

УДК 543.054

Применение низкотемпературных плавов и автоклавных процессов для разложения руд и концентратов благородных металлов

А. В. СИРОТИНА¹, Е. А. СЕЛИНА¹, О. В. БЕЛОУСОВ², С. Н. КАЛЯКИН², Л. И. ДОРОХОВА²¹Сибирский федеральный университет,
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)E-mail: ov_bel@icct.ru²Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

Аннотация

Рассмотрены особенности вскрытия упорных материалов в открытых и закрытых системах. Показана возможность повышения эффективности разложения трудноскрываемых руд и концентратов благородных металлов в открытых системах с применением низкотемпературных щелочных плавов и кислотного окислительного вскрытия в закрытых системах – в автоклавах с использованием СВЧ-излучения.

Ключевые слова: пробоподготовка, щелочные плавы, автоклавы, СВЧ-излучение

ВВЕДЕНИЕ

Красноярский край занимает одно из ведущих мест в мире по запасам, добыче и переработке руд и концентратов благородных металлов. Первостепенной задачей металлургической отрасли является получение высококачественного продукта, удовлетворяющего мировым стандартам. Аналитический контроль состава руд и концентратов представляет собой важный и ответственный этап металлургического цикла. Он включает предварительную химическую подготовку – вскрытие образца, т. е. разложение проб, обеспечивающее наиболее полный перевод определяемых компонентов в раствор, пригодный для последующего инструментального анализа. Растворение проб анализируемого материала основано на разрушении его структуры в результате реакций взаимодействия входящих в него компонентов с введенными реагентами. Выбор метода разложения образцов зависит как от химико-аналитических свойств материала и применяемых реагентов, так и от последующего хода анализа. В свою очередь, от метода вскрытия зависит экономическая эффективность работ, т. е. стоимость и качество анализа.

В связи с тем, что основная масса руд и концентратов благородных металлов находится в виде трудноскрываемых материалов, большое значение приобретает разработка новых эффективных, экономически выгодных и экологически безопасных методов вскрытия упорных материалов.

Методы растворения твердых образцов можно разделить на две группы [1]: разложение в открытых и замкнутых системах (автоклавах). Преимущество открытых систем состоит в том, что они не требуют специального оборудования для осуществления процессов вскрытия. Однако зачастую растворение трудноскрываемых материалов открытым способом не обеспечивает достаточной для проведения анализа степени разложения материала. К таким материалам относятся алюмосиликатная и сульфидная матрицы, которые устойчивы для большинства проб в условиях кислотного окислительного вскрытия. Кроме того, алюмосиликатные образцы могут обладать большой поверхностью, вследствие чего непрогнозируемая сорбция благородных металлов может приводить к снижению результатов анализа. В этой связи для получения достоверных результатов анализа большинства упорных руд

и концентратов необходим универсальный способ вскрытия с разрушением сульфидов, силикатов и алюмосиликатов.

Вторая группа методов основана на проведении процессов пробоподготовки материалов при воздействии высоких температур и давления. Этого можно достигнуть, используя возможности автоклавных технологий. Помимо высокой эффективности к преимуществам данного метода относятся экологическая безопасность и отсутствие потерь компонентов реакционной смеси вследствие герметичности системы. Внедрение процесса автоклавного вскрытия упорных руд и концентратов благородных металлов стало одним из наиболее серьезных достижений в области гидрометаллургии за последние годы [2]. Еще более эффективно совместное использование автоклавных технологий и СВЧ-излучения, которое в последние годы широко применяется в качестве интенсификатора различных физико-химических процессов, в том числе и для пробоподготовки [3, 4].

Целью настоящей работы была разработка методик, направленных на повышение эффективности химической подготовки проб, для вскрытия упорных руд и концентратов благородных металлов в открытых системах с использованием низкотемпературных плавок и в автоклавах с применением СВЧ-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования растворимости в щелочных плавах использовали основные породообразующие оксиды: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 . В качестве компонентов плава использовали щелочи КОН и NaOH. Все реактивы имели квалификацию “ч.д.а.”.

Сплавление щелочей проводили в стеклоуглеродном тигле при температуре 200 °С в течение 40 мин в режиме постоянного перемешивания. В полученный плав постепенно вводили навески образцов оксидов по 0.5–1 % от массы плава до тех пор, пока не прекращалось их растворение и не наблюдалось образования твердой фазы. Процессы растворения оксидов завершались через 20–30 мин. Закристаллизовавшиеся плавы растворяли в воде. По количеству нерастворившегося остатка проводили оценку степени разложения оксидов.

В качестве материала для вскрытия в автоклавах с применением СВЧ-поля использовали концентрат металлов платиновой группы (КП-2) со следующим содержанием в нем благородных металлов, %: Pt 2.86, Pd 16.26, Rh 1.29, Ir 0.025, Ru 0.42, Au 0.65, Ag 48.32. Процедура заполнения автоклавов и проведения эксперимента аналогична описанной в работе [1].

Состав растворов определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки А Analyst-400 (Perkin Elmer) с электротермическим атомизатором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Щелочное растворение трудновскрываемых породообразующих оксидов

Для повышения эффективности вскрытия упорных концентратов в тех случаях, когда растворение не приводит к достаточному для проведения анализа разложению материала, применяют сплавление пробы с соответствующими плавнями (неорганическими веществами, предназначенными для снижения температуры плавления руды или концентрата и более легкого отделения металла от пустой породы). Сплавление представляет собой глубокое и энергичное средство воздействия на структуру анализируемого материала. На практике широкое применение нашли щелочные плавни – карбонаты, бораты, гидроксиды щелочных металлов. Для разрушения минерального сырья использование гидроксидов щелочных металлов эффективно, однако более широкое применение щелочного сплавления для группового отделения металлов сдерживается рядом недостатков этого метода. В частности, сплавление пробы обычно проводят при температуре ниже температуры красного каления, т. е. при 450–500 °С [5], что обусловлено, в первую очередь, температурами плавления самих гидроксидов. В то же время при высоких температурах большинство материалов тиглей неустойчиво. Следовательно, актуальна задача снижения температуры разрушения оксидных и сульфидных матриц в условиях щелочного плавления.

Количество плава при сплавлении в 5–20 раз превышает количество анализируемого материала [6]. На практике при разложении

0.1 г силикатов для определения в них SiO_2 используют 1.5 г NaOH при температуре сплавления 800–850 °С в серебрянном тигле [5]. Масса навески составляет 6.6 % от массы NaOH . Разложение навески бокситов (2 г) для определения алюминия ведут с пятикратным количеством NaOH .

Расплавленные NaOH и KOH взаимодействуют с кислородом воздуха. Длительный контакт с кислородом уже при 410 °С приводит к образованию 3 % Na_2O_2 и 22 % KO_2 , что также нежелательно [5].

Таким образом, встает вопрос о получении высокоэффективного низкотемпературного щелочного плава и изучении растворимости в нем оксидов металлов.

Согласно диаграмме состояния системы $\text{KOH}-\text{NaOH}$, температуры плавления NaOH и KOH равны 321 и 404 °С соответственно, а эвтектический состав, содержащий 50 мол. % KOH , плавится при 170 °С [7]. Это позволяет получить низкотемпературный плав указанного состава. Можно отметить, что щелочной плав, состоящий из 25 % KOH и 75 % NaOH , используется для разрушения цемента. При использовании чистых компонентов наблюдается образование очень вязкого плава в случае с KOH и разрушение платиновых тиглей в случае применения одного NaOH .

В литературе представлено достаточно данных по диаграммам состояния тройных систем вода – оксид щелочного металла – различные оксиды. Вместе с тем, информация о системах, включающих два и более оксида щелочных металлов, воду и оксиды, которые составляют основу входящих в состав руд и концентратов матриц минералов, ограничена.

Серия проведенных опытов показала, что при температуре 200 °С растворение в щелочном плаве на основе эвтектической смеси NaOH и KOH для оксида кремния составляет 20 %, для оксида алюминия – 35 %, для оксида кальция – 3 %, для оксида магния – 2.4 %, для оксида железа – 7.6 % от массы щелочного плава.

Вскрытие платиновых концентратов под воздействием СВЧ-излучения

В настоящее время широко распространены различные методы пробоподготовки с применением СВЧ-излучения [3, 4]. Однако се-

рийные установки имеют два существенных недостатка. Это, во-первых, невозможность визуально наблюдать за протекающими процессами; во-вторых, отсутствие перемешивания твердой фазы в процессе растворения материала. Последний фактор может привести к даже более худшим результатам, чем при использовании традиционного способа нагрева, так как в результате воздействия микроволнового излучения с проводящими материалами возможно “подплавление” твердой фазы. Вследствие этого доступ реагентов к вскрываемому материалу будет ограничен.

Промышленное использование СВЧ-излучения совместно с автоклавной гидрометаллургией значительно опередило теоретические исследования. Новые данные о поведении соединений при повышенных температурах под воздействием микроволнового излучения крайне необходимы для дальнейшего развития научных основ технологических и аналитических приемов вскрытия платиновых руд и концентратов. В частности, представляет интерес исследование возможности применения СВЧ-излучения для процессов вскрытия платиновых концентратов. Целесообразно изучение данных процессов на примере вскрытия иридия и родия (как наиболее упорных компонентов платиновых концентратов) и сопоставление их с аналогичными данными, полученными при обычном способе нагрева.

Для достижения этой цели разработана автоклавная система для работы в СВЧ-поле, позволяющая осуществлять как визуальное наблюдение за процессами, так и перемешивание жидких и твердофазных компонентов (рис. 1).

При разработке конструкции автоклава главная сложность была связана с крайне ограниченным выбором материала для автоклава, поскольку он должен быть прозрачным для СВЧ-излучения и инертным для компонентов реакционной смеси. Большинство коммерческих лабораторных автоклавов для работы в СВЧ-печи изготовлено из фторопласта. Однако они не позволяют вести визуальное наблюдение за процессом.

Разработанное нами устройство состоит из кварцевой пробирки 1 с цилиндрическим каналом для ввода термпары 2. Пробирку закрывают фторопластовой крышкой 3 с зак-

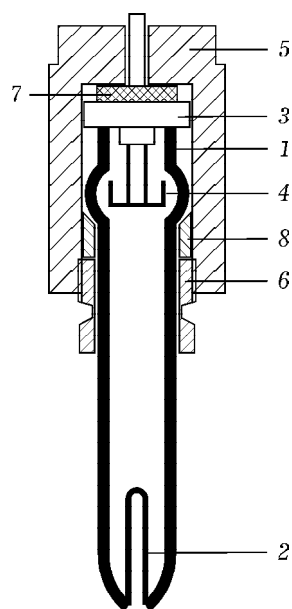


Рис. 1. Схема устройства автоклава. Обозн. см. текст.

репленной при помощи резьбового соединения фторопластовой чашечкой 4, которая предназначена для разделения компонентов реакционной смеси до начала воздействия микроволнового излучения. В чашечку помещают один из компонентов реакционной смеси. Для обеспечения герметичности в кварцевой пробирке фторопластовую крышку фиксируют прижимной фторопластовой гайкой 5, 6, которую закручивают на втулку с резьбой. Автоклав крепится на валу в камере СВЧ-печи, который во время проведения эксперимента вращается в вертикальной плоскости, что особенно важно при исследовании гетерогенных процессов.

Ранее было установлено, что в автоклавах с обычным способом нагрева концентраты полностью вскрываются при температуре 180 °С в течение 2 ч [1, 8]. В случае применения СВЧ-излучения эксперименты проводи-

ли при температуре 110 °С. Выбор более низких температур обусловлен необходимостью продемонстрировать эффект СВЧ-воздействия на исследуемые процессы. Результаты сравнительного анализа различных способов нагрева представлены в табл. 1.

Материалы и минералы, содержащие иридий и родий, относятся к одним из самых трудноскрываемых объектов анализа. Следовательно, скорость их растворения в значительной степени определяет скорость вскрытия всего концентрата. В этой связи сравнение различных способов нагрева – обычного и СВЧ-нагрева – целесообразно проводить на примере именно этих металлов. Установлено, что ход реакции и визуально наблюдаемые эффекты в обоих случаях сходны. В то же время из данных табл. 1 следует, что при использовании СВЧ-излучения полное извлечение этих металлов происходит в течение 1 ч. При обычном способе нагрева за тот же промежуток времени в раствор переходит 90 % родия и 95 % иридия. При этом за первые 15 мин эксперимента при использовании СВЧ-излучения в раствор переходит порядка 75 % родия и иридия, а при обычном способе нагрева – около 50 %. Переход платины и палладия в раствор практически не зависит от способа нагрева и определяется лишь температурой и временем проведения эксперимента.

ВЫВОДЫ

Разработаны методики, направленные на повышение эффективности химической подготовки проб, содержащих благородные металлы, для вскрытия упорных руд и концентратов этих металлов в открытых системах с использованием низкотемпературных плавлен и автоклавов с применением СВЧ-излучения.

ТАБЛИЦА 1

Данные по содержанию благородных металлов в растворе после вскрытия в зависимости от способа нагрева (обычный или СВЧ), мг/л

Время вскрытия, мин	Rh	Ir	Pt	Ru
15	39/56	0.34/0.52	66/100	11/18
60	68/75	0.68/0.71	120/130	21/22
120	78/78	0.70/0.71	130/130	22/22

Примечание. Первое значение – при вскрытии обычным способом, второе – с использованием СВЧ.

Анализ результатов сплавления порообразующих оксидов с низкотемпературным щелочным плавом показал возможность их разложения при достаточно низких температурах.

Исследование процессов вскрытия платиновых концентратов с использованием разных способов нагрева показало преимущество СВЧ-излучения: при его использовании указанные процессы протекают не только при более низких температурах, но и более полно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Чмышкова Т. И., Жижжаев А. М. // Цв. металлы. 2005. № 3. С. 13–15.
- 2 Антипин С. Г. // Тез. докл. Третьего Дальневосточного междунар. эконо. форума. 30 сентября–1 октября, 2008 г.
- 3 Кубракова И. В., Мясоедова Г. В., Еремин С. А., Плетнев И. В., Моходоева О. Б., Морозова В. А., Хачатрян К. С. // Методы и объекты хим. анализа. 2006. Т. 1, № 1. С. 27–34.
- 4 Кингстон Г. М., Джесси Л. Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. М.: Мир, 1991. С. 159–162.
- 5 Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 428 с.
- 6 Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243 с.
- 7 Диаграммы плавкости солевых систем. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. Спр. Ч. II. М.: Металлургия, 1977. 303 с.
- 8 Гильберт Э. Н., Шабанова Л. Н., Коваленко Н. Л., Бухбиндер Г. Н., Солдатенко Г. Г., Кабаева В. А. // ЖАХ. 1991. Т. 46, № 7. С. 1391–1402.