

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.05

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2000 г. Ф. А. Чмиленко, Т. М. Деркач, А. В. Смитюк

*Днепропетровский государственный университет
320625 Украина, Днепропетровск, пер. Научный, 13*

Поступила в редакцию 16.04.99 г., после доработки 24.06.99 г.

Установлена возможность разложения сульфидных медно-никелевых руд путем обработки низко-температурной плазмой пониженного давления для атомно-абсорбционного определения платины, палладия и серебра. При этом существенно сокращается время вскрытия образцов, расход реактивов и трудозатраты.

Проблема перевода сложных по составу образцов в форму, удобную для анализа (разложение, растворение, фазопреобразование в целом) [1], остается актуальной. Разработка схем анализа в потоке наряду с интенсификацией отдельных стадий связана с необходимостью оптимизации химических операций и времени подготовки пробы к измерению аналитического сигнала.

Особые трудности возникают при анализе геологических проб, неоднородных по составу и с ограниченной массой. Обычно предпочитают разложение кислотное, при котором можно получить растворы с невысокой концентрацией солей и кислот, правда, при длительном (до 24 ч) многократном выпаривании на песчаной или водяной бане [2].

Цель данной работы - сокращение времени вскрытия образцов сульфидных медно-никелевых руд, содержащих платиновые металлы и серебро.

В литературе [3] описан способ разложения платиносодержащих руд, заключающийся в высокотемпературном хлорировании образцов в плазме, образуемой сверхвысокочастотным (СВЧ) электромагнитным полем в газовом потоке, содержащем смесь инертного газа и хлора. При этом происходит выделение платины и иридия в виде летучих хлоридов (или других соединений с хлором) и перенос их в ловушку с раствором хлористоводородной кислоты с частичной конденсацией на стенках кварцевой трубки. Ранее была показана возможность применения плазмохимической обработки при атомно-абсорбционном анализе (ААА) технологических растворов после цианистого выщелачивания руд [4]. Однако для непосредственной обработки образца с целью разложения или выделения микроэлементов низкотемпературная неравновесная плазма пониженного

давления (ННППД) ранее не применялась. Нами предпринята попытка интенсифицировать стадию подготовки образцов к ААА воздействием ННППД на измельченные геологические пробы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выбора рациональной схемы разложения использовали образцы, обогащенных сульфидных медно-никелевых руд с различным содержанием благородных металлов (БМ), с целью проверки возможности использования единой схемы разложения. Содержание БМ и других элементов (Fe, Cu и Ni) предварительно устанавливали независимыми методами в разных лабораториях, а также пламенным и электротермическим АА-методами после разложения проб с использованием плавиковой, соляной и азотной кислот [5].

Исследуемые образцы измельчали, просеивали (размер частиц менее 0.25 мм), подсушивали и отбирали навески. Затем пробы отжигали при $T = 700^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч для удаления серы и некоторых сопутствующих элементов, помещали во внутренний стакан-вкладыш специального реактора и проводили их разложение по схемам 2-7 (табл. 1). Разложение проб по каждой схеме и измерение аналитического сигнала (в растворе) повторяли 3 раза. Средний результат измерений использовали для оценки степени извлечения элемента в раствор. Обработку плазмой производили в специальном реакторе (рис. 1), разработанном на базе лабораторной установки. При этом один электрод специальной конструкции помещали в жидкость, а другой - из Нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т - располагали над поверхностью на расстоянии 5-7 мм, Режим разложения: $I = 50 \text{ мА}$, $P = 1.5 \times 10^4 \text{ Па}$. После его

Таблица 1. Схемы разложения геологических образцов

Номер схемы	$m_{\text{нав}}$, г	$V_{\text{добавл. реактивов}}$, мл	$C_{\text{смеси HCl и HNO}_3}$	Время обработки плазмой, мин			Время кипячения, МИН			$V_{\text{добавл. HCl разб 1:1}}$, мл	Примечания
				до кипячения	между двумя кипячениями	после кипячения	до обработки плазмой	после обработки плазмой	общее		
1	2.5	10	Конц.						60	5x2	Пробу после кипячения в смеси кислот трижды выпаривают до влажных солей, два раза с добавлением НО, фильтруют и доводят 1 М HCl до $V = 50$ мл
2	2.5	10	Разб. 1 : 3	10	-	-	-	50	50	-	Пробу упаривают до влажных солей, фильтруют, доводят 1 М HCl до $V = 50$ мл
3	2.5	10	Разб. 1 : 3	-	10	-	25	25	50	-	Пробу упаривают до влажных солей, фильтруют, доводят 1 М HCl до $V = 50$ мл
4	2.5	10	Разб. 1:3	-	-	10	50	-	50	-	Пробу упаривают до влажных солей, фильтруют, доводят 1 М HCl до $V = 50$ мл
5	2.5	10	Разб. 1:3	5	-	-	-	50	50	-	Пробу упаривают до влажных солей, фильтруют, доводят 1 М HCl до $V = 50$ мл
6	2.5	10	Разб. 1:3	15	-	-	-	50	50	-	Пробу упаривают до влажных солей, фильтруют, доводят 1 М HCl до $V = 50$ мл
7	2.5	3	Разб. 1:3	10						5	Разб. 1 : 1 HCl добавляют сразу после обработки плазмой, раствор упаривают до влажных солей и далее аналогично схемам 1-6

окончания нерастворимый остаток отделяли фильтрованием (фильтр "синяя лента") и объем раствора доводили до 50 мл.

Растворы анализировали АА-методом (спектрофотометр "Сатурн ЗП-1" с атомизатором "Графит-2"). Условия измерения аналитического сигнала приведены в табл. 2. В качестве источников излучения использовали лампы с полым катодом ЛТ-2, ЛСП-1 и "Narva".

Результаты определений Pt и Pd в пламенном и в непламенном вариантах в исследуемых образцах пород сопоставляли. Установлено, что атомизация в пламени предпочтительнее для измерения аналитического сигнала этих элементов, поскольку воспроизводимость результатов лучше в этом случае и влияние "третьих компонентов" проявляется меньше. Все измерения проводили в интервале концентраций, соответствующих линейной зависимости абсорбционного сигнала от содержания элемента в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Критерием оценки эффективности схем разложения служили данные извлечения элемента в раствор и воспроизводимости результатов анализа. Степень извлечения элемента в раствор оценивали путем сравнения результатов определения содержания элемента в растворе после разложения пробы C_i

с известным содержанием в исследуемых образцах C_0 . Близость C_i/C_0 к 1.0 определяла полноту перевода элемента в раствор. Результаты определений, переведенные в относительные единицы, представлены в виде диаграмм степени извлечения элементов

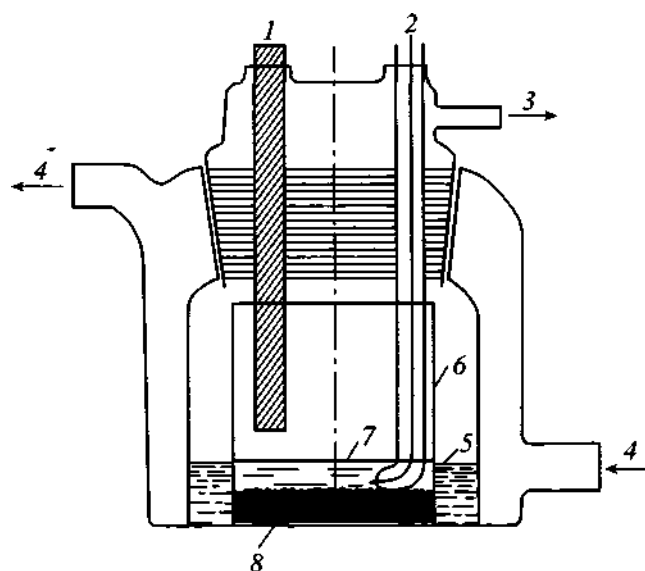


Рис. 1. Схема реактора.

1 - катод, 2 - анод, 3 - откатка газовой фазы, 4 - водяное охлаждение, 5 - дистиллированная вода, 6 - стаканчик-вкладыш, 7 - смесь кислот, 8 - проба.

Таблица 2. Условия атомно-абсорбционного определения элементов

Элемент	Аналитическая линия, нм	Щель монохроматора, мм	Тип пламени	C _з , мкг/мл
Pt	265.9	0.1	Окислительное, воздух-ацетилен	2.00
Pd	247.6	0.10	»	0.30
Ag	328.1	0.10	»	0.01
Cu	324.7	0.10	»	0.05
Ni	232.0	0.15	Восстановительное, воздух-ацетилен	0.15
Fe	248.3	0.10	»	0.10

в раствор для различных схем разложения (рис. 2 и 3). Данные диаграмм получены для случая положительной полярности раствора. Извлечение при таком подключении электродов происходило более полно, так как в этих условиях окислительные процессы протекают интенсивнее. Анализ полученных данных при сравнении различных схем разложения позволил сделать вывод о том, что наиболее эффективно вскрытие проб по схеме 7 (табл. 1), которая позволила существенно сократить количество стадий методики.

На рис. 4 приведены данные для степени поэтапного извлечения палладия и серебра по схеме 1 (столбцы 1-3 диаграммы) и схеме 7 (столбец 4). Обработка плазмой в течение 10 мин смеси пробы с 3 мл разбавленной 1 : 3 “царской водкой” и последующее выпаривание раствора с 5 мл 1 : 1 разбавленной хлористоводородной кислоты (не более 40 мин) приводит к лучшему результату, чем полученный после разложения пробы в концентрированных кислотах с трехкратным ее выпариванием.

По схеме 7 было проведено разложение нескольких проб с известным различным исходным содержанием платины, палладия и серебра и АА определением концентрации элементов в исходном материале проб и в растворах. Степень отклонения экспериментальных точек от линии регрессии, проходящей через начало координат под углом 45° к оси абсцисс, при сравнении полученных результатов с известными (рис. 5) определяла величину погрешности результатов анализа полученных растворов. Для Pt, Pd и Ag все точки находились вдоль линии регрессии и не выходили за пределы доверительного интервала. При определении платины экспериментальные точки были выше линии регрессии. Объяснить этот факт загрязнением растворов при обработке нельзя, так как холостой раствор, проведенный через все этапы разложения, не содержал платины. Причиной завышенных результатов могло быть наличие систематической погрешности в учете фона из-за сопутствующих элементов, так как в пробах после плазмохимической обработки меняется соотношение между платиновыми металлами и Fe, Cu, Ni. Эти элементы не удавалось извлечь более 50-70%.

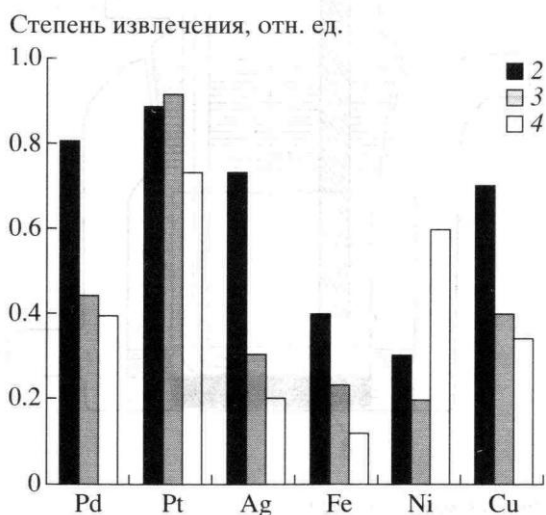


Рис. 3. Степень извлечения элементов в раствор для пробы по схемам разложения 2, 3, 4

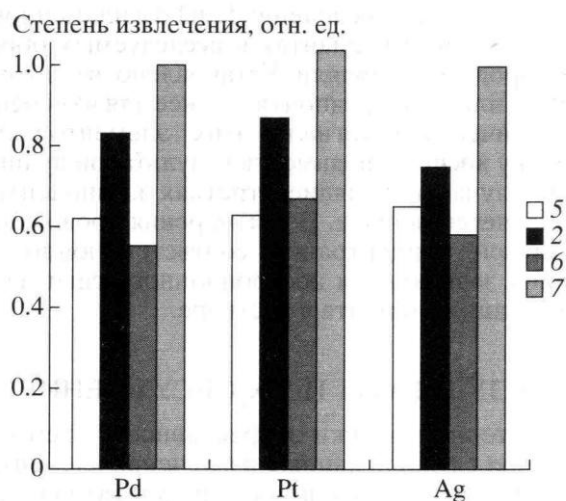


Рис. 3. Степень извлечения элементов в раствор для пробы по схемам разложения 2, 5, 6, 7.

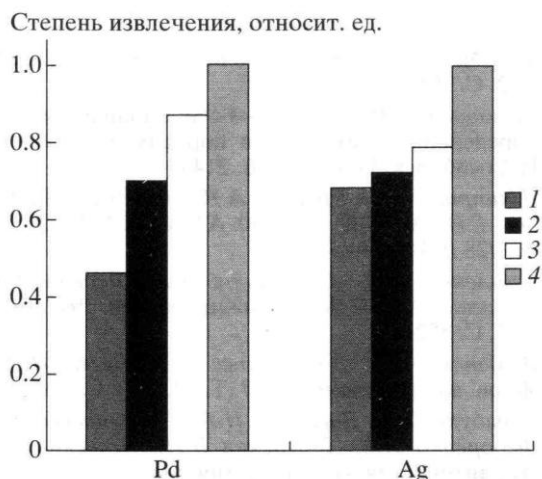


Рис. 4. Степень извлечения Pd и Ag при постадийном кислотном разложении (7-3) и при обработке плазмой (4).

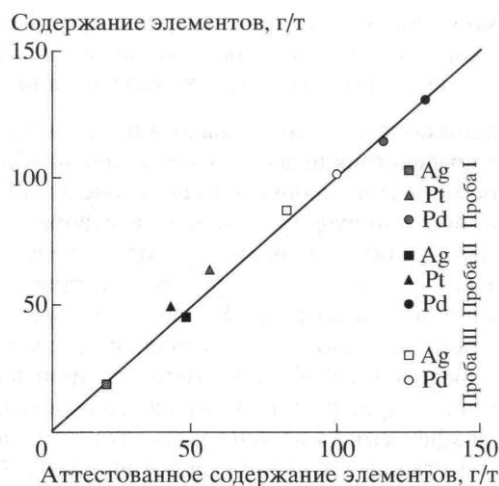


Рис. 5. Отклонение от линии регрессии результатов АА-анализа образцов трех геологических проб с известным содержанием Ag, Pt и Pd

Очевидно, использование малых количеств реактивов, содержащих хлорид-ионы, оказывается недостаточным для полного извлечения Fe, Cu и Ni так как их содержание в пробах очень велико. Для сравнения в табл. 3 приведено содержание различных элементов в одной пробе после плазмохимической пробоподготовки и полного разложения руд.

Неполное извлечение Fe, Cu и Ni не должно являться препятствием к применению методики, так как полное растворение проб не всегда обязательно при оценке содержания благородных металлов для контроля процессов обогащения руд и в геологоразведке. Кроме того, такое селективное уменьшение содержания солей благоприятно сказывается на результатах АА-определения платиновых элементов, так как уменьшается степень влияния состава раствора на процессы атомизации и формирования аналитического сигнала [6]. Воспроизводительная, относительное стандартное отклонение не превышало 0.05.

Положительный эффект плазменного воздействия позволил сократить время и количество операций при разложении образцов, а также уменьшить расход

реактивов. Вероятно, интенсификация достигается за счет активации процессов в растворе под действием плазмы. Ионы, инжектированные из плазмы в раствор, могут рекомбинировать с образованием химически активных частиц. На границе раздела фаз возникает имеющий кинетическую природу скачок потенциала. Толщина слоя объемного заряда такова, что движение ионов в нем происходит почти без соударений. Эффект действия таких энергичных ионов на раствор имеет многие черты радиационно-химических процессов и приводит к образованию сольватированных электронов, радикалов OH^\bullet и H^\bullet и затем H_2O_2 [7]. Образование в исследуемой системе пероксида водорода подтверждено спектрофотометрически по образованию в кислой среде комплексного соединения $[\text{Ti} \cdot \text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ [8] при обработке холостого раствора смеси кислот. После разложения проб пероксид в растворах не определяли из-за присутствия в них ионов металлов, обладающих собственной окраской. Плазма также сама является источником химически активных частиц. Возможно повышение реакционной способности хлора при взаимодействии с плазмой, а также частичное

Таблица 3. Содержание элементов в пробе при различном способе разложения

Способ разложения	Содержание элементов, г/г					
	Pt	Pt	Ag	Fe	Ni	Cu
				x10 ⁴		
Плазмохимический Разложение в HF	115.3	64.0	18.5	11.0	1.6	3.7
	116.1	55.8	19.1	26.7	2.9	5.3

разрушение кристаллической решетки входящих в состав образца минералов при плазмохимическом воздействии.

Таким образом, использование плазмохимического воздействия позволяет упростить наиболее трудоемкий этап анализа - разложение исследуемой пробы и получение рабочего раствора, обеспечивает количественный перевод исследуемых элементов (Pt, Pd и Ag); при этом металлы, составляющие основу руды (Fe, Cu и Ni), переходят в раствор частично, что облегчает последующее АА-определение Pt, Pd и Ag. Высокая производительность и сравнительно низкая стоимость позволяет эффективно использовать этот метод анализа на стадии поисковых геологических работ. По сравнению с известными методами кислотного разложения разработанный метод характеризуется меньшими трудозатратами и сокращает расход реактивов в 5-9 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин Н.М. Журн. аналит. химии. 1996. Т.51. № 2. С. 208.
2. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. Новосибирск: Наука, 1986. 214 с.
3. Дмитриев С.Н., Краснов А.В., Лебедев В.Я., Флеров Г.Н. А.с. SU 1816990 А1. СССР. МКИ G0 № 1/28//Б. и. № 19. 1993.
4. Чмиленко Ф.А., Пивоваров А.А., Деркач Т.М., Куксенко А.Н. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 4. С. 352.
5. Шабанов А.П., Джафарова Э.З., Бегер И.Р. // Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 4. С. 660.
6. Гинзбург С.П., Едерская П.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский И.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 616 с.
7. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // Докл. РАН СССР. 1997. Т. 357. № 6. С. 782.
8. Марченко Э. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.

Intensification of the Decomposition of Copper-Nickel Sulfide Ores Using Low-Temperature Plasma

F. A. Chmilenko, T.M. Derkach, and A. V. Smityuk

Dnepropetrovsk State University, Nauchnyi per. 1S, Dnepropetrovsk, 320625 Ukraine

It was found that copper-nickel sulfide ores can be decomposed by treating with low-temperature low-density plasma with subsequent determination by atomic absorption spectrometry. This shortens the time of sample decomposition and reduces the reagent consumption and labor content.