой флотомашине, установленной за циклом измельчения, а также извлекается в подрешетном концентрате отсадочной машины. Выделенный арсенопирит направляется в отдельную переработку, а хвосты этого цикла направляются в сурьмяную секцию.

Производительность секции, предназначенной для переработки золотых руд, ниже по сравнению с сурьмяной секцией. Обычно для флотации золотых руд используется часть флотомашин сурьмяной схемы. Производительность фабрики по переработке только золотых руд составляет 8000 т в месяц. Извлечение золота—порядка 80%.

Перевод фабрики на переработку золотых руд занимает не более 48 час.

Основные операции по рудоразборке и выделению штучной руды проводятся на шахте, поэтому на фабрике отбирается сравнительно небольшое количество штучков.

Вся руда, доставляемая на фабрику в автосамосвалах, поступает в 360-тонный бункер, из которого подвесной канатной дорогой в вагонетках вместимостью 1 т передается в небольшой расходный бункер на фабрике. Предусмотрена также возможность разгрузки руды с автосамосвалов непосредственно на площадке у расходного бункера, в который она затем загружается вручную.

Из расходного бункера руда наклонным транспортером передается в дробильное отделение на колосниковый грохот, установленный перед сортировочной лентой, на которой производится ручная сортировка и отборка штуфов. На принципиальной схеме (фиг. 1) подробно указаны последующие стадии процесса переработки.

Золото выделяется тремя способами: на столах грубого обогащения, в отсадочных и флотационных машинах.

Ожидается, что через некоторое время в переработку будет поступать только золотая железистая руда и все флотационные концентраты будут подвергаться обжигу и цианированию.

Ворсистые шлюзы установлены во всех циклах фабрики, включая отделение размола огарка, и на выходе хвостов отделения цианизации. Концентраты со шлюзов периодически обрабатываются на сотрясальных столах; отбитая высокопроцентная фракция перед амальгамацией повторно обрабатывается на столах. Все промпродукты из операций перечистки концентратов накапливаются в сборнике и периодически направляются в отделение обжига и цианизации.

Обогащение сурьмяной руды в отсадочных машинах и первых камерах флотационных машин ставит целью максимальное выделение тальковых сланцев и арсенопирита с расчетом получения золотосодержащих концентратов.

Удаление арсенопирита из цикла позволяет получить чистые сурьмяные концентраты, освобожденные от мышьяка, который создает трудности при рафинировании сурьмы в металлургическом переделе.

Концентрат отсадочных машин периодически, партиями, направляется на сотрясательные столы. Высокосортная фракция с последних направляется в отделение обжига, а хвосты возвращаются в цикл флотации.

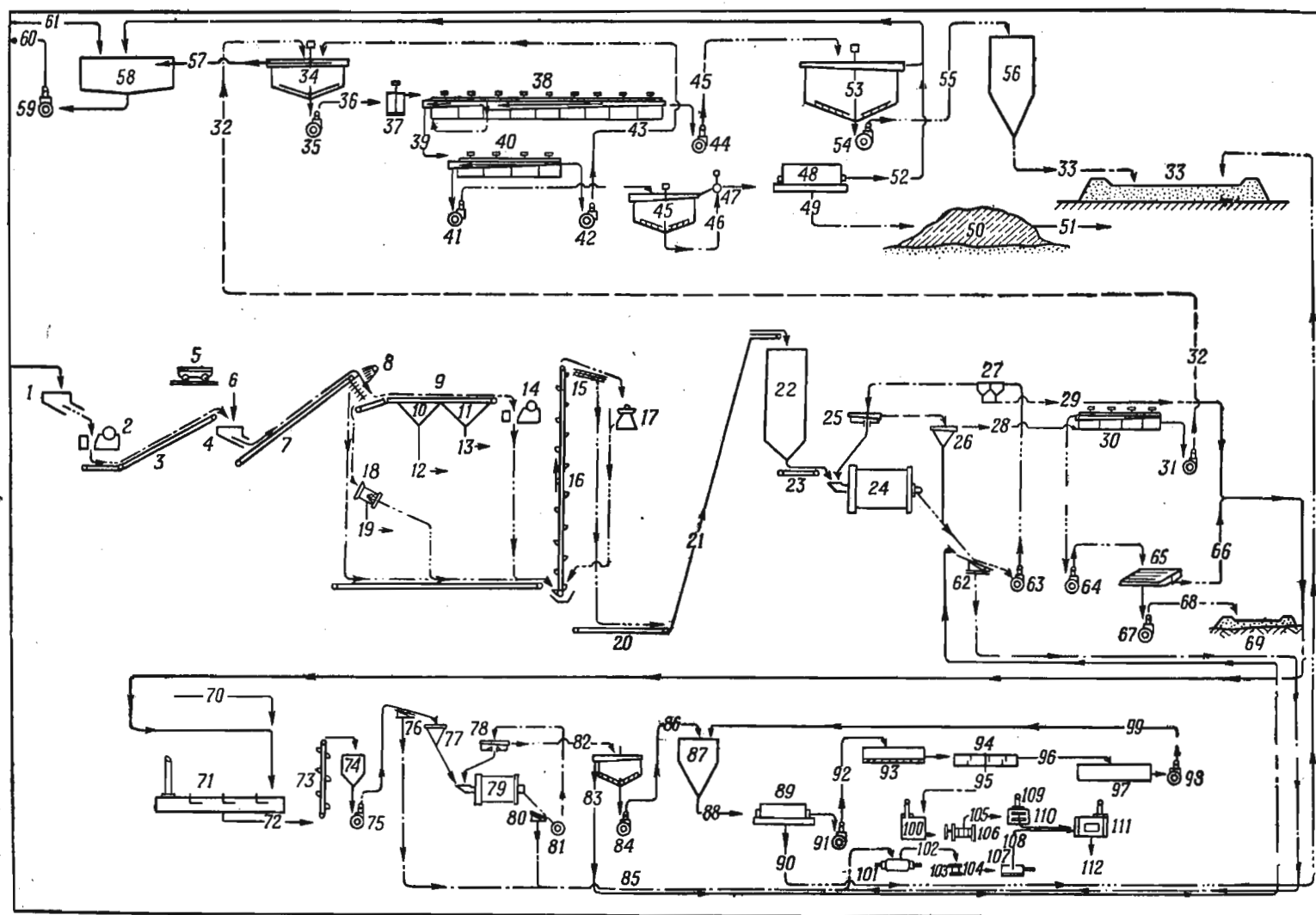
В цикле золотой флотации в качестве активатора применяется медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Его можно также рассматривать как депрессор антимонита. Купорос загружается в пульпу, идущую на флотацию, из расчета 0,05 кг/т руды. Другими реагентами являются: ксантогенат—0,025 кг/т, сосновое масло—0,005 кг/т; pH поддерживается на уровне около 8. Отношение Ж : Т = 5 : 1; это соотношение регулируется на первом классификаторе.

При высоком содержании арсенопирита в руде конечный сурьмяный концентрат из флотомшины пропускается для предосторожности через два сотрясательных стола. В ином случае его направляют в отстойные зумпфы и затем на сушильные поды. Головная фракция со столов передается в обжиговое отделение, а остальная часть сгущается, фильтруется и складывается для упаковки в мешки.

Конечный концентрат стремятся получить с 60—65% сурьмы. Содержание золота составляет обычно свыше 17 г/т. Основной вредной примесью, с которой ведется борьба, является мышьяк; металлургические заводы имеют право предъявлять претензии на содержание в концентрате (помимо мышьяка) также никеля и свинца, попадающих в концентрат из исходной руды. Большая часть этих примесей удаляется на ворсистых шлюзах, в отсадочных машинах и в камерах золотой флотации.

#### ЦИАНИРОВАНИЕ И РЕГЕНЕРАЦИЯ ЗОЛОТА

Из основной производственной схемы (фиг. 1) видно, что хвосты из машин сурьмяной флотации передаются в мерные чаны Брауна и затем в отвал. Раньше эти хвосты подвергались цианированию для дополнительного извлечения золота. Такая обработка хвостов была затем прекращена ввиду ее экономической нерентабельности. В настоящее время чаны используются только для количественного учета.



Ф и г. 1. Технологическая схема переработки комплексных руд на предприятии Марчисон.

1—бункер сырой руды; 2—щековая дробилка; 3—ленточный транспортер; 4—опрокидыватель; 5—тележка канатной дороги; 6—поступление руды с шахты; 7—ленточный транспортер; 8—водяное орошение; 9—сортировочная лента; 10—бункер отвальной породы; 11—бункер штучной руды; 12—пустая порода; 13—штучная руда; 14—щековая дробилка; 15—вибрационный грохот; 16—элеватор; 17—коническая дробилка; 18—промыльный барабанный грохот; 19—смыв рудной мелочи на фабрику; 20—главный ленточный транспортер; 21—руда на фабрику; 22—бункер дробленой руды; 23—ленточный питатель; 24—шаровые мельницы; 25—спиральные классификаторы; 26—конусные уплотнители; 27—отсадочные машины; 28—подготовленная пульпа; 29—концентрат с отсадкой на обжиг; 30—флотомашина золотой флотации; 31—насосы; 32—хвосты золотой флотации в сгустители; 33—хвосты в отвал; 34—сгустители; 35—насосы; 36—слив сгустителя на сурьмяную флотацию; 37—контактные чаны; 38—основная сурьмяная флотация; 39—первичный концентрат на переотсадку; 40—переотсадочная сурьмяная флотация; 41—насосы; 42—насосы; 43—хвосты переотсадки в голову флотации; 44—насосы; 45—хвосты флотации в сгущение; 46—сгущенный продукт на фильтрацию; 47—диафрагмовый насос; 48—фильтр; 49—сурьмяные концентраты; 50—склад сурьмяных концентратов; 51—сурьмяный концентрат на упаковку; 52—фильтрат в водонапорные баки; 53—сгустители; 54—насосы; 55—слив сгустителей в мерные танки; 56—мерники объема; 57—оборотная вода; 58—водонапорный бак; 59—водяной насос; 60—вода на фабрику; 61—перелив воды; 62—ворсистые шлюзы; 63—циркуляционный насос; 64—насосы; 65—сотрясательные концентраты на обжиг; 66—гравитационные концентраты на обжиг; 67—насосы; 68—хвосты гравитации на хранилище промпродуктов; 69—хранилище промпродуктов; 70—низкосортные концентраты на обжиг; 71—обжиговая печь; 72—огарок на измельчение; 73—ковшовый элеватор; 74—контактный бак; 75—насос; 76—ворсистые шлюзы; 77—конический сгуститель; 78—спиральный классификатор; 79—шаровая мельница; 80—ворсистые шлюзы; 81—насосы; 82—измельченные огарки на сгущение; 83—слив сгустителя в оборот; 84—насосы; 85—концентрат со шлюзом на амальгамацию; 86—сгущенные огарки на цианизацию; 87—цианизационные чаны; 88—пульпа из чанов на фильтрацию; 89—фильтр; 90—хвосты в отвал; 91—насос для фильтрата; 92—фильтрат в отстойник; 93—отстойник; 94—экстрактор; 95—осадок  $\text{As-Zn}$  в кислотный бак; 96—раствор в экстракторы; 97—зумпф для осветления раствора; 98—насосы; 99—осветленный раствор к цианизационным чанам; 100—кислотный бак; 101—амальгамационная бочка; 102—амальгама на пресс; 103—пресс для амальгамы; 104—амальгама в реторту; 105—золотой шлам в обжиговую печь; 106—фильтр-пресс; 107—ретортная печь; 108—золото в отражательную печь; 109—обжиговая печь; 110—огарок в отражательную печь; 111—отражательная печь; 112—золотой сплав.

Теперь цианированию подвергается только огарок после обжига концентратов. Как показано на схеме, для этой операции используются три чана Кросса (в которых пульпа обрабатывается партиями). Поддерживаемое соотношение  $J : T = 1 : 4$ , а также предварительное перемешивание пульпы сжатым воздухом с одновременной добавкой нитрата свинца способствует осаждению растворенных сульфидов. Затем вводится цианид до содержания 0,3% KCN. Перемешивание продолжается некоторое время, затем подача воздуха прекращается и для ускорения осаждения добавляется известь. Цианидный раствор, освобожденный от руды, перекачивается в средний чан, где осветляется путем декантации; шлам отделяется окончательно на фильтре. Отжатый на фильтре осадок возвращается в следующий чан Кросса для дальнейшей обработки, после чего остаток фильтруется и идет в отвал.

Осветленный раствор из сборников и фильтра пропускается через песчаные фильтры и поступает в ящики, заполненные цинковыми стружками, где происходит осаждение золота. Последнее регенерируется обычным способом.

В процессе цианирования потребляются следующие реагенты: нитрат свинца—7,5 г/т, цианистый натрий—110 г/т, известь (CaOH)—0,1%, цинковые стружки—55 г/т. При плавке применяется флюс, содержащий 20% буры, 20% плавикового шпата, 35% кремнезема и 2,5% чистого железа

[ОБЩИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФАБРИКИ МАРЧИСОН ЗА 1951 г.

(249 рабочих суток)

		За сутки (округленно)
Добыто руды . . . . .	151 033 т	605 т
Остаток руды в бункерах фабрики на начало года . . . . .	317 т	—
Всего поступило на фабрику	151 350 т	606 т
Из них:		
Отсортировано породы . . . . .	5 550 т (3,7%)	21,4 т
Направлено в обогащение . . . . .	145 800 т	585 т
Получено сурьмяных концентратов . .	24 945 т	100 т
Получено золота . . . . .	278,8 кг	1,12 кг

В табл. 2 приведен баланс металлов, характеризующих работу по обогащению на 1951 г.

Таблица 2

БАЛАНС МЕТАЛЛОВ

Продукт	Тонн	Содержание				Извлечение	
		сурь- мы, %	золо- та, г/т	сурь- мы, т	золо- та, кг	сурь- мы, %	золо- та, %
<b>Поступило</b>							
Руды . . . . .	145800	11,59	5,63	16898	820,85	100,0	100,0
<b>Получено</b>							
Сурьмяных концентратов . . .	24945 <sup>1)</sup>	61,94	17,6	15451	439,0	91,4	53,5
Золота . . . . .	—	—	—	—	278,8	—	34,0
<b>Итого получено</b>							
Хвосты (по разности) . . . .	120855	1,2	0,87	1447	103,05	8,6	12,5
<b>Баланс . . . . .</b>	145800	—	—	16898	820,85	100,0	100,0

<sup>1)</sup> Включая отобранный при рудоразборке штучной концентрат.



## ЗАВОД ПО ПРОИЗВОДСТВУ СУРЬМЫ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РУД<sup>1)</sup>

Хатл Дж.

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, США ощущают резкий недостаток в собственном вольфрамовом сырье. Это побудило развивать добычу и переработку комплексных руд, содержащих сурьму, вольфрам, золото и серебро, имеющих в районе Еллоу Пайн (штат Айдахо).

Рудная минерализация Еллоу Пайн, приуроченная к пересечению двух крупных региональных сбросов, представлена антимонитом с изоморфным золотом; золото связано также с пиритом и арсенопиритом. Вольфрам представлен шеелитом.

В рудах в среднем содержится 1% сурьмы; 0,2% трехокси вольфрама; 2,3 г/т золота и 28,3 г/т серебра.

В 1948—1950 гг. были проведены работы по реконструкции и расширению предприятия Еллоу Пайн, производительность которого по добыче и переработке руды увеличена с 800 до 2200 т в сутки.

Горные работы целиком переведены на открытую систему.

На фабрике получают три вида концентратов: сурьмяный, золотой и шеелитовый (двух сортов). На предприятии также построен заново металлургический завод.

Ниже приводится описание предприятия Еллоу Пайн, главным образом в части, касающейся получения сурьмяных продуктов.

Руда подвергается дроблению на передвижной дробильной установке в районе горных работ и поступает на фабрику крупностью минус 38 мм.

По схеме, приведенной на фиг. 1, проводится коллективная сульфидная флотация. Пирит и арсенопирит дают лучшие показатели при pH=9,5, антимонит при pH=6,8.

Коллективная сульфидная флотация ведется при среднем значении pH=8,4, дающем удовлетворительное извлечение всех сульфидных минералов.

Реагенты сульфидной флотации (кг/т руды): сода кальцинированная—0,317 и сода каустическая—0,227 (для обеспечения pH=6,8); 0,09—0,11 реагента Z-11 (коллектор); 0,18—0,34—уксуснокислого свинца для активации антимонита; 0,11—0,18—медного купороса для активации пирита и арсенопирита.

Хвосты сульфидной ветви направляются на шеелитовую флотацию (фиг. 2), проводимую при расходе (кг/т): 0,45 жидкого стекла и 0,73 реагента аэросуап.

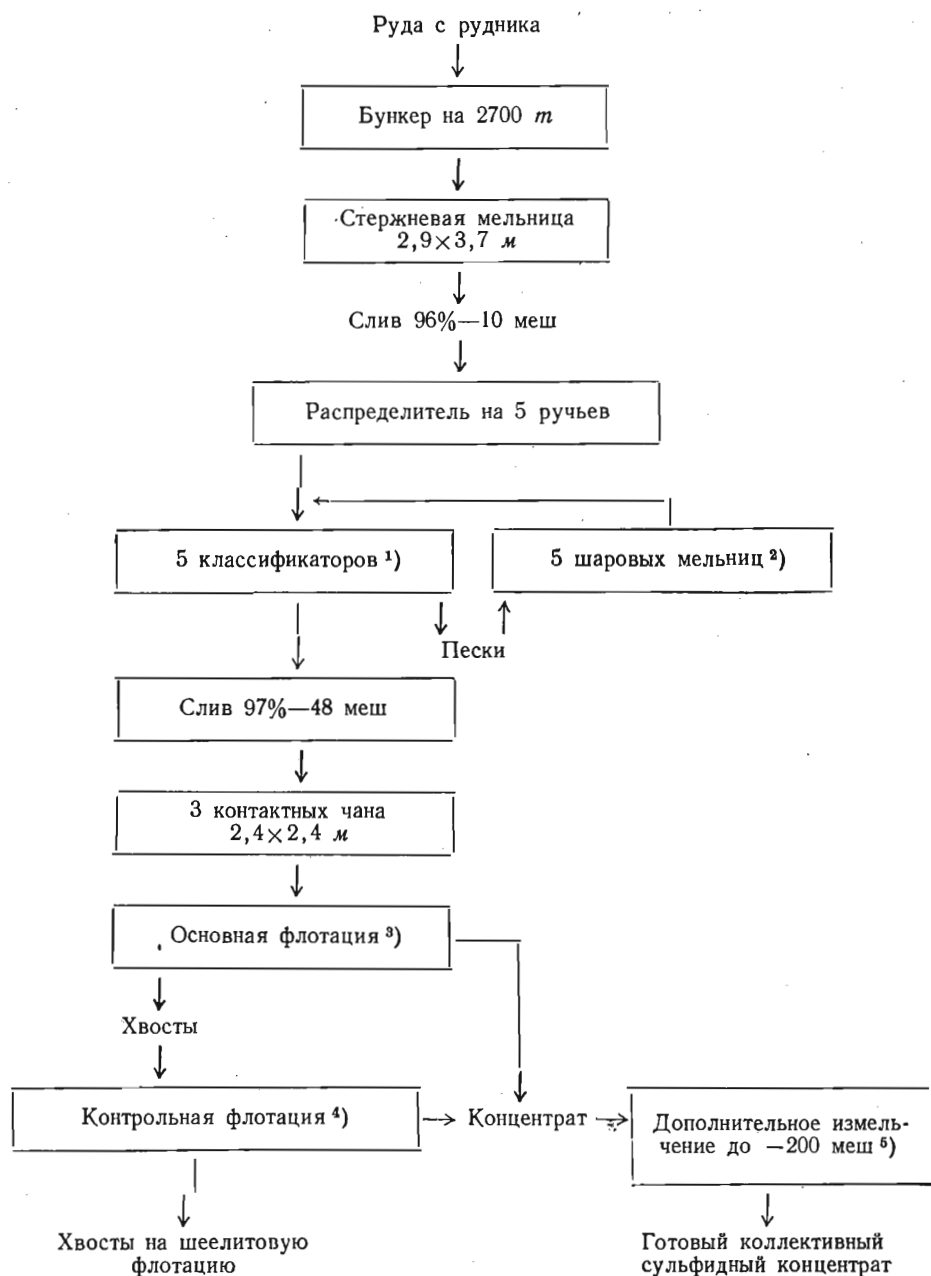
Селективная сульфидная флотация комплексных концентратов проводится по схеме, приведенной на фиг. 3.

Флотация ведется с медным купоросом и каустической содой.

В результате флотации получают концентраты следующего состава:

	Сурьмяный	Золотой
Сурьма, % . . . . .	46,0	4,0
Мышьяк, % . . . . .	1,8	9,0
Сера, % . . . . .	22,0	35,0
Золото, г/т . . . . .	17	71
Серебро, г/т . . . . .	482	85

<sup>1)</sup> Nutt J., *Eng. and Ming. J.*, 153, 72—77, May 1952; *Jour. du four Elect. et indust. electrochim.*, 4, 113—115, VII—VIII, 1952.



1) Один спиральный—1,83 м, три спиральных—1,52 м и один реечный, дуплекс—1,83 м.

2) Одна—типа Марси—2,44×1,83 м, три конических 2,44×1,2 м и одна коническая 2,44×0,9 м; расход шаров 0,92 кг/т.

3) Две параллельные нитки:

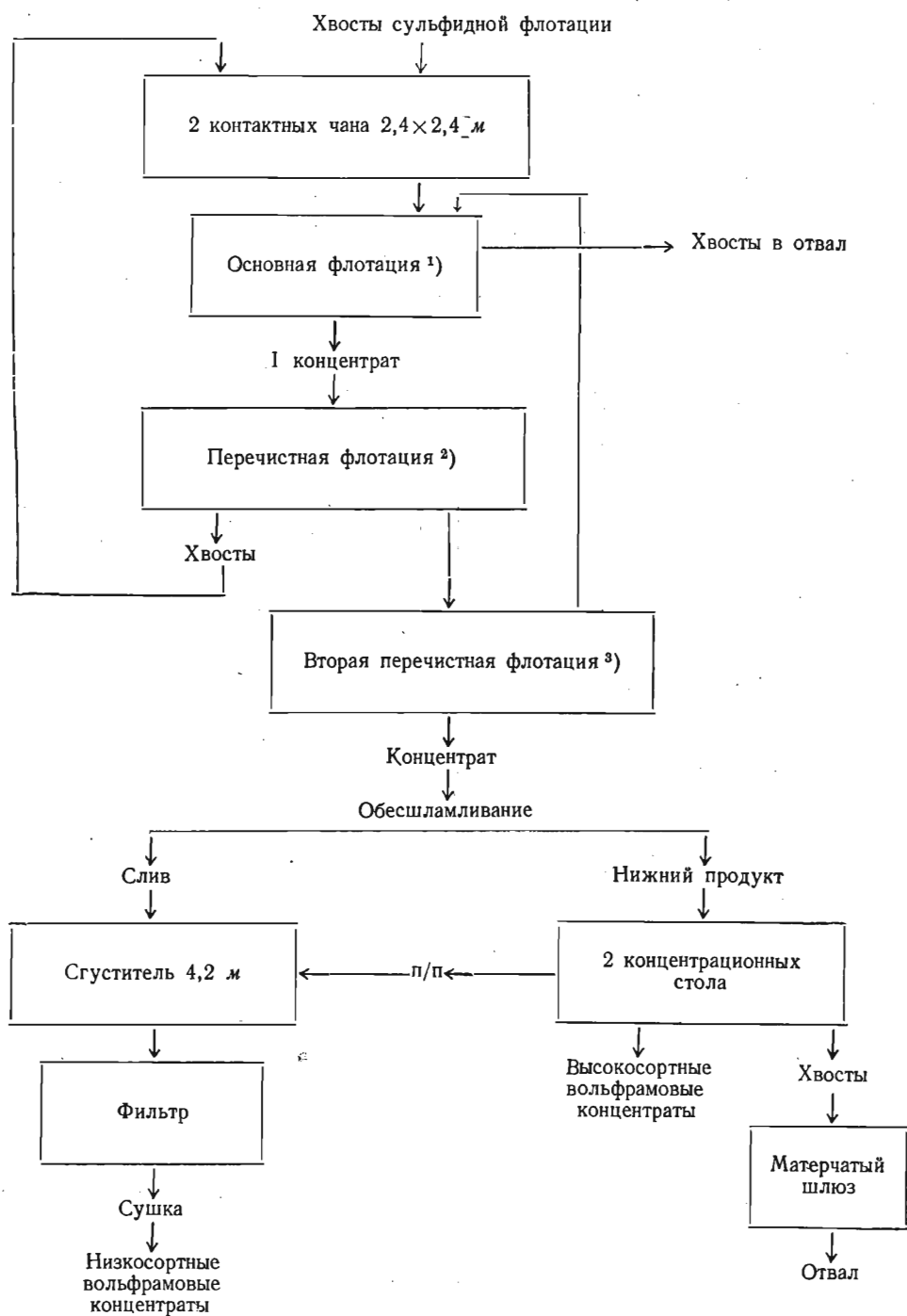
1) 2 камеры Аджитейер—1,2 м и 8 камер Фагергрена—1,42 м;

2) 2 камеры Аджитейер—1,2 м и 12 камер Фагергрена—1,42 м.

4) Перечистная (контрольная) флотация оборудована так же, как и вторая нитка основной флотации.

5) Шаровая мельница 1,5×2,4 м с реечным классификатором 1,83 м.

Ф и г. 1. Схема коллективной сульфидной флотации.

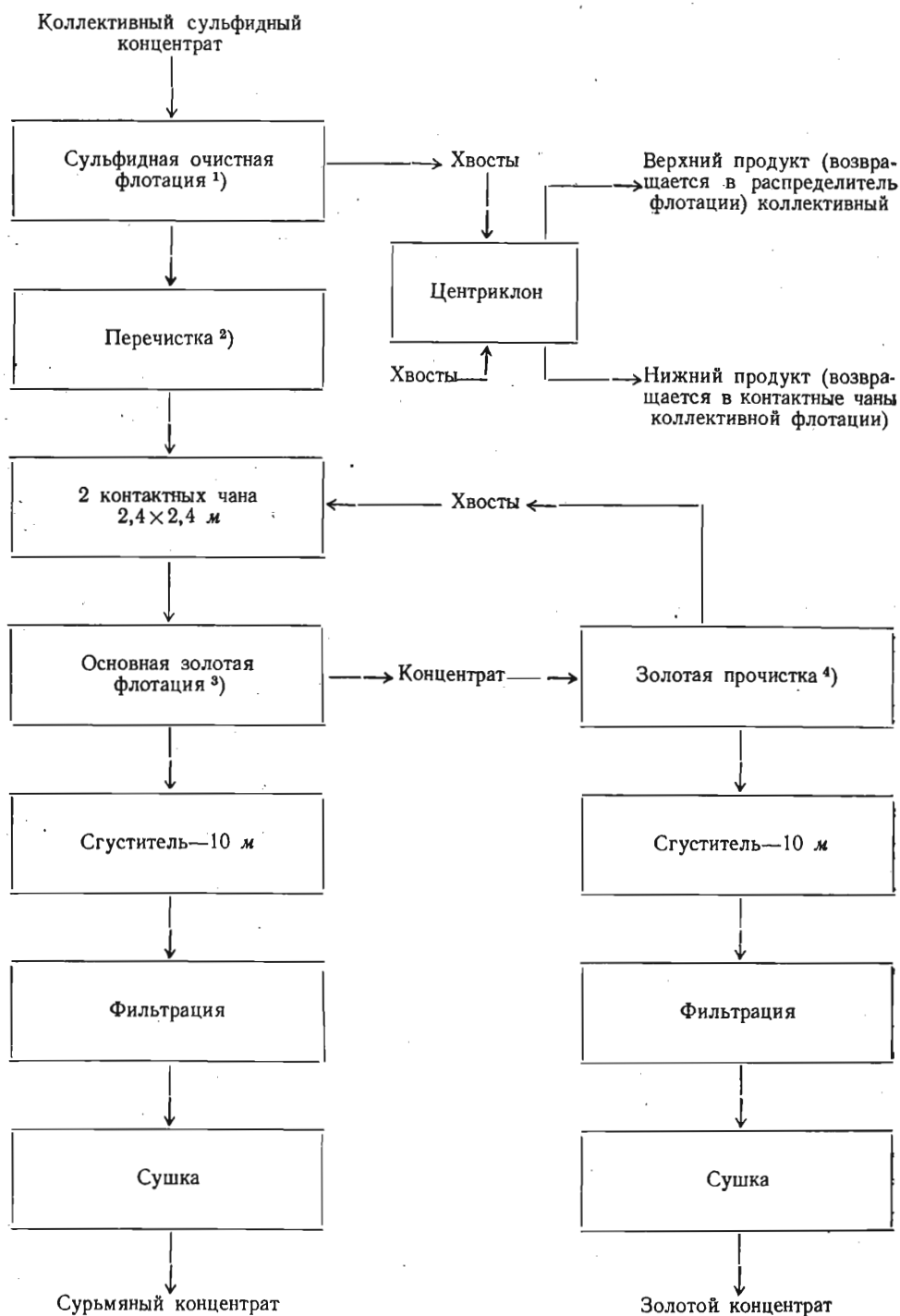


1) Машины основной флотации—8 камер Пан-Америкен № 44 и 6 камер Афнитейр—1,22 м—все в одну нитку.

2) Первая перечистка—в 2 камерах Афнитейр—1,22 м.

3) Вторая перечистка—в 4 камерах Аджитейр—0,61 м.

Ф и г. 2. Схема шеелитовой флотации.



1) 4 камеры флотомашинны Суб. А—№ 24.

2) 4 камеры той же характеристики.

3) 5 камер Пан-Америкен № 44.

4) 4 камеры той же характеристики.

Ф и г. 3. Схема селективной сульфидной флотации.

Месячный выпуск концентратов составляет: сурьмяных—998 *т* и золотых—816 *т*.

### ОПИСАНИЕ ЗАВОДА

Принципиальная технологическая схема завода Еллоу Пайн приведена на фиг. 4. Золотые и сурьмяные концентраты подвергаются обжигу с целью снижения содержания серы и мышьяка.

Зашихтованные огарки поступают на плавку в электропечи, при которой сурьма, медь, свинец, золото и серебро восстанавливаются до металлов. Сплав рафинируется от железа и мышьяка; после конвертирования рафинированного сплава получают окись сурьмы и конверторный остаток, содержащий медь и драгоценные металлы.

**Обжиг.** Золотой концентрат поступает на 8-подовую механическую обжиговую печь диаметром 6,55 *м*. Производительность печи—1,2 *т* концентрата в час. Благодаря высокому содержанию серы топливо (нефть) расходуется в незначительном количестве только для начала процесса на 8 поде. Температура колеблется от 370° на 1 поде до 730°—на 7 поде. Газы с высоким содержанием SO<sub>2</sub> идут с 1 на 4 под при 400°, проходят последовательно через горячий циклон и трубчатый холодильник высотой 23 *м* и далее поступают на фильтрацию в мешечном фильтре с автоматическим встряхиванием. Уловленная трехокись мышьяка направляется на склад. Выхлопные газы (24 тыс. *м*<sup>3</sup>/час) имеют температуру 82°. Огарок (880 *кг*/час) направляется во вращающийся трубчатый холодильник-транспортёр и далее ковшевым элеватором в бункеры плавильного цеха. В огарке остается около 1,5% серы.

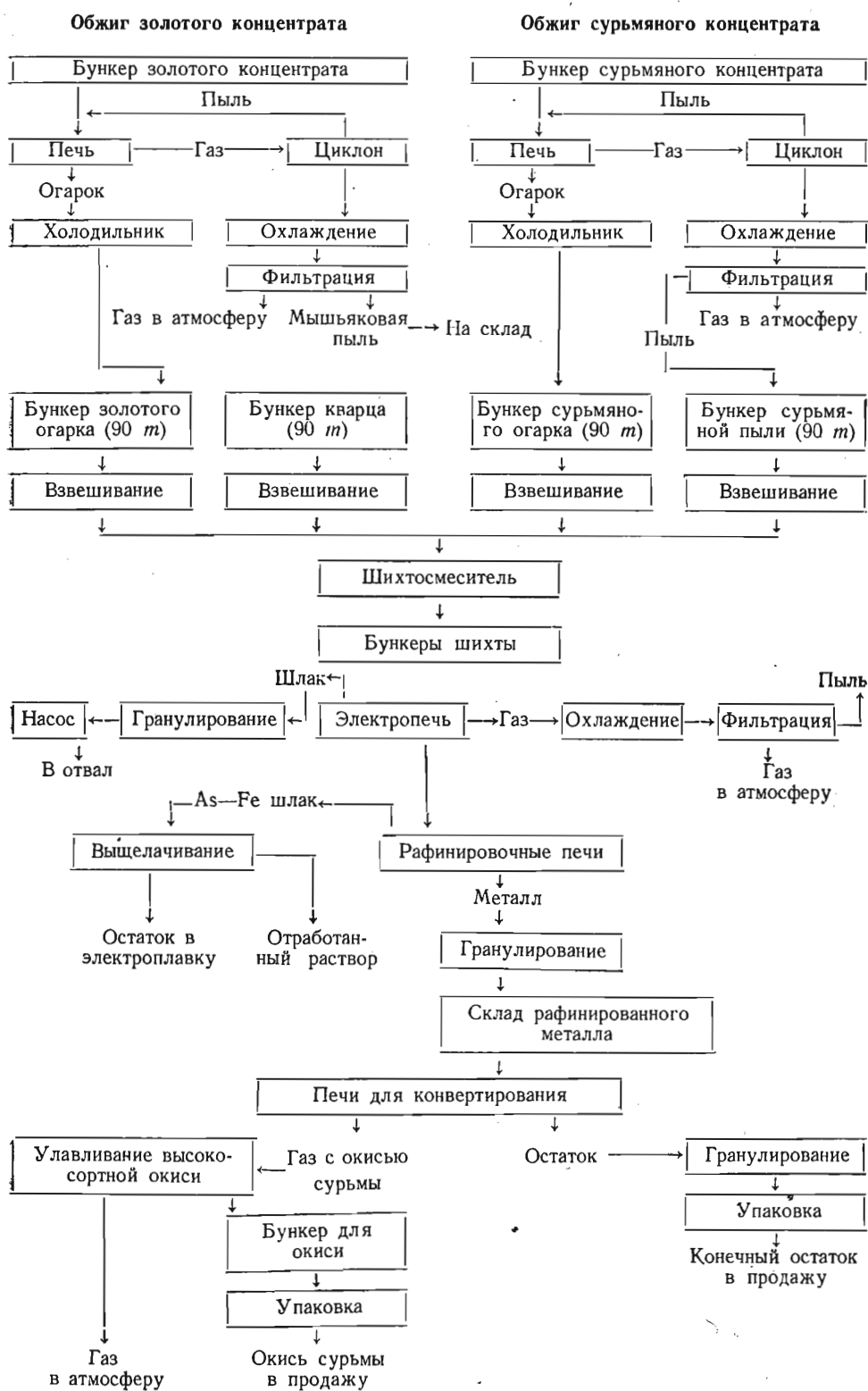
Сурьмяный концентрат поступает на 10-подовую печь диаметром 6,55 *м*. Производительность печи—1,55 *т* концентрата в час. Форсунка установлена на 10 поде. Во избежание спекания температура на первых пяти подах поддерживается ниже 476°. На последующих подах температура поднимается максимально до 550°. Около 75% содержащейся в концентрате сурьмы остается в огарках (главным образом в виде четырехокиси), остальная сурьма уходит с газами. Выход огарка 1,09 *т*/час, или 70% от веса концентрата. Содержание серы в огарке—2%. Газ отводится с 1—5 подов печи.

**Шихтование.** В верхней части плавильного цеха установлены стальные бункеры для хранения огарка золотого концентрата, огарка сурьмяного концентрата, трехокиси сурьмы, угля, кварца, кальцинированной соды и других вспомогательных материалов. Каждый бункер соединен шнеком с отдельным питателем. Питатели подают материалы для шихтования в периодически работающий шихтосмеситель производительностью 11 *т* шихты в час. Каждая партия шихты подается элеватором в 70-тонный бункер, установленный вблизи электропечи.

**Электроплавка.** После пуска завода металлурги столкнулись с большими затруднениями, вызываемыми присутствием железа. Для получения черновой сурьмы, содержащей 6—7% Fe, содержание сурьмы в шлаках составляло также 6—7%. Такие результаты были неудовлетворительными как с точки зрения последующей рафинировки черновой сурьмы, так и вследствие высоких потерь сурьмы в шлаках.

Проведенные исследования показали, что эти затруднения связаны с высоким содержанием мышьяка в шихте, который вызывает селективное восстановление железа. Мышьяк вводится в шихту с трехокисью сурьмы, улавливаемой из дымовых газов. Исследователи предложили:

1) Вести плавку сырья, имеющего высокое содержание мышьяка, при недостатке угля или другого восстановителя; таким путем удастся понизить содержание железа в сурьме, но содержание сурьмы в шлаках остается все же повышенным.



Ф и г. 4. Технологическая схема сурьмяного завода.



2) На следующей стадии процесса плавить шихту, составленную только из сурьмяного и золотого огарков, с низким содержанием мышьяка, добавляя уголь в количестве, достаточном для восстановления сурьмы, включая и ту, которая содержится в шлаке, полученном на первой стадии процесса.

Такая система плавки в отличие от непрерывного питания электропечи шихтой может быть названа непрерывной плавкой отдельными партиями.

Таблица 1

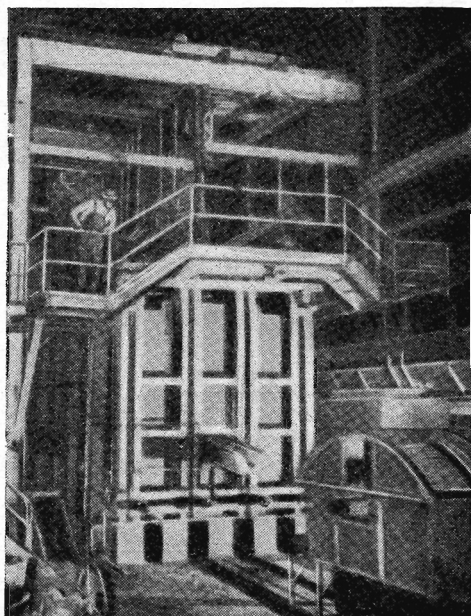
С ОСТАВ ПЕРВИЧНОЙ ШИХТЫ

Компонент	% от общего количества	Содержание, %	
		мышьяк	сурьма
Золотой огарок . . . . .	15	0,5	3,0
Сурьмяный огарок . . . . .	45	1,5	45
Сурьмяная пыль . . . . .	30	20	60
Прочие материалы . . . . .	10	—	—

В настоящее время практикуется следующий порядок работы. После спуска шлака в электропечь загружают 27 т шихты с недостатком восстановителя, имеющей высокое содержание мышьяка и состоящей из золотого и сурьмяного огарков и сурьмяной пыли. Вслед за этим в печь догружают 9 т шихты с избытком восстановителя, состоящей из золотого и сурьмяного огарков (без сурьмяной пыли) и с низким содержанием мышьяка. После этого проводят плавку и сливают шлак.

Выпуск металла из печи производится по мере надобности, примерно через каждые 6 часов. Шлак сливается со скоростью около 1 т/мин в грануляционную яму, откуда перекачивается в отвал. Температура шлака колеблется в пределах 1190—1230°; температура металла—925—980°.

При такой системе скорость плавки оказалась выше, чем при непрерывном питании электропечи шихтой. Степень заполнения печи металлом повысилась с 62 до 71%, содержание сурьмы в шлаке снизилось с 7 до 2%, а содержание железа в конечном металле—с 7 до 3%. В цикле неполного восстановления сурьма содержит 1% железа, а шлак—12% сурьмы.



Фиг. 5. Трехфазная электропечь типа Лэктромелт; вид со стороны летки.

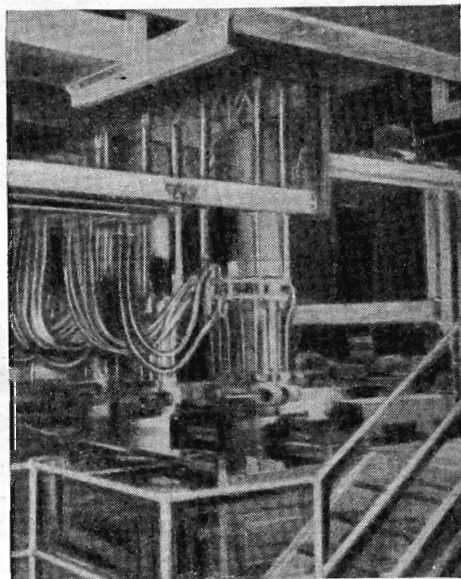
Электропечь типа «Лэктромелт» (фиг. 5, 6, 7 и 8) запроектирована на мощность 2000 ква и работает с коэффициентом мощности (косинусом  $\phi$ ) = 0,97. Ее три электрода (610 мм) расположены в одной плоскости, с расстоянием между центрами—1220 мм; напряжение фаз может колебаться

в пределах 80—130 в. Потребная мощность на 1 т шихты—360—380 квт. Ванна печи имеет размеры—2,21×5,18 м. При глубине 230 мм она вмещает около 11 т металла. Под, боковые и торцовые стены печи до уровня шлака футерованы магнезитовым кирпичом.

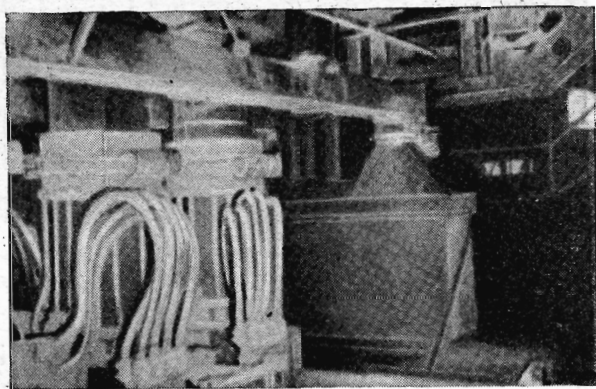
**Рафинировка.** Целью этой операции являлось снижение содержания в черновом металле железа до 0,05% и мышьяка—до 0,10%. Для рафинировки металла на заводе имеются три отражательные печи с размером пода 1,52×2,13 м. Печи работают на нефтяном отоплении и вмещают примерно по 8 т металла.

В процессе рафинировки металл нагревается до температуры 870°, после чего в печь загружается 180 кг чешуйчатой каустической соды. Затем ванна продувается воздухом до тех пор, пока каустическая сода не образует пастообразный шлак, который снимается деревянным скребком. Этот цикл повторяется до тех пор, пока содержание мышьяка и железа в металле не будет снижено соответственно до 0,10 и 0,05%.

Операция рафинировки 8 т металла длится 16 час. при расходе каустической соды из расчета 3,5 кг на 1 кг мышьяка, выведенного из металла.



Ф и г. 6. Электродная площадка и загрузочные устройства печи.



Ф и г. 7. Вид загрузочного устройства со стороны электродной площадки.

Шлак рафинированной плавки содержит около 18% сурьмы, 14% мышьяка и 17% железа. Остаток, полученный после водного выщелачивания шлака, содержащий около 85% сурьмы и лишь 7% мышьяка, возвращается в электропечь.

Рафинированный металл гранулируется и в таком виде, подготовленный для конвертирования, поступает на склад.

**Конвертирование.** В процессе конвертирования сурьма окисляется до  $Sb_2O_3$  и выводится из печи с газами, а в ванне остается первичный прсмежу

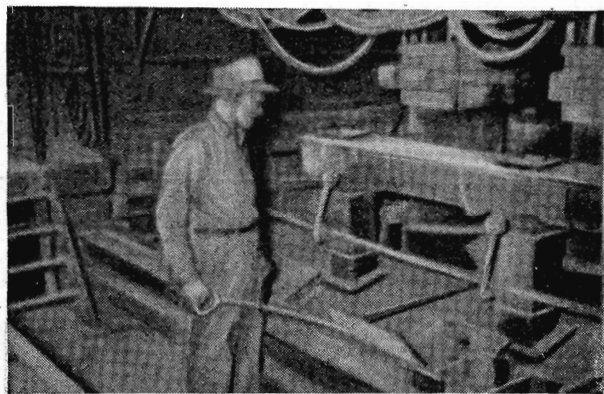
точный остаток, содержащий золото, серебро, медь, свинец и часть не окислившейся сурьмы. Этот остаток обжигается повторно до тех пор, пока содержание в нем золота и серебра увеличится примерно в 50 раз против первоначального содержания их в исходном рафинированном металле (табл. 2).

Таблица 2

## ПРОДУКТЫ КОНВЕРТИРОВАНИЯ

	Рафинированный металл (исходный материал)	Первичный (промежуточный остаток)	Конечный остаток (продукт)	Отношение содержания в продукте к содержанию в исходном материале
Золото . . . .	141,8 г	1474,2 г	7087,5 г	50
Серебро . . . .	1417,5 г	14175 г	70875 г	50
Свинец . . . .	0,6%	4%	20%	33
Сурьма . . . .	98,5%	88%	68%	0,69

Для процесса конвертирования используются две идентичные печи с нефтяным отоплением. Эти печи—собственной конструкции завода. Они имеют по четыре воздушных сопла из нержавеющей стали, установленных с боковых сторон.



Ф и г. 8. Контроль за ходом загрузки через смотровые люки.

Гранулированная сурьма непрерывно загружается через свод печи; глубина металла в ванне—250 мм. Скорость процесса регулируется количеством воздушного дутья; в нормальных условиях каждая печь выдает за сутки около 11 т трехоксида сурьмы.

Газы выводятся из печи через отверстие в середине свода. Каждый выход газа имеет четыре дополнительных отверстия для подачи охлаждающего воздуха. При выходе из печи газ охлаждается до 400°, далее, перед входом в камеры мешечного филтра—до 104°. Собранный в камерах окисль высшего качества упаковывается на упаковочной машине в бумажные мешки с клапанами. Каждая партия из 20 мешков после испытания на цвет по 5-коллерной шкале, на прочность окрашивания и содержание примесей является готовой продукцией.

Первичный промпродукт конвертирования, получающийся в количестве 10% от веса конвертируемого металла, накапливается в течение двух не-

дель и обжигается до получения конечного остатка. Обжиг ведется до тех пор, пока окись не приобретает желтую окраску. Улавливание такой окиси проходит в отдельном мешечном фильтре для технического продукта. Конечный остаток конвертирования гранулируется, закупоривается в бочки и отправляется на аффинажный завод.

Так как вся получаемая заводом трехокись сурьмы находит сбыт, то восстановлению до металла подвергается только техническая окись, не отвечающая требованиям по цвету. Восстановительная плавка проводится примерно раз в месяц в печи, идентичной применяемым для рафинировки. Шихта состоит из окиси, смешанной с 3% кальцинированной соды и 10% угля. Восстановленный металл гранулируется восьмитонными партиями и в таком виде поступает в продажу.

Хотя завод достиг мощности 5500  $t^1$ ) сурьмы в год, на нем осуществляются мероприятия по повышению извлечения металла и усовершенствованию производства; в строительстве находится установка по улавливанию сурьмы и золота из дымовых газов 8-подовой печи для обжига золотого концентрата, при этом в качестве побочного продукта будет получаться арсенат кальция.

---

<sup>1)</sup> Имеется в виду мощность завода по переработке сурьмы, содержащейся в исходном сырье. (Прим. ред.)

## ТОКСИКОЛОГИЯ СУРЬМЫ<sup>1)</sup>

Фэйрхол Л., Хизлон С.

### ВВЕДЕНИЕ

Предварительный учет показал, что общая численность рабочих, подверженных воздействию сурьмы или ее соединений, составляет в США приблизительно 100 тыс. человек.

В годы войны и в связи с развитием техники за последние годы эта цифра несколько возросла.

Поскольку сурьма является металлом, имеющим существенное народнохозяйственное значение, желательно иметь сведения о потенциальной опасности ее для человеческого организма. За последнее время было сделано много попыток установить максимальную допустимую концентрацию сурьмы в воздухе производственных помещений.

В литературе можно найти много сведений о токсичности сурьмы, но все они ограничиваются растворимыми соединениями сурьмы, т. е. относятся главным образом к соединениям, обладающим терапевтическими свойствами. Вещества, имеющие промышленное значение, изучены сравнительно мало.

В настоящей статье собраны данные о действии сурьмы в производственных условиях; эти данные должны помочь в оценке опасности сурьмы как источника профессиональной вредности на производстве.

### РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СУРЬМЫ

В природе самородная сурьма встречается очень редко, главным образом в стибните, обычно в нижних слоях его отложений.

Хотя из литературы известно свыше 90 сурьмяных минералов, однако сурьма не является очень распространенным металлом. Важнейшая сурьмяная руда—стибнит ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )—известна также под названием сурьмяного блеска или антимонита. Обычно стибнит встречается в кварцевых жилах, а также в известняках, песчаниках и сланцах. Стибнит иногда встречается с минералами, содержащими свинец, цинк, серебро и медь.

Кроме стибнита, из минералов имеют промышленное значение: кермезит ( $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ), сервантит или сурьмяная охра ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) и окиси—валентинит (ромбическая,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) и сенармонтит (кубическая,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Однако все эти минералы имеют меньшее значение, чем стибнит.

Небольшое количество сурьмы имеется в минеральных источниках, в морской воде (менее 0,5 мг на 1 м<sup>3</sup>) [1] и в сажистых уносах печных труб Южного Йоркшира. В рудничных водах свинцовых рудников Джаспер Каунти (Монтана) обнаружено 0,02%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . В ничтожных количествах сурьма обнаружена в удобрениях, в шпинате, в некоторых водорослях (Lithothamnion) и в люцерне [2].

В США в 1944 г. около 30% первичного металла было использовано в виде триоксида сурьмы для изготовления огнестойких соединений, при-

<sup>1)</sup> Fairhall L., Hyslop S., U. S. Publ. Health Reports, Suppl. 195, 1—41 (1947).



меняющихся в производстве брезента, приводных ремней, маскировочных сетей и т. п. изделий, а также для производства огнеупорных и других красок. Опыт успешного применения огнестойких соединений в текстильных изделиях для военных целей, открывает путь к использованию их и для мирных целей, например, для драпри и занавесок, театральных занавесов, тентов и брезента. Далее, в нисходящем порядке по количеству потребленной сурьмы в 1944 г. в США идут: сурьмянистый свинец, баббиты, аккумуляторные пластины, типографский металл, эмали и пасты для керамических изделий, покрытие кабеля, стеклянные и гончарные изделия, антимонат натрия, листовой металл и трубы, треххлористая сурьма, отливки, тьюбики и фольга, вооружение, припой и спички.

В промышленности подавляющая часть применяемой сурьмы входит в состав сплавов. Так, в автомобильной промышленности большое количество сурьмяных сплавов применяется в аккумуляторах и в подшипниках.

Сурьма придает твердость свинцу, поэтому сурьмянистый свинец, содержащий до 4% Sb, применяется для решетки пластин аккумуляторов. Около половины всего количества потребляемой в США сурьмы уходит в свинцовые сплавы для пластин аккумуляторов. Далее, значительная часть сурьмы расходуется на оловянные изделия и типографский металл, баббиты и другие антифрикционные сплавы, а также для изготовления свинцовой дроби, электродов для хромирования и других целей.

Кроме того, некоторые сурьмяные сплавы обладают ценным свойством: они расширяются при охлаждении, что позволяет, например в случае типографского металла, получать точную отливку набора. Обычный типографский металл содержит кроме свинца 3—25% Sn и 13—30% Sb. Сурьма использовалась в сплаве со свинцом для изготовления шrapнели и пуль и в виде сульфида—для производства капсюлей снарядов, получения сигнального белого дыма, а также для бенгальских огней.

Большие количества трехсернистой и пентасернистой сурьмы применяются в резиновой промышленности. Окиси используются в качестве глушителей в эмалях и в качестве пигментов в красках. Для окрашивания гончарных изделий и изразцов применяется неаполитанская желтая краска—антимонат свинца. Сурьмяная черная краска расходуется в качестве порошка для бронзирования и покрытия металлов. Треххлористая сурьма применяется для чернения латуни, а также в качестве реагента при аналитическом определении витамина А в сливочном масле и печени рыб. Наконец, сурьма и ее соединения используются в текстильной промышленности, в красильном деле, в производстве красного и желтого анилиновых красителей, а также в качестве размачивающего вещества для дерева. При некоторых тропических заболеваниях человека сурьмяные препараты являются единственным средством лечения. Несмотря на их ядовитость, они считаются почти специфическим средством лечения и все еще применяются в обычной лечебной практике. Медицинские препараты сурьмы включают сурьмяно-натриевые и сурьмяно-калиевые соли виннокаменной кислоты и различные органические соединения сурьмы.

Таким образом, сурьма широко применяется в различных производствах и промыслах, и рабочие на этих производствах подвергаются действию различных соединений, содержащих сурьму. Кроме того, при применении материалов, содержащих сурьму, например в наборном деле, рабочие подвергаются действию сурьмяной пыли. Однако в значительно большей степени подвергаются действию сурьмы рабочие-металлурги, занятые ведением процессов, при которых образуются пыли металлической сурьмы и ее окислов, а также рабочие резиновой промышленности, подвергающиеся действию пыли сульфидных соединений сурьмы.



### СУРЬМА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В промышленности сурьма применяется главным образом в виде металла, окислов и сульфидов. Другие соединения сурьмы, имеющие меньшее промышленное значение,—это треххлористая сурьма, оксихлорид, сульфат и виннокислый калий-антимонил. Хотя количество органических соединений сурьмы и велико, но они имеют небольшое промышленное значение, поскольку количество затрачиваемой на их приготовление сурьмы относительно мало.

**Металлическая сурьма.** Сурьма—блестящий серебристо-белый металл, который при быстром охлаждении дает кристаллический излом. Сурьма относительно мягка; твердость ее по шкале Мооса составляет от 3,0 до 3,5; удельный вес литой сурьмы—6,690 при 20°; температура плавления—630°, кипения—1440°<sup>1)</sup>.

Хотя по химическим свойствам мышьяк и сурьма сходны, однако наблюдается заметное различие в их летучести. Давления паров сурьмы и мышьяка при различных температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1  
ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ СУРЬМЫ И МЫШЬЯКА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Температура, °C		Давление пара, мм рт. ст.	Температура, °C		Давление пара, мм рт. ст.
сурьма	мышьяк		сурьма	мышьяк	
540	220	10 <sup>-3</sup>	990	430	10
620	260	10 <sup>-2</sup>	1130	490	50
720	310	10 <sup>-1</sup>	1200	500	100
840	360	1	1440	610	760

Различие в летучести существенно с точки зрения действия этих металлов в промышленных условиях, а также представляет некоторый интерес в связи с аналитическим определением сурьмы в органических веществах.

Известны различные аллотропические формы сурьмы; из них твердо установлены  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации. Обычная, поступающая в продажу, кристаллическая сурьма представляет собой ромбоэдрическую или  $\alpha$ -модификацию. Аморфная, или  $\beta$ -сурьма, обычно называемая взрывчатой сурьмой, получается при электролизе треххлористой сурьмы. Она содержит 4,8—7,9% треххлористой сурьмы и небольшое количество свободной соляной кислоты. Кроме того, в небольших количествах была получена неустойчивая аллотропная форма, называемая желтой сурьмой. Ее считают изоморфной с желтым фосфором и желтым мышьяком.

Обычная, или  $\alpha$ -сурьма, тверда и так хрупка, что ее можно растереть в порошок. Она улетучивается на воздухе при яркокрасном калении, однако это можно предотвратить плавлением под слоем соли. Она совершенно не изменяется на воздухе при обычных температурах и не поддается действию холодной воды. Металлическая сурьма, нагретая до красного каления, разлагает пар с образованием трехокси сурьмы.

Активно действуют на сурьму галоиды, а также щелочные растворы. Металлическая сурьма горит в присутствии кислорода голубовато-белым

<sup>1)</sup> По последним данным, температура кипения сурьмы составляет 1635° (Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1953 г., стр. 400). (Прим. ред.)

пламенем, без улетучивания, при температуре около 900°; при этом выделяется дым, напоминающий по запаху чеснок<sup>1)</sup>). Однако полагают, что если сурьма свободна от мышьяка, то запаха чеснока не наблюдается. Хотя сурьма довольно тяжелый металл, но при очень тонком распылении можно образовать суспензию металлической сурьмы в воздухе; имеются указания, что размол металлической сурьмы является работой, вредной для здоровья.

**Трехокись сурьмы.** Трехокись сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) обычно получается при обжиге сурьмяных руд, но может быть также получена путем непосредственного окисления металлической сурьмы. Она представляет собой белый кристаллический порошок и, будучи диморфна, может кристаллизоваться в виде кубических или ромбических кристаллов. В природе встречаются обе формы — кубическая в виде сенармонита и ромбическая в виде валентинита. Обе формы можно получать также и искусственным путем: кубическую — путем сублимации, а ромбическую — гидролизом раствора треххлористой сурьмы. Давление пара обеих форм очень близко и возрастает от ~1 мм рт. ст. при 575° до 1 атм при 1456°.

Удельный вес кубической трехокиси сурьмы—5,19; синтетической ромбической трехокиси—5,99 (при 27,4°). Кубическая форма более устойчива, чем ромбическая. Гидрированная трехокись сурьмы, так называемая сурьмянистая кислота, обладает лишь слабыми кислотными свойствами и со щелочами легко образует антимониты.

Трехокись сурьмы имеется в продаже под различными названиями и применяется главным образом в качестве пигмента для красок, глушителя для эмалей, протравы в текстильном производстве, обесцвечивающего и очищающего агента в стекольной промышленности, а также в производстве невозгораемых тканей и красок.

**Пятиокись сурьмы.** Пятиокись сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) образуется при нагревании трехокиси с окисляющим агентом. Она представляет собой порошок бледнолимонного цвета. Пятиокись кристаллизуется в кубической форме и имеет удельный вес 3,78. Она устойчива до 357°, медленно разлагается при 440°; при 750—800° разложение идет быстрее с образованием четырех - окиси  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Она образует с водой тригидрат, который рассматривается как ортосурьмяная кислота (на основании измерений электропроводности).

Однако концентрированный раствор сурьмяной кислоты представляет собой не истинный раствор, а сверхнасыщенный псевдораствор. Пятиокись сурьмы очень слабо растворима в воде, но в некоторых пределах растворится в водных щелочных растворах с образованием соответствующего антимоната. Применения пятиокиси разнообразны: она употребляется для изготовления органических сурьмяных лечебных препаратов, в стекольном и керамическом производствах, в производстве красок и лаков, в текстильной и резиновой промышленности.

**Трехсернистая сурьма.** Трехсернистая сурьма ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) обычно встречается в виде минерала сурьмяного блеска или антимонита. Существуют по меньшей мере 3 формы трехсернистой сурьмы: одна кристаллическая и две аморфные. Каждая из них может быть получена различными способами. Удельный вес различных форм колеблется в пределах 4,12—4,64. Трехсернистая сурьма растворима в воде; при длительном отстаивании аморфная трехсернистая сурьма разлагается на трехокись и сероводород. Характерным признаком трехсернистой сурьмы является легкое образование с водой солей различного цвета—от кровавокрасного до желтого. Эти соли можно очи-

<sup>1)</sup> Запах чеснока свойственен мышьяку. Чистая сурьма при сгорании не выделяет такого запаха. (Прим. ред.)

щать; при отсутствии примесей они устойчивы даже при некотором нагревании. В резиновой промышленности широко применяется малиновый сульфид сурьмы.

*Оксисульфид сурьмы (кермезит).* Хотя кермезит имеет большое значение в торговле, химическая природа его спорна. Обычно его состав пишут в виде  $2\text{Sb}_2\text{S}_3\cdot\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Однако кермезит имеет различный состав в зависимости от способа приготовления. Впервые он был получен путем возгонки серого сульфида сурьмы со смесью хлорида и сульфида аммония. Другой метод изготовления состоял в кипячении сульфида сурьмы с раствором карбоната калия. Кермезит встречается в природе вместе со стибнитом в виде игольчатых кристаллов или тонких шестигранных призм вишневого цвета, обладающих почти металлическим блеском. Удельный вес его—4,5. Кермезит растворим в растворе едкого калия и нерастворим в воде.

*Пятисернистая сурьма.* Пятисернистая сурьма ( $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ), известная в торговле под названием «золотой сульфид сурьмы», широко применяется в резиновой промышленности для производства вулканизированного каучука с характерным красноватым цветом. Этот цвет сохраняется при вулканизации в присутствии серы. Хотя торговые сорта «золотого сульфида» могут состоять из смеси трехсернистой и пятисернистой сурьмы, при изготовлении этого продукта для резиновой промышленности стараются получить его с возможно большим содержанием пятисернистой сурьмы. Очищенная пятисернистая сурьма представляет собой темнокрасный порошок со слабым запахом и слегка сладковатым вкусом. При самонагревании, с постепенной потерей серы, она темнеет и при  $170^\circ$  образует серую трехсернистую сурьму. Пятисернистая сурьма нерастворима в воде; ее удельный вес—4,12.

*Сульфат сурьмы.* Сульфат сурьмы  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  готовится растворением трехоксида сурьмы в серной кислоте или действием серной кислоты на трехсернистую сурьму. Он кристаллизуется в виде тонких четырехгранных призм, удельного веса 3,62; гигроскопичен и поэтому устойчив только на сухом воздухе. Обычно сульфат сурьмы разлагается водой, образуя ряд основных сульфатов от  $7\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$  до  $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SO}_3$ .

*Оксихлорид сурьмы.* Оксихлорид сурьмы ( $\text{SbOCl}$ ) образуется при постепенном введении в воду раствора треххлористой сурьмы в соляной кислоте; при этом образуется густой белый осадок, который через короткое время становится кристаллическим и принимает бледный желтовато-коричневый оттенок. Оксихлорид нерастворим в холодной воде и разлагается кипящей водой.

*Виннокислый калий-антимонил.* Виннокислый калий-антимонил  $(\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$  хорошо известен как «рвотный камень». Он представляет собой белое кристаллическое вещество, получаемое путем кипячения трехоксида сурьмы с кислым тартратом калия.

Трехокись сурьмы легко растворяется, и профильтрованный раствор по охлаждению осаждает восьмигранные кристаллы виннокислого калий-антимонила. Это вещество—одно из очень немногих соединений антимонила, которые растворяются в воде без разложения. Растворимость его составляет 52,6 г/л при  $8,7^\circ$  и 357 г/л при  $100^\circ$ . При нагревании до  $100^\circ$  кристаллы теряют свою кристаллизационную воду. Удельный вес кристаллической соли—2,61. Водный раствор ее дает слегка кислую реакцию и оказывает слишком возбуждающее действие, так что его нельзя вводить внутримышечно. Обычно он вводится внутривенно в нормальном соляном растворе; при этом допустимы большие дозы, чем при приеме внутрь через рот. Опасность кумулятивного отравляющего действия при внутривенном вливании меньше, чем в случае мышьяка, так как сурьма быстрее выводится [3].

## РАСТВОРИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

Большинство соединений сурьмы, имеющих в продаже, лишь слабо растворимо в воде или же разлагается водой с образованием нерастворимых основных солей. Заметные исключения составляют теоантимонат натрия ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ —соль Шлиппе), виннокислый калий-антимонил ( $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )—рвотный камень и ряд органических соединений сурьмы. Даже в случаях, когда была отмечена растворимость некоторых соединений сурьмы в слабой степени, точные данные часто отсутствуют. Имеющиеся в литературе сведения собраны в табл. 2.

Таблица 2

## РАСТВОРИМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ

Вещество	Химическая формула	Описание	Растворимость в воде
Металлическая сурьма	Sb	Ромбоэдрическое, голубовато-белое хрупкое вещество с блестящей металлической поверхностью	Слегка подвержено действию дистиллированной воды (0,19 мг/л при 25°)
Трехокись сурьмы	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	Белый кристаллический порошок без запаха	0,016 г/л при 15°
Четырехокись сурьмы	$\text{Sb}_2\text{O}_4$	Огнеупорный белый порошок с кубической кристаллической структурой	Очень слабо растворим
Пятиокись сурьмы	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	Бледнолимонный порошок без вкуса	Несколько более растворим в воде, чем $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Окрашивает лакмус в красный цвет
Трехсернистая сурьма	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	Серая блестящая кристаллическая масса или серо-черный порошок	$5,2 \cdot 10^{-8}$ молей при 18°
Окисульфид сурьмы	$2\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Sb}_2\text{O}_3$	Минерал кермезит, порошок вишневого цвета	Нерастворим
Пятисернистая сурьма	$\text{Sb}_2\text{S}_5$	Оранжево-желтый порошок без запаха	Нерастворим
Оксихлорид сурьмы	$\text{SbOCl}$	Белый аморфный порошок	Разлагается горячей водой
Сульфат сурьмы	$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	Кристаллический порошок	Гидролизуются, образуя ряд гидратов
Виннокислый калий-антимонил	$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Бесцветные октаэдрические кристаллы	52,6 г/л при 8,7° [4]

По данным опытных работ растворимость сурьмы в воде зависит от продолжительности контакта и присутствия растворенного кислорода. Значения растворимости, полученные на пленках сурьмы, отложенных на меди, приведены в табл. 3 (опыты 1—6). Путем кипячения и быстрого охлаждения дистиллированной воды, в которой находились пленки, была дока-

Таблица 3

## РАСТВОРИМОСТЬ СУРЬМЫ В ВОДЕ

№ опыта	Количество сурьмы на меди, мг	Время погружения, мин.	Растворенная сурьма, мг
Дистиллированная вода			
1	0,50	1	0,015
2	0,50	2	0,03
3	0,50	5	0,12
4	0,50	10	0,15
5	0,50	15	0,17
6	0,50	25	0,19
Свежекипяченая дистиллированная вода			
7	0,50	1	0
8	0,50	2	0
9	0,50	5	0
10	0,50	15	0,015

зана роль кислорода как действующего фактора. Таким образом, были получены данные опытов 7—10 (табл. 3).

Следы растворенной сурьмы в последнем опыте, очевидно, были вызваны поглощением кислорода в процессе погружения. Однако эти опыты показывают, что небольшое количество сурьмы переводится в раствор, когда сурьма в присутствии кислорода вступает в контакт с водой, а растворенное количество ограничивается, вероятно, только растворимостью трехокси сурьмы в воде.

Измерения растворимости сернистых соединений сурьмы показывают, что в желудочном соке переходит в раствор 8% трехсернистой и 3% пятисернистой сурьмы.

Отношения растворимости различных соединений сурьмы существенны для определения относительной токсичности промышленных соединений сурьмы, так как токсичность сильно зависит от коэффициента растворимости.

## СУРЬМЯНЫЕ ПЫЛЬ И ПАРЫ

Несмотря на наличие сведений о возникновении дерматита в результате воздействия сурьмяной пыли или ее соединений в производственных условиях, с точки зрения охраны здоровья наиболее существенно вдыхание пыли или паров сурьмы. Как уже указывалось, рабочие на многих производствах, например на резиновом или при производстве трехокси сурьмы, вдыхают значительные количества этих веществ. Описываемые ниже исследования поэтому прежде всего имели целью определить скорости осаждения пыли сурьмы и ее различных соединений. Дым трехокси сурьмы легко получался путем сжигания сурьмы в электрической дуге в присутствии избытка воздуха. Материалом для получения пылей служили или химически чистые соединения сурьмы или, при отсутствии таковых, технической чистоты. Исходный материал тщательно размалывался на шаровой мельнице; так были получены пыли металлической сурьмы, трехокси сурьмы, пятиокси сурьмы, трехсернистой сурьмы, пятисернистой сурьмы, оксисульфида сурьмы (так называемого кермезита  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ) и виннокислого калий-антимонита.

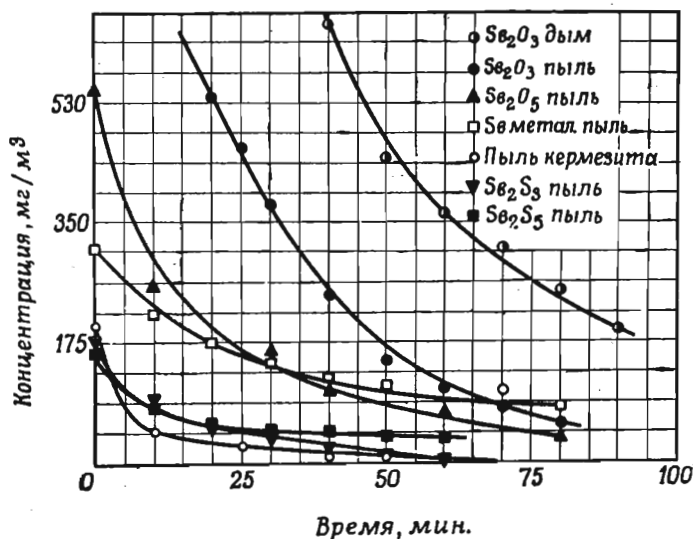
Таблица 4

## СКОРОСТЬ ОСЕДАНИЯ ПЫЛЕЙ СУРЬМЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Вещество	Количество во взвеси через 1 час, мг/м <sup>3</sup>	Размер частиц, мк	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Расчетная скорость оседания $V = \frac{2}{9} r^2 g \frac{d_d - d_c}{\eta}$ , см/сек.
Дым триоксида сурьмы . . . .	296	0,7	5,2	$0,77 \times 10^{-2}$
Пыль триоксида сурьмы . . . .	169	0,8	5,2	$1,00 \times 10^{-2}$
Пыль пятиоксида сурьмы . . . .	141	1,0	3,78	$1,14 \times 10^{-2}$
Пыль металлической сурьмы	138	1,0	6,684	$2,01 \times 10^{-2}$
Пыль кermезита . . . . .	46	1,0	4,5	$1,35 \times 10^{-2}$
Пыль трехсернистой сурьмы	42	1,7	4,64	$4,04 \times 10^{-2}$
Пыль пятиясернистой сурьмы	21	1,6	4,12	$3,18 \times 10^{-2}$

Природа и характеристики различных видов пыли приведены в табл. 4.

Дым триоксида сурьмы оставался во взвешенном состоянии дольше, чем другие виды пылей. Скорость оседания различных пылей и дыма определялась по анализу проб воздуха, которые брались через равные промежутки времени. Эти данные представлены графически на фиг. 1. Хотя при



Фиг. 1. Кривые скорости оседания пылей сурьмы и ее соединений.

этом определении условия были далеко не идеальными, они дают некоторое представление о свойствах различных видов пылей. Так, например, скорость оседания пропорциональна размеру частиц за исключением трехсернистой и пятиясернистой сурьмы, у которых наблюдается обратный порядок.

Как правило, кривые оседания имеют обычный ход, соответствующий уравнению  $-\frac{dc}{dt} = kc^n$ . Однако скорость оседания, выражаемая этим уравнением, изменяется с размером частиц каждого отдельного вещества; между тем в случае дыма, а, может быть, также и в случае пыли на скорость оказывают



влияние столкновения частиц и флокуляция аэрозоли. Это отражалось на измерениях размеров частиц дыма, когда флокуляция препятствовала измерению мельчайших частиц. Наложение различных факторов оказывает такое влияние, что в каждый момент оседающая пыль или дым могут изменять различным образом свою траекторию и поведение. Это видно из вычисленных значений для  $kc^{n-1}$ , которые, хотя и имеют одинаковый порядок величины, все же обнаруживают отклонения. Далее, если построить график зависимости обратной величины концентрации от времени, можно убедиться, что система не состоит из простых однородных частиц, оседающих независимо и с постоянной скоростью.

Скорость оседания, вычисленная на основании закона Стокса  $V = \frac{2}{9} r^2 g \times \frac{d_a - d_c}{n}$  для различных видов пыли и дыма, приведена в табл. 4. В этой формуле  $d_a$  и  $d_c$  представляют плотности частицы и воздуха соответственно,  $r$ —радиус частицы,  $n$ —вязкость воздуха или  $1,81 \times 10^{-4}$  единиц CGS. Сравнивая эти скорости с количеством, остающимся во взвешенном состоянии по истечении 1 часа, можно убедиться в приближенной пропорциональности между обеими величинами.

На основании данных о скорости оседания различных видов пылей и дыма очевидно, что дым трехоксида сурьмы остается взвешенным в воздухе в течение значительного промежутка времени, между тем как сернистые соединения стремятся к довольно быстрому оседанию. Пыль металлической сурьмы занимает промежуточное положение в смысле скорости оседания, однако самые мелкие частицы остаются во взвешенном состоянии дольше, чем можно было ожидать.

Измерения содержания пыли в воздухе обычно производились путем пропускания известного объема воздуха сквозь диски из фильтровальной бумаги и взвешивания количества захваченной таким способом пыли [5]. В некоторых случаях оказывалось также целесообразным пропускать известные объемы воздуха сквозь раствор едкого натра и титровать поглощенную сурьму.

#### ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ СУРЬМЫ

Первоначальные сведения о физиологическом действии сурьмы были известны еще в древние времена. В качестве примера можно указать на так называемые «рвотные чаши» (*posula emetica*) или «рвотные бокалы» (*calices vomitorii*) у римлян, состоящие из богатого сурьмой сплава и применявшиеся для того, чтобы вызвать рвоту после приема вина, простоявшего в этих сосудах несколько дней. Количество сурьмы, растворившейся за это время в вине, было достаточно для того, чтобы вызвать рвоту. В средние века физиологическое действие сурьмы привлекало внимание. Различные соединения сурьмы применялись также в медицинских препаратах. Популярным лекарством был так называемый «порошок Алгарота»—оксихлорид сурьмы; однако позже он был отвергнут врачами. Широко употреблялись также различные другие соединения сурьмы, хотя представители школы Галена резко возражали против их употребления вследствие их ядовитости. Наконец, Парижский парламент, а затем и медицинский факультет запретили их употребление.

Одним из наиболее употребительных в медицине соединений был виннокислый калий-антимонил, или рвотный камень. Имеются сведения о ряде случаев отравлений этим соединением со смертельным исходом. Другие соединения сурьмы оказались относительно менее ядовитыми, а некоторые действительно оказывали на организм благоприятное действие. Имеются сведения, что некоторые скотоподы ежедневно скармливали лошадям и свиньям небольшие количества сульфида сурьмы якобы для улучшения их

состояния и ускорения отложения жира. У птицеводов Брауншвейга также существовала традиция ежедневно добавлять в пищу гусей немного трехокиси сурьмы для лучшего их откорма.

Доза виннокислого калий-антимонила для человека в качестве отхаркивающего средства при бронхите составляет 2—5 мг, в качестве рвотного—30 мг, внутривенно—30—120 мг [3]. Смерть может наступить после приема через рот 150 мг препарата. Лошадям можно давать по 5,8 г три раза в день, мелкому скоту—3,8 г. Доза, прописываемая в качестве рвотного для свиней, равна 0,38 г, половина такого количества дается собакам.

Недавно было показано [6], что виннокислый калий-антимонил особенно ядовит для мексиканской фруктовой мухи (*Anastrepha ludens*) и является одним из самых эффективных средств борьбы с этим насекомым. В другой работе головастики были подвергнуты действию виннокислого калий-антимонила в различных концентрациях. Оказалось, что при концентрации сурьмы в воде 1 : 500 головастики погибали через 5—6 час., при концентрации 1 : 5000—через 36 час., при концентрации 1 : 50 000—через 118—142 часа.

В другом исследовании указывается, что для растений соединения сурьмы значительно менее ядовиты, чем аналогичные соединения мышьяка.

Нет никаких доказательств того, что в результате длительного непрерывного скормливания с пищей соединений сурьмы можно вызвать у организма невосприимчивость («привычку»), подобную повышенной толерантности к мышьяку. В одной из работ это различие между обоими металлами приписывается неумещающемуся поглощению сурьмы при скормливании в течение длительного периода. Имеются указания на то, что все соединения трехвалентной сурьмы имеют явно выраженное физиологическое действие, между тем как соединения пятивалентной сурьмы оказывают сравнительно слабое действие. Не было представлено также никаких доказательств возможной толерантности в трехвалентной сурьме.

Еще в 1906 г. подкожное введение рвотного камня было оставлено вследствие резкого набухания окружающих тканей. С другой стороны, рвота не позволяла вводить это средство через рот. Поэтому открытие в 1906 г. возможности внутривенного введения больших доз рассматриваемого препарата оказало революционизирующее влияние на лечение тропических болезней. Любопытно, что внутривенно можно вводить значительно большие дозы соединений антимонила, чем через рот. Некоторые исследователи рекомендуют в качестве однократной внутривенной дозы при шистомиазе вводить 150 мг виннокислого калий-антимонила; другие же указывают суммарную дозу на курс, равную 7,4 г при внутривенном лечении. Заслуживает также быть отмеченным тот факт, что сурьма специфически действует на столь различные по этиологии болезни, как трипанозомиаз, лейшманиоз, шистомиаз и язвенная гранулома.

*Низшие формы жизни.* Очевидное терапевтическое значение некоторых органических соединений сурьмы стимулировало исследование действия трехвалентной и пятивалентной сурьмы на простейшие животные организмы. Было найдено, что очень сильно разбавленные виннокислый калий-антимонил и трехокись сурьмы действуют на трипанозом; спирохеты же перемещающейся лихорадки оказались значительно менее чувствительными к указанным препаратам.

Утверждение о том, что парамецилы приобретают устойчивость к трехвалентной сурьме, ряд исследователей подвергает сомнению. Обнаружено, что действие виннокислого калий-антимонила на трипанозом выражено более ярко, чем действие любого другого испытанного препарата. Никаких признаков устойчивости замечено не было. Имеются данные, что наилучшие терапевтические результаты в опытах с крысами, зараженными трипано-

зомами штамма *Nagana* (*Trypanosoma brucei*), были достигнуты при применении виннокислого этил-антимонила; указывается также, что лактат антимо-нила особенно ядовит для *Trypanosoma equiperdum*. Некоторые исследователи [7] изучали трипаноцидное действие соединений антимо-нила на мышах, зараженных *Trypanosoma equiperdum*. Степень терапевтического действия различных соединений, как оказалось, такова (в нисходящем порядке): производные фенил-стибиновой кислоты (стибамины, стибенил, неостибосан и неостам), фуадин, сурьмянонатриевый тиоглюколят, антимо-малин и рвотный камень. Применение соединений сурьмы для лечения три-панозомиаза человека не имело почти никакого успеха [8].

Было показано, что сурьма ядовита *in vitro* для *Schistosoma mansoni*; на основании других исследований с *Schistosoma* было также сделано за-ключение, что сурьма оказывает прямое действие на яйца этого паразита. Имеются сведения, что яйца *Schistosoma* убивались мгновенно виннокис-лым калий-антимонилем в концентрации 1 : 600 и в течение часа при концен-трации 1 : 42 000. Трехвалентная сурьма, повидимому, обладает специфи-ческим действием против инфекции *Schistosoma*. Имеются указания, что и рвотный камень, и фуадин, и антимоалин также эффективны [9], но ни в одном случае процент выздоровления не превышал 80, в большинстве же исследований он колеблется около 60.

Хотя ранние исследования действия антимо-нила для лечения филариа-зиса (*Wuchereria bancrofti*) давали противоречивые результаты, более новые исследования свидетельствуют о некотором успехе такого лечения [10], [11], [12]. Сурьма широко применялась для лечения внутреннего лейшма-ниоза, вызываемого *Leishmania Donovanii*; токсичность и эффективность ряда обычных соединений антимо-нила рассмотрены в ряде работ. Рвотный камень и органические соединения сурьмы: уреастибамин, глюкозид стиб-амина [13], неостибозан и неостам дают излечение более, чем в 80% случаев лейшманиоза.

**Энзимы.** Хотя доказано, что сурьма оказывает некоторое действие на энзимы, до сих пор не вполне ясно, следует ли приписывать этот эффект первичному действию сурьмы или он вызван кислотностью, создаваемой гидролизом соединения сурьмы. Доказано, что сурьма при концентрациях виннокислого калий-антимонила, не превышающих 0,5%, несколько уско-ряет амилолиз, но при концентрациях 1% и более наблюдается определен-ное замедление.

Как показали Смородинцев и Ильин [14], тормозящее действие рвотного камня на амилазу слюны вызывается кислой реакцией этой соли. В соот-ветствующей буферной среде виннокислый калий-антимонил не ускоряет и не замедляет активность амилазы слюны. Имеются указания, что сурьма задерживает пищеварение и оказывает тормозящее действие на трипсин и каталазу.

По данным некоторых работ, сурьма увеличивает гликолиз. Исследо-ватели, изучавшие действие виннокислого калий-антимонила на различные липазы, эстеразы и другие энзимы, нашли, что даже высокие концентрации сурьмы не оказывают влияния на действие трипсина на казеин в буферном растворе при pH 7,5—7,7; некоторое тормозящее действие было замечено лишь в отношении эрепсина. Оказалось возможным задерживать расщепление трибутирина сывороткой липазы тканей при pH 7,0—7,8. Отмечается, что органические соединения сурьмы оказывают на активность липазы значительно более слабое действие, чем мышьяковые соединения. При измерении тканевого дыхания срезов печени морской свинки в аппарате Баркрофта было найдено, что в присутствии 2,5 мг% сурьмы дыхание было задержано на 35,5%. Указывается также, что треххлористая сурьма оказывает специфическое действие на карбоксилазу: ее тормозящий эффект достигает 98%.

*Кровь.* Хотя соединения сурьмы, будучи введены в кровь, вызывают в ней определенные изменения, тем не менее их нельзя рассматривать характерными для отравления сурьмой. После внутривенного вливания кроликам виннокислого калий-антимонита было обнаружено уменьшенное содержание в крови белых кровяных телец. Число лейкоцитов вернулось к норме лишь через 28 час. после введения. С другой стороны, сообщалось об увеличении числа лейкоцитов у морских свинок после вливания им виннокислого калий-антимонита. Имеются указания, что инъекция хомякам пятивалентной сурьмы в виде неостибосана вызывала у них заметный лейкоцитоз и легкий моноцитоз и одновременно уменьшение общего числа лейкоцитов. Немедленно после внутривенного вливания кроликам *п*-аминометилстибиат метилглюкомина у животных наступала лейкопения. Через несколько часов лейкопения исчезала, но за ней наступал псевдоэозинофильный лейкоцитоз. Наблюдаемое в исследовании увеличение числа красных кровяных телец было позже подтверждено [15], причем обнаружилось, что добавление в пищу кроликов сурьмы вызывало прогрессивное увеличение содержания в крови гемоглобина и красных кровяных телец.

Микроскопическое исследование крови рабочих, проработавших на производстве трехокси сурьмы от 18 до 41 года, не обнаружило никаких отклонений от нормы.

При определении содержания сахара и небелкового азота в крови кроликов, ежедневно в течение 2 месяцев получавших от 2 до 6 мг/кг веса тела виннокислый калий-антимонит, были получены нормальные значения. В работе [16] указывается, что содержание небелкового азота в крови кроликов увеличилось вследствие отравления животных виннокислым калий-антимонитом.

Указывается также, что сурьма увеличивает содержание в крови гемоглобина, а небольшие ее дозы вызывали у кроликов увеличение содержания эритроцитов. Инъекции уреастибамина из расчета 5 мг/кг живого веса удваивали содержание в надпочечниках эпинефрина.

*Лабораторные животные.* С целью исследования хронического отравления сурьмой, крысам, мышам, кошкам и собакам в течение нескольких месяцев скармливали различные соединения сурьмы, как-то: трехокись сурьмы, пятиокись сурьмы, антимонат калия, метантимонат натрия и рвотный камень. Крысы и мыши выживали после приема сравнительно больших количеств трехокси сурьмы, пятиокси сурьмы и метантимоната натрия без серьезного ущерба для здоровья. Единичные дозы в 2—3 г этих соединений не давали каких-либо признаков отравления у крыс. Собаки и кошки оказались более чувствительными: у них появились расстройства пищеварения, рвота, понос и истощение.

Небольшие количества сурьмы ускоряли развитие молодых крыс, большие количества несколько задерживали развитие.

У кроликов, ежедневно получавших с пищей до 150 мг трехокси сурьмы на килограмм веса в течение 4 недель, не было обнаружено никаких видимых патологических изменений. В этой же работе указывается, что у крыс, морских свинок и кроликов, погибших от острого отравления виннокислым калий-антимонитом, не обнаруживаются существенные макроскопические изменения в желудочно-кишечном тракте. Около 50% кроликов погибало между 26—72 час. после единичного приема через рот 115 мг/кг веса рвотного камня, доза 120 мг/кг веса почти наверняка убивала кролика через 24—36 час; доза 125 мг/кг была смертельной во всех без исключения случаях.

Проводились опыты по длительному действию на крыс трехокси и пятиокси сурьмы и метаантимоната натрия. Было найдено, что ежедневные дозы 250—500 мг не оказывали влияния на развитие крыс. Рвотный камень в дозе 20 мг в день нарушал развитие, а в более высоких дозах вызывал

заболевание и потерю веса животных. Однако после прекращения введения рвотного камня быстро наступало выздоровление.

При отравлении виннокислым калий-антимонилем у кроликов обнаруживались патологические изменения в печени, почках и сердце. Прежде всего наступали дегенеративные изменения в извитых почечных канальцах, а затем жировое перерождение печени. Срезы тканей содержали гранулы, которые, вероятно, представляли собой трехсернистую сурьму. Рвотный камень рассматривается, как специфический яд для клеток паренхимы. Было обнаружено также, что в результате внутривенного вливания крысам стибосана (*m*-хлор-*p*-ацетиламинофенилстибонат-натрия) наступал некроз вторичных извитых канальцев [17]. Первичные канальцы были задеты только в редких случаях. В этой же работе подтверждается наблюдение [18], согласно которому *p*-аминобензойная кислота заметно уменьшает размеры и интенсивность почечных расстройств, вызываемых стибосаном.

Согласно другим данным [7], трипаноцидное действие и токсичность органических соединений трехвалентной сурьмы заметно понижаются у мышей при внутримышечном введении цистеина. Однако на соединения пятивалентной сурьмы цистеин такого действия не оказывает.

Доза LD<sub>50</sub>, т. е. количество сурьмы на килограмм веса тела, убивавшее 50% белых мышей в течение 8 час. после внутрибрюшинного введения, составляла для 32 сурьмяных соединений от 14,4 до 46,4 мг [19]. Число вливаний, необходимых для удаления у собак микрофиллярий, нельзя было определенно сопоставить с острой токсичностью соединения.

Ряд органических соединений трехвалентной и пятивалентной сурьмы испытывался на токсичность, раздражающее действие и трипаноцидное действие на мышах и морских свинках. Оказалось, что исследованные свойства не зависят от содержания сурьмы, но имеют некоторую связь друг с другом и с начальной скоростью выведения сурьмы: те вещества, которые выводились из организма быстрее, оказывались менее токсичными и менее активными. Из полученных результатов следует, что пятивалентные соединения сурьмы в целом менее токсичны, чем трехвалентные. Это было показано сравнением токсичности виннокислого сурьмяного натрия, глюконата сурьмяного натрия и стибофена с токсичностью пятивалентных соединений. Пятивалентные соединения оказывают менее раздражающее действие, чем их трехвалентные аналоги, и это различие более заметно, чем различие в соответствующей их токсичности.

В 1941 г. была определена минимальная смертельная доза для лабораторных животных (количество, убивавшее 50% животных) при внутрибрюшинном введении металлической сурьмы и пяти ее соединений. Эта доза (MLD<sub>50</sub>) для крыс сарбировала от 1,1 мг сурьмы на 100 г веса тела для виннокислого калий-антимонила до 400 мг сурьмы на 100 г веса тела для пятиокиси сурьмы (см. фиг. 2 и табл. 5 на стр. 82 и 83).

Для успеха изучения токсичности исследуемое вещество—трехокись сурьмы—необходимо вводить подопытным животным тем же способом, каким они попадают в тело человека на производстве, и определять наступающие патологические изменения. В течение первых 3 недель животные подвергались действию исследуемых веществ по 2 часа в день ежедневно. Затем продолжительность воздействия была увеличена до 3 час. в день. Средняя концентрация пыли составляла 45,4 мг трехокиси сурьмы на 1 м<sup>3</sup> воздуха. Для определения минимального времени, необходимого для того, чтобы вызвать явные патологические изменения, общее количество часов воздействия варьировало в пределах 33—609. У всех 24 морских свинок, вдыхавших от 13 до 424 мг исследуемого вещества, обнаружено резкое воспаление легких; у 11 животных из 15, получивших дозы от 77 мг и более, наблюдалось жировое перерождение печени. Кроме того, имела место гипертрофия лимфоидных фолликулов селезенки, связанная с уменьшением числа поли-

морфоядерных лейкоцитов и эозинофилов и уменьшением общего числа белых кровяных телец. Никаких патологических изменений в сердце или в почках обнаружено не было. Электрокардиограммы, снятые с трех подопытных морских свинок, оказались нормальными. Смертность подопытных животных составляла 16%. Авторы подчеркивают, что малые количества вдыхаемой пыли оказывают большее действие, чем такие же количества вещества, вводимого в желудок или кишечник.

### НАКОПЛЕНИЕ И ВЫВЕДЕНИЕ СУРЬМЫ

Проводились различные исследования по распределению сурьмы в организме с тем, чтобы обнаружить «сродство» к сурьме различных тканей, проявляющееся при инъекции соединений сурьмы. Как показали опыты с пятивалентным соединением сурьмы (диэтиламин-р-аминофенилстибнит), повидимому, ни один орган и ни одна ткань не обладают заметным «сродством» к сурьме, и распределение ее в организме непосредственно после введения, повидимому, определяется физическим фактором циркуляции в тканях. Через 48 час. после окончания инъекций в большинстве тканей, за исключением печени и почек, содержание сурьмы сильно понижается. Ни в одной части организма сурьма не накапливается избирательно. Что же касается повышенного содержания сурьмы в печени и почках, то оно, повидимому, связано с выделительной функцией этих органов.

В некоторых опытах соединение трехвалентной сурьмы, фуадин (сурьмянопирокатехиндисульфат натрия) вводился внутримышечно собакам и обезьянам. Подопытные животные были разбиты на 2 группы: животные одной группы инъецировались терапевтической дозой ежедневно в течение 5 дней и затем через день—в течение 4 дней; животные второй группы получили всего 9 инъекций через день. Животные были убиты через 72 часа после последней инъекции.

Как и в других опытах, не было обнаружено никакого избирательного накопления сурьмы в какой-либо ткани, за исключением печени. Недавно эти результаты были подтверждены [20]. Было показано, что если животные убиты не сразу после инъекции, то в исследуемых тканях, за исключением печени, обнаруживается очень мало сурьмы. Указывается, что сублетальные дозы наводняют организм сурьмой, которая распределяется по всему организму, повидимому, в зависимости от скорости растворения и диффузии различных ее соединений. Такое обогащение организма носит временный характер, после чего избыток сурьмы очень быстро выводится. В опытах [21] с радиоактивной сурьмой было обнаружено, что через 36 час. после однократного внутривенного введения собакам 0,8 мг рвотного камня на килограмм веса наибольшее количество сурьмы было обнаружено в печени (10,7 мкг сурьмы на 1 г ткани). На втором месте по содержанию сурьмы оказались щитовидная и парашитовидная железы (3,8 мкг на 1 г ткани). Позднейшие опыты с многократным вливанием ксилитолнатрий-антимонита в течение двухнедельного периода [22] привели к непрерывному повышению содержания сурьмы в крови. В щитовидной железе концентрация сурьмы оказалась более высокой (18,72 мкг/г ткани), чем в печени (13,75 мкг/г ткани).

Аналогичное избирательное отложение сурьмы в ткани печени и щитовидной железы наблюдалось в опытах с хомяками, которым внутрибрюшинно вводились единичные дозы рвотного камня, содержавшие радиоактивную сурьму [23]. Содержание сурьмы в крови и в тканях определялось счетчиком Гейгера—Мюллера. Следует иметь в виду, что в упомянутых опытах речь идет о накоплении исключительно малых количеств сурьмы—несколько миллионных грамма на грамм ткани—и что присутствие в них сурьмы является преходящим.



Недавние исследования распределения сурьмы в тканях хомяков, которым внутрижелудочно вводились важнейшие в терапевтическом отношении органические соединения сурьмы (рвотный камень, антиомалин, стибаноз и неостибосан), показали, что во всех случаях сурьма накапливалась главным образом в печени. Количество сурьмы в печени заметно изменялось для различных соединений.

Далее, оказалось, что никакого заметного накопления сурьмы в тканях других органов не происходило. Соединения трехвалентной сурьмы явно были более ядовиты, чем пятивалентные соединения. Хотя более ранние исследования выделения сурьмы с мочой после приема органических соединений сурьмы во многих случаях носят предварительный характер, можно считать, что сурьма выводится из организма довольно быстро. В опытах по изучению выведения неостибосана, соединений пятивалентной сурьмы после внутривенной и внутримышечной инъекции найдено, что около 20% введенной дозы выводится с мочой за первые 2,5 часа. Трехвалентная сурьма, введенная в виде фуадина или рвотного камня пациентам с нормальными функциями, выводится в количестве 8,6—10,8% в течение первых 24 час. Равным образом в опытах с мышами найдено, что около 30—40% сурьмы, содержащейся в стибифене или в пятивалентных ее соединениях, выводится с мочой через 1—2 часа [20]. Затем скорость выведения уменьшается. Малые дозы выводятся с меньшей скоростью, чем большие. Начальная скорость выведения рвотного камня и антиомалина не так велика. Через 3 часа в крови не удавалось обнаружить измеримого количества сурьмы. В том же исследовании [20] было установлено, что сурьма, выведенная в течение первых 24 час. после введения соединений трехвалентной или пятивалентной сурьмы, сохраняет ту же валентность. Установлено также, что при внутрижелудочном введении трехвалентной сурьмы 50% ее выводится с калом; сурьма же пятивалентных соединений выводится главным образом с мочой.

*Токсичность сурьмы для человека.* Известны случаи острого отравления сурьмой в результате приема ее солей с целью самоубийства, убийства и в несчастных случаях, а также иногда в результате внутривенного вливания препаратов сурьмы. Причиной острых отравлений является главным образом виннокислый калий-антимонил, но имеются данные и о смертельном исходе, вызванном треххлористой сурьмой.

Минимальную смертельную дозу виннокислого калий-антимонила установить трудно, так как большая часть солей сурьмы обычно удаляется с рвотой. Повышенные дозы обычно дают почти такой же эффект, что и мышьяк, но для отравления сурьмой характерна очень интенсивная, непрерывная рвота, сопровождающаяся резким водянистым поносом, общей мышечной слабостью и коллапсом. Дыхание замедленно и может быть неправильным, температура понижена. Смертельная доза может вызвать смерть в интервале от нескольких часов до нескольких дней.

Симптомы отравления после внутривенного вливания виннокислых соединений сурьмы довольно общие и сводятся к следующему: металлический вкус во рту, головная боль, головокружение, боль в горле, кашель, тошнота, тахикардия (замедленный пульс), понос (диарея), затвердение мышц и резкая слабость. При повторных инъекциях иногда наблюдается появление раздражающих прыщей; обычным осложнением при лечении препаратами сурьмы являются жестокие боли в мышцах и суставах.

Различные исследователи рассматривали возможность развития аллергии по отношению к сурьме в процессе лечения. Были отмечены симптомы, напоминающие симптомы анафилактического шока с последующим коллапсом и смертью [24]. В этой связи были рассмотрены [25] токсические эффекты, предположительно вызываемые соединениями сурьмы и, в частности, виннокислым калий-антимонилем. Автор указывает, что, помимо специфич-

ческой токсичности сурьмы, токсичность или нежелательные побочные явления во многих случаях могут вызываться иными причинами.

Установить случаи хронического отравления у людей в результате поглощения, инъекции или вдыхания соединений сурьмы трудно. Известны симптомы хронического отравления, которые можно обнаружить у рабочих резиновой промышленности. К числу их относится сухость в горле, боль при глотании, иногда рвота, устойчивая тошнота, слабость, понос, альбуминурия, отсутствие аппетита, потеря веса, головокружение, воспаление кожи (прыщи и язвы) и токсическая анемия. Указанные симптомы могут быть очень слабыми; иногда они сводятся только к плохому пищеварению, тошноте и слабости.

Изучение влияния терапевтических доз сурьмы на сердце человека при помощи электрокардиографии [26] позволило обнаружить некоторые признаки вредного влияния сурьмы на сердечную мышцу. Эти признаки выражаются в брадикардии и изменении конечной волны в электрокардиограмме и при клиническом обследовании в большинстве случаев не очевидны.

### СТИБИН

При обработке кислотой некоторых сплавов, содержащих сурьму, электролизе сплавов, а также при обработке некоторых сурьмяных сплавов паром или в случае контакта образующегося водорода с металлической сурьмой и растворимым соединением сурьмы выделяется бесцветный газ—стибин ( $\text{SbH}_3$ ). Он обладает многими свойствами, сходными со свойствами арсина. Однако он не обладает устойчивостью арсина и, вероятно, вследствие этого отравление стибином никогда не имело такого значения в промышленной гигиене, как отравление арсином. Стибин разлагается при более низкой температуре, чем арсин; он разлагается даже под действием таких веществ, как резина или стенки сосуда, в особенности если они слегка протравлены. При температуре, превышающей  $150^\circ$ , стибин разлагается быстро. Даже при низких температурах стибин окисляется воздухом или кислородом и, как можно было ожидать, легко разлагается под действием целого ряда веществ, как галоиды, сера и большинство окислителей. При охлаждении в жидком воздухе он затвердевает и плавится при  $-8,8^\circ$ , образуя бесцветную жидкость, кипящую при  $17^\circ$ .

Газ тяжел и имеет при  $15^\circ$  и 754 мм рт. ст. давление пара 4,36 (давление воздуха = 1). Этот газ имеет чрезвычайно неприятный запах, не поддающийся описанию, и очень ядовит.

Наиболее ранние эксперименты с чистым стибином относятся к 1904 г. Некоторые экспериментальные исследования, произведенные до этого, обесцениваются вследствие того, что для них применялись недостаточно чистые материалы, и поэтому животные подвергались действию атмосферного или чистого водорода или газов, содержавших арсин. Этими опытами доказана токсичность сурьмянистого водорода; оказалось, что для того чтобы убить белую мышь, необходимо было подвергнуть ее действию атмосферы, содержащей 100% арсина, в течение 3 час. 52 мин; между тем как в атмосфере, содержащей такое же количество стибина, смерть наступала через 1 час. 42 мин.

В более новых работах была вновь показана физиологическая реакция мелких животных на различные концентрации стибина; результаты этой работы находятся в удовлетворительном согласии с результатами опытов 1904 г. Стибин получается в процессе зарядки аккумуляторов, которые при перенапряжении выделяют этот газ. Выделение газа происходит вследствие взаимодействия образующегося водорода с металлической сурьмой, содержащейся в отрицательном электроде либо в виде компонента решетки, либо в результате электроотложения.

Проведенные опыты с различными газами в поисках противомаларийного средства [27] показали, что стибин обладает некоторым противомаларийным действием в отношении *P. gallinaceum* у цыплят. Вследствие токсичности стибина и трудности его дозировки применение газа сопровождалось большой смертностью; 29% цыплят погибли от действия газа. Средняя смертельная доза стибина для цыплят недельного возраста была определена в 25—30% в течение 1 часа.

Путем применения газообразного стибина, содержащего радиоактивную сурьму, оказалось возможным выяснить распределение стибина в крови и тканях цыплят и морских свинок [28]. Концентрация сурьмы в системе кровообращения давала плавную затухающую кривую, причем концентрация падала быстрее у морских свинок, чем у цыплят.

Оказалось, что красные кровяные тельца содержат сурьму в значительно большей концентрации, чем плазма. Измерение общего содержания сурьмы в организме животного показало, что выведение ее из организма происходит значительно быстрее у морских свинок, чем у цыплят.

Физиологическое действие стибина очень сходно с действием арсина; смерть наступает очень быстро при содержании в воздухе стибина, не превышающем 1%. При концентрации 0,01% смерть наступает через несколько часов. Стибин действует на центральную нервную систему и на кровь. При остром отравлении человека симптомами являются: головная боль, тошнота, слабость, замедленное дыхание, слабый и неправильный пульс. Газообразный стибин оказывает гемолитическое действие на кровь и вызывает явно выраженные морфологические изменения в красных кровяных тельцах, образуя, в частности, характерные шиповатые клетки. Хронического отравления стибин у человека обнаружено не было.

Чистый стибин, полученный в лабораторных условиях, безусловно очень ядовит. Однако в литературе не имеется описания ни одного точно установленного смертельного случая отравления стибин у человека. В случаях, подозрительных на отравление стибин, обычно возникает вопрос о возможности отравления арсином, сероводородом или фосфином.

Стибин был обнаружен в газе, образующемся в свинцовых аккумуляторах. Исследование показало, что концентрация стибина в атмосфере аккумуляторных помещений нескольких телефонных служб в период перезарядки аккумуляторов за одним исключением составляла менее 1%; отсюда был сделан вывод, что стибин не представляет опасности для здоровья человека. Иногда сообщалось о наличии в аккумуляторном газе следов арсина, происходящих, повидимому, от относительно малых количеств мышьяка, который может присутствовать в свинце в качестве примеси.

Сообщалось о возможном отравлении стибин в результате действия газов, образующихся при закалке горячего металлического слитка в воде [29], [30]. Соприкосновение воды с горячим слитком металлической сурьмы, содержащим алюминий, приводит к образованию водорода, который, реагируя с присутствующими сурьмой, мышьяком и серой, образует соответственно  $SbH_3$ ,  $AsH_3$  и  $H_2S$ . Трое служащих, подвергнувшихся действию этих газов в одном здании, почувствовали себя больными через несколько часов и жаловались на заметную слабость, головную боль, тошноту, сильные боли в желудке и в пояснице и на гематурию. Наиболее выдающимся лабораторным открытием было гемолитическое действие стибина на кровь. Выздоровление наступило после госпитализации и лечения внутривенным вливанием глюкозы, переливанием крови и применением сернистого железа.

В исследовании [31] рекомендуются те же предохранительные меры в отношении стибина, какие обычно рекомендуются на производстве и в отношении арсина; отмечается, что нагревание газа уменьшает опасность отравления, так как при температуре выше 100° стибин разлагается.

## ОТРАВЛЕНИЕ СУРЬМОЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЭМАЛИРОВАННОЙ ПОСУДЫ

Время от времени в литературе появлялись сведения о спонтанном отравлении населения пищей. В ряде случаев удавалось связать причину отравления с загрязнением пищи сурьмой в результате приготовления или хранения ее в сосудах, глазированных сурьмяной эмалью. Такого рода отравления участились в последнее время, вероятно, вследствие более широкого применения сурьмяных эмалей. Для получения белой непрозрачной эмали обычно добавляют какое-либо вещество в качестве глушителя; такое вещество не должно плавиться при температуре эмалировочной печи и должно оставаться диспергированным в стекловидном покрытии в виде тонко измельченных частиц. Для этой цели особенно пригодна окись олова, однако ввиду дороговизны и недостатка олова замечается все возрастающая тенденция заменять эту окись другими глушителями, в частности трехокисью сурьмы. Такие глазури в зависимости от содержания в них кремнезема довольно сильно поддаются действию различных пищевых продуктов при варке или при хранении; при этом растворяются заметные количества сурьмы. К сожалению, эмали с малым содержанием кремнезема, наиболее растворимые в кислых пищевых продуктах, стоят дешевле в производстве, чем эмали с большим содержанием кремнезема.

Сравнительно недавно было обращено внимание на опасность растворения содержащейся в посудной эмали сурьмы уксусом и прочими кислыми пищевыми продуктами. С другой стороны, в результате предпринятого исследования [32] приготовления пищи в эмалированной посуде четырьмя семьями в течение 6 месяцев не удалось обнаружить никакого вредного эффекта: ни в одной семье не было отмечено расстройств пищеварения. Отсюда было сделано заключение, что сурьма в эмали не обладает какими-либо вредными свойствами.

В других работах также утверждается, что при соответствующем фритировании сурьма не оказывает опасного действия при изготовлении пищи в эмалированной посуде, эмаль которой содержит сурьму.

В 1925 г. было определено количество растворенной сурьмы из глазури ряда образцов эмалированной посуды для варки пищи. Оказалось, что максимальное количество сурьмы составляет 0,01 г/л в 1%-ном растворе лимонной кислоты. Однако в ряде работ указывается, что из некоторых сортов посуды с сурьмяной эмалью в раствор переходит заметное количество сурьмы и рекомендуется заменить эмаль, содержащую сурьму, другой эмалью, не содержащей ядовитых веществ, поскольку посуда с содержащей сурьму эмалью отдает некоторое количество сурьмы при варке; но это утверждение подвергается сомнению, причем указывается, что пятивалентные соединения сурьмы не ядовиты.

В том же 1925 г. отмечена серьезная вспышка заболеваний в Ньюкасле на Тайне. В 70 случаях отравлений, из которых 56 потребовали госпитализации, удалось выяснить, что причиной заболеваний послужила сурьма эмалированных сосудов, в которых был изготовлен напиток. Было подсчитано, что каждый больной получил примерно двойную дозу сурьмы, вызывающую рвоту. Все заболевшие были служащими одного и того же предприятия и заболели от лимонада, изготовленного в эмалированном баке германского происхождения. Больные жаловались на следующие симптомы: жжение в желудке, колики, тошнота, рвота и коллапс. Период тяжелого состояния и степень остроты заболевания были прямо пропорциональны количеству выпитого напитка. Все больные выздоровели без заметных последствий. Анализ показал, что содержание в лимонаде металла составляло 0,01%.

В 1934 г. сообщалось еще о двух вспышках (в 1929 и 1932 г.) отравления сурьмой при приготовлении пищи в эмалированной посуде. В первом слу-

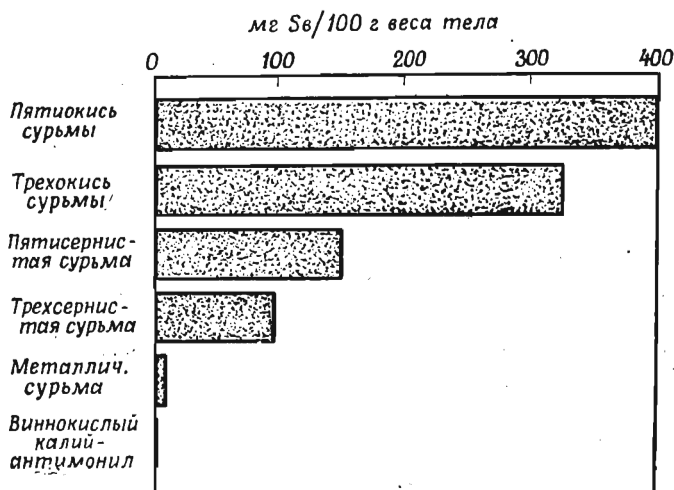
чае отмечено 30 заболеваний, во втором—63. Во втором случае у многих больных был тяжелый коллапс. В связи с расследованием этих случаев выяснилось, что лимонная кислота растворяла только 10% всей сурьмы, содержащейся в эмалированной поверхности соприкосновения твердой сурьмяной эмали с кислотой, хранившейся в посуде некоторое время. Были разработаны спецификации на эмалированную посуду с учетом растворимости глазурей [33].

Известны и другие случаи отравления пищей, содержащей сурьму, хотя в них нет прямых указаний на эмальсодержащую сурьму как на причину отравления.

Необходимо обратить внимание на эту форму отравления, поскольку она подчеркивает тот факт, что растворимые соединения сурьмы бесспорно весьма ядовиты.

### ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ТОКСИЧНОСТЬ СУРЬМЫ И РАЗЛИЧНЫХ ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Трудно оценить относительную токсичность различных соединений сурьмы только на основе поглощения небольших их количеств в течение продолжительного времени или в результате действия распыленных соединений. Внутривентриальное введение соединений сурьмы оказывает сильное действие через относительно короткий промежуток времени. Лишь



Фиг. 2. Относительная токсичность сурьмы и ее соединений, введенных внутривентриально.

сравнение смертности позволяет делать какую-либо оценку токсичности различных соединений. Такой метод был принят в работе [34] для определения минимальной смертельной дозы при внутривентриальном введении металлической сурьмы и пяти соединений сурьмы, наиболее часто встречающихся в промышленной практике. Для испытания были взяты 149 белых крыс. Сурьма и ее соединения тщательно измельчались (сито 325 меш) и использовались в виде суспензии в кукурузном масле. На фиг. 2 указано количество сурьмы (в мг) на 100 г веса тела, вызывавшее в каждом случае смерть 50% животных (табл. 5).

Судя по результатам этих опытов, окислы сурьмы менее токсичны, чем ее сернистые соединения. Оказалось, что при внутривентриальном введении металлическая сурьма наиболее токсична из всех неорганических содержащих сурьму веществ. Это имеет большое значение для промышленной гигиены, если учесть тот хорошо известный факт, что металлическая

сурьма, проходя через желудочно-кишечный тракт, растворяется в количествах, достаточных, чтобы вызвать тошноту, рвоту и понос. В ряде производств рабочие подвергаются действию металлической сурьмяной пыли. Таковы условия работы в металлургическом производстве при размалывании и распылении металлической сурьмы, при производстве сплавов в полиграфическом производстве. Относительная редкость отравлений сурьмой в производственных условиях, вероятно, объясняется сравнительно быстрым выведением сурьмы из тела и тем, что токсичность сурьмы не обладает кумулятивным свойством.

Таблица 5

МИНИМАЛЬНАЯ СМЕРТЕЛЬНАЯ ДОЗА СОЕДИНЕНИЙ СУРЬМЫ, ВВЕДЕННАЯ  
ВНУТРИБРЮШИННО С КУКУРУЗНЫМ МАСЛОМ [34]

Вещество	MLD <sub>50</sub> Sb мг на 100 г веса тела крысы	Вещество	MLD <sub>50</sub> Sb мг на 100 г веса тела крысы
Виннокислый калий-антимонил	1,1	Пятисернистая сурьма . . .	150,0
Металлическая сурьма . . . .	10,0	Трехокись сурьмы . . . . .	325,0
Трехсернистая сурьма . . . .	100,0	Пятиокись сурьмы . . . . .	400,0

Соединения трехвалентной сурьмы, повидимому, более ядовиты, чем соединения пятивалентной сурьмы. Так, трехокись сурьмы оказалась несколько более ядовитой, чем пятиокись, а трехсернистая сурьма более ядовитой, чем пятисернистая. Найденное различие невелико, но оно подтверждается имеющимися экспериментальными данными. Считать определяющим фактором одну только растворимость, повидимому, нельзя, хотя в случае сернистых соединений обнаружено, что трехсернистая сурьма растворяется в желудочном соке в большем количестве, чем пятисернистая.

Представляет интерес летальное действие металлической сурьмы при внутрибрюшинном введении ее, поскольку в отсутствие кислорода она вообще нерастворима (табл. 3). По этим данным при внутрибрюшинном введении металлическая сурьма более ядовита, чем металлический свинец. Животные, которым внутрибрюшинно вводился металлический свинец или его неорганические соединения, часто жили до 7 месяцев [5]; действие же сурьмы было значительно более быстрым [34].

В работе [34] утверждается, что «сравнительное экспериментальное исследование токсикологии соединений сурьмы и аналогичных соединений свинца не обнаружило явного сходства в действии обоих элементов. Вообще соединения сурьмы более токсичны, чем аналогичные соединения свинца. Однако в противоположность свинцу сурьма быстро выводится из организма, не вызывая серьезных изменений в крови или страданий от ее накопления».

Это различие заставляет считать желательным несколько пониженную, по сравнению со свинцом, минимально допустимую концентрацию сурьмяной пыли или дыма в производственных условиях.

#### ДЕЙСТВИЕ СУРЬМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ И ЕЕ ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ОПАСНОСТЬ

Хотя токсичность некоторых соединений сурьмы хорошо известна и время от времени в печати появляются предостерегающие указания на опасность сурьмы в производственных условиях, фактически зарегистрированные случаи отравления сурьмой редки. Однако не подлежит сомнению, что во многих случаях рабочие подвергаются сильному воздействию сое-

динений сурьмы. Так, отмечен случай, когда рабочие, имеющие дело с сульфидом, подвергаются действию таких высоких концентраций пыли сульфида, что их одежда и кожа покрыты этой пылью. Тем не менее ни воспаления кожи, ни других признаков отравления сурьмой не наблюдается.

На одном заводе, где 25—50 рабочих в течение 12 лет переработали около 8 млн. кг сульфида сурьмы, не наблюдалось ни одного случая отравления сурьмой. Более того, не было случаев отравления и на 6 других заводах, производящих сернистую сурьму, и на резиновых предприятиях, применяющих этот продукт.

В работе [35], дающей обзор заболеваний, связанных с ингредиентами резины, указывает на следующие симптомы как на результат действия сурьмы: воспаление кожи, вызывающее экзему или дерматит, воспаление слизистых оболочек, вызывающее слизистые выделения из носа, небольшое изъязвление вокруг рта, желудочно-кишечные симптомы, потеря аппетита, расстройство желудка, судороги и понос.

Сомнительно, чтобы поглощение сурьмы вызывало какое-нибудь поражение центральной нервной системы. Указывается на необходимость соблюдать осторожность при работе с распыленным веществом и на необходимость для рабочих соблюдать чистоту.

В работе [31] указывается на опасность сернистых соединений сурьмы, и особенно искусственной трехсернистой сурьмы, в пожарном отношении. Пятисернистая сурьма более опасна в этом отношении, чем естественная трехсернистая.

При производстве трехокси сурьмы рабочие конденсационных и пылеулавливающих устройств, занятые загрузкой окиси в мешки или очисткой камер, так же как и рабочие, занятые упаковкой окиси, подвергаются действию весьма высоких концентраций пыли и паров окиси. В связи с этим часто указывалось на возможную опасность этого вещества для здоровья.

Широкое исследование завода в 1933 г., производящего трехокись сурьмы, показало, что некоторые рабочие подвергаются действию очень высоких ее концентраций. Подчеркивается, что выплавка сурьмяных руд никогда не считалась опасным занятием и что единственная болезнь, от которой страдают плавильщики (и то лишь sporadически),—это воспаление кожи. Повидимому, воспаление происходит в случаях, когда пыль оседает на влажную от испарины кожу. Указывается, что окись сурьмы лишь слабый раздражитель и вообще не может рассматриваться как яд. Результаты этого исследования приведены в табл. 6.

Таблица 6

ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ОБСЛЕДОВАНИЕ РАБОЧИХ НА ПРОИЗВОДСТВЕ ТРЕХОКИСИ СУРЬМЫ

Субъект	Возраст	Общая продолжительность работы на производстве сурьмы, лет	Работа на производстве трехокси сурьмы, лет	Кровяное давление	Выведение сурьмы с калом, мг/день	Выведение сурьмы через защитный респиратор, мг/день
I	61	38	13	162/84	10,3	—
II	48	30	13	138/70	97,8	5,1—35,7
III	63	41	3	132/78	59,9	12,7—35,2
IV	43	18	13	122/78	11,9	—
V	47	28	13	144/90	70,3	8,3—10,8
VI	46	20	2	122/80	31,6	—

При переработке сурьмяных руд на металлургических предприятиях рабочие неизбежно подвергаются действию пыли трехсернистой сурьмы



(стибнит), сурьмяной пыли, окиси сурьмы, а также паров сурьмы и ее окиси. Это происходит вблизи печей, вследствие выбросов газов из них и при загрузках печей, которые производятся довольно часто, особенно на мелких установках. При разливке горячего металла в большом количестве выделяются дым сурьмы и ее окислов. При размоле металла также неизбежно образование пыли.

Однако по вопросу о возможности отравления рабочих сурьмой высказывались некоторые сомнения [36]. Поскольку в большинстве производственных процессов сурьма связана с мышьяком или свинцом, трудно исключить возможность отравления этими веществами как причину заболевания. Действительно по своему действию на кожу и слизистые оболочки, вызывающему экзему, дерматит и раздражение верхних дыхательных путей сурьма напоминает мышьяк. Сурьма действует также подобно свинцу, вызывая металлический вкус и колики, но причиняет понос, а не запор, боли во рту и боли в горле.

Имеются сообщения о заболеваниях наборщиков, вызванных наличием сурьмы в типографских сплавах [37]. Хроническое отравление наборщиков характеризуется целым рядом симптомов: экзема, раздражительность, усталость, невралгические боли в руках и ногах, потеря аппетита, расстройства желудочно-кишечного тракта. Клиническая картина крови отличается от таковой при отравлении свинцом и характеризуется лейкопенией и пониженным давлением крови. В одной из работ, посвященных этому вопросу, говорится, что от 15 до 20% наборщиков страдает этим заболеванием. Там же указывается, что причиной, вызывающей такие симптомы, не может быть отравление свинцом.

Из 15 рабочих на заводах, выплавляющих сурьму во Франции, у 7 обнаружена резко выраженная сыпь; у 7 других рабочих наличие сыпи упоминается в истории болезни. Отмечено появление прыщей на шее, плечах и на ногах. Кроме того, отмечены конъюнктивит, анемия и трахеит. Хотя содержание мышьяка в руде никогда не превышало 10 мг/кг, однако высказывалось мнение [36], что химический анализ дымов печи, вероятно, показал бы высокую концентрацию.

В работе [38] имеются указания на боль в затылке, головокружение, стеснение в груди, боль в мышцах и эозинофилию как на характерные признаки хронического отравления сурьмой промышленных рабочих. В работе [39] найдено, что из 6 субъектов, подвергавшихся действию сурьмы в рудниках и плавильных заводах в течение не менее 20 лет, у 5 электрокардиограммы оказались нормальными.

Имеются сведения о конъюнктивите, вызванном парами окиси сурьмы и дымами треххлористой сурьмы и о раздражении во рту и в горле.

Случаи профессионального дерматита, вызванного металлической сурьмой, редки. Авторы не обнаружили дерматита у рабочих завода, выпускающего соединения сурьмы; они наблюдали изъязвление носовой перегородки, вызванное треххлористой сурьмой. В текстильном производстве сильное действие на рабочих оказывают растворы солей сурьмы, применяемых в качестве протравы при крашении тканей, и отмечается значительное число случаев профессионального заболевания кожи.

#### МЕРЫ ПРЕДОХРАНЕНИЯ ПРОТИВ ОТРАВЛЕНИЯ СУРЬМОЙ НА ПРОИЗВОДСТВЕ

Меры предохранения против отравления сурьмой аналогичны мерам, применяемым против отравления свинцом [40]. Все соединения, употребляемые в распыленном состоянии, требуют очень осторожного обращения. Руки рабочих необходимо защищать до плеч, а при воздействии значительных количеств распыленного вещества необходимо пользоваться респиратором. Если приходится иметь дело с большими количествами таких соеди-

нений, как окислы и сульфиды, то рабочие должны работать только 2 или 3 дня в неделю, а затем отдыхать. Это предотвратит накопление и поможет удалению ядовитых веществ из организма.

Если применяются растворимые соединения, то все поверхности тела, подвергающиеся действию этих соединений, должны быть тщательно защищены: руки—резиновыми перчатками, прочие части тела—непроницаемой одеждой или защитной мазью, которая должна наноситься до работы и смываться в конце рабочего дня.

Следует защищать от пыли завтраки рабочих. Рабочие должны носить комбинезоны, которые следует часто стирать. Необходимо проводить частое обследование рабочих и при обнаружении каких-либо слабых симптомов удалять с работы и давать указания о мерах лечения. В работе [41] указываются способы лечения при отравлении.

### ВЫВОДЫ

Действие сурьмы на здоровье рабочих на производстве определяется растворимостью и скоростью выведения сурьмы из организма. Пыль металлической сурьмы, повидимому, значительно токсичнее, чем пыль других нерастворимых соединений сурьмы, имеющих промышленное значение. Экспериментальные исследования показали, что пыль трехокиси сурьмы более ядовита, чем та же трехокись, принятая внутрь. Эксперименты с внутрибрюшинным вливанием позволили установить относительную токсичность применяемых в промышленности соединений. Убывающий порядок токсичности таков: металлическая сурьма, трехсернистая сурьма, пятисернистая сурьма, трехокись сурьмы, пятиокись сурьмы. Вообще соединения трехвалентной сурьмы более ядовиты, чем соединения пентавалентной сурьмы: трехсернистая сурьма токсичнее пятисернистой, трехвалентная окись токсичнее пентавалентной. Эксперименты по вдыханию распыленной трехокиси сурьмы показали, что длительное непрерывное вдыхание этой пыли действует определенно вредно.

В связи с возможностью действия в производственных условиях различных распыленных веществ, интересно отметить, что тонко распыленная сурьма может оставаться во взвешенном состоянии в воздухе дольше, чем можно было бы ожидать для такого тяжелого металла.

Хотя зарегистрировано мало случаев отравления сурьмой в производственных условиях, известно, что некоторые соединения сурьмы исключительно ядовиты, и возможность отравления сурьмой на производстве должна привлечь к себе больше внимания, чем это уделялось до сих пор.

Поскольку известно, что токсическое действие сурьмы выражено более, чем действие некоторых других ядовитых металлов и их соединений, следует рассмотреть все имеющиеся данные о сурьме, уделяя наибольшее внимание пыли и парам сурьмы в производственных условиях [42].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Gmelins, Handbuch der anorganischen Chemie, Berlin, 1942, p. 59.
2. Zak J., *Biedermanns Zentralbl.*, Abt. B., 14, 301 (1942).
3. Sollmann T., *Manual of pharmacology*, Philadelphia, 1942, p. 1061.
4. Hodgman C., *Handbook of chemistry and physics*, Cleveland, 1941.
5. Fairhall L., Sayers R., Miller J., *U. S. Pub. Health Bull.*, 253 (1940).
6. Plummer C., *U. S. Dept. Agr. Cir.*, 697 (1944).
7. Chen G., Geiling E., MacHatten R., *J. Infect. Dis.*, 76, 144 (1945); 76, 152 (1945).
8. Goodwin L., *J. Pharmacol. and Exper. Therap.*, 81, 224 (1944).
9. National Research Council: «Summary of recent literature on anthiomaline». Washington, Office of Med. Information, 1943.

10. Brown H., *J. Am. Med. Assoc.*, 125, 952 (1944).
11. Culbertson J., Rose H., Oliver-Gonzales J., *Am. J. Trop. Med.*, 25, 271, 403 (1945).
12. Rogers L., Megaw J., *Tropical Medicine*, Baltimore, 1944, p. 358.
13. Munter E., Packchanian A., *Am. J. Trop. Med.*, 25, 507 (1945).
14. Smorodinzev J., Iliin Fr., *Biochem. Ztschr.*, 185, 328 (1927).
15. Ulloa R., *Kitasato Arch. Exper. Med.*, 13, 70 (1936).
16. Pribyl E., *J. Biol. Chem.*, 74, 775 (1944).
17. Harris P., *J. Pharmacol. and Exper. Therap.*, 82, 254 (1944).
18. Sandground J., *Proc. Soc. Exper. Biol. and Med.*, 52, 188 (1943).
19. Lawton A., Brady F., Ness A., Haskins W., *Am. J. Trop. Med.*, 25, 263 (1945).
20. Goodwin L., Page J., *Biochem. J.*, 37, 198, 482 (1943).
21. Brady F., Lawton A., Cowie D., Andrews H., Ness A., Ogden G., *Am. J. Trop. Med.*, 25, 103 (1945).
22. Cowie D., Lawton A., Ness A., Brady F., Ogden G., *J. Wash. Acad. Sci.*, 35, 192 (1945).
23. Smith R., Cowie D., Hill C., U. S. Nav. Med. Research Inst., Research Project X-420, No 1, 1945.
24. Bhattacharjee J., *Trop. Diseases Bull.*, 37, 774 (1940).
25. Gawston F., *J. Trop. Med.*, 45, 83 (1942).
26. Mainzer F., Krause M., *Tr. Roy. Soc. Trop. Med. and Hyg.*, 33, 405 (1940).
27. Steele J., Gerrard E., Mathieson D., U. S. Nav. Med. Research Inst., Research Project X-150, 1944.
28. Smith R., Steele J., Eakin R., Cowie D., U. S. Nav. Med. Research Inst., Research Project X-420, No 2, 1946.
29. Dernehl C., Stead F., Nau C., *Indust. Med.*, 13, 361 (1944).
30. Nau C., Anderson W., Cone R., *Indust. Med.*, 13, 308 (1944).
31. Barillet F., *Antimoine Industrie Chimique*, 29, 76 (1942).
32. Wohlgemuth, Rewald B., *Sprechsaal.*, 57, 160 (1924).
33. Coste J., Garratt D., *Analyst*, 60, 215 (1935).
34. Bradley W., Fredrick W., *Indust. Med., Indust. Hyg. Sec.*, 2, 15 (1941).
35. Shirley J., *Rubber Age*, 22, 71 (1927).
36. Anonymous, *Lancet*, 237, 941 (1939).
37. Habock J., *Das Antimon*, Berlin, 1936.
38. Gocher T., *Northwest Med.*, 44, 92 (1945).
39. Dernehl C., Nau C., Sweets H., *J. Indust. Hyg. and Toxicol.*, 27, 256 (1945).
40. McCord C., Prendergast J., *M. Clin. North America*, July 1942.
41. Davis P. A., *Rubber Age*, 27, 367 (1938).
42. См. также библиограф. *U. S. Health Repts., Suppl.*, 195, 1-41 (1947).

## СОДЕРЖАНИЕ

От издательства . . . . .	3
Пионтелли Р., Тремолада Дж. Исследование процесса электролиза сурьмы . . . . .	5
Шлейн Д., Пратер Дж., Рэвиц С. Электролитическое рафинирование сурьмы . . . . .	34
Раздельная переработка сурьмяной и золотой руд на фабрике предприятия Консолидейтед Марчисон . . . . .	50
Хатл Дж. Завод по производству сурьмы из комплексных руд . . . . .	54
Фэйрхол Л., Хизлоп С. Токсикология сурьмы . . . . .	64

Сборник  
СУРЬМА

Редактор В. Е. СЫСОЕВ

Технический редактор Н. А. Иовлева      Корректор Т. А. Паладина

---

Сдано в производство 15/III 1954 г. Подписано к печати 29/IV 1954 г. Т-02863.  
Бумага 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>=2,8 бум. л. Печ. л. 7,5. Уч.-изд. л. 7,5 Изд. № 15/2271

Цена 5 р. 25 к. Заказ № 193  
Москва, Ново-Алексеевская, 52

---

16-я типография Союзполиграфпрома Главиздата Министерства культуры СССР.  
Москва, Трехпрудный пер., 9