

**КОЛЕКТУВАННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ НА СУЛЬФІДІ НІКЕЛЮ ПІД ДІЄЮ  
УЛЬТРАЗВУКУ**

Дніпропетровський національний університет

РОЗРОБЛЕНА МЕТОДИКА ПРОБІРНОЇ ПЛАВКИ НА СУЛЬФІДІ НІКЕЛЮ З ІНТЕНСИФІКАЦІЄЮ УЛЬТРАЗВУКОМ НИЗЬКОЇ ЧАСТОТИ. ПОКАЗАНО, ЩО ПРИ НАВАЖЦІ 5—10 Г ДЛЯ КОЛЕКТУВАННЯ ЗОЛОТА, ПАЛАДІЮ І ПЛАТИНИ ДОСИТЬ 15—25 ХВ, ПРИ ЦЬОМУ СТУПІНЬ ВИЛУЧЕННЯ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ ПРИ ОДНОРАЗОВІЙ ПЛАВЦІ ДОСЯГАЄ 98,0—99,9%.

При визначенні вмісту благородних металів (БМ) у рудах і продуктах їх переробки основне місце серед методів прободготовки займає пробірна плавка [1]. Колектування БМ на сульфіді нікелю дозволяє цілком чи частково використовувати для утворення концентрату елементи, які входять до складу аналізованої проби (Ni, S). При цьому виключається стадія відділення заважаючих елементів перед пробірною плавкою, колектор не лімітує температуру плавки, цілком відокремлюється залізо і досягається високий ступінь витягу золота і металів платиної групи (до 98 %) [2].

Колектування БМ на сульфіді нікелю в аналітичних цілях з атомно-абсорбційним визначенням вперше застосували автори роботи [3]. У роботі [4] досліджений вплив різних факторів на умови мікропробірного концентрування БМ на сульфід нікелю з наступним радіоактиваційним визначенням їх вмісту. Сульфід нікелю як колектор БМ при пробірній плавці використовували автори роботи [5] з подальшим концентруванням на хелатному сорбенті чи за допомогою тіосечовини і кінетичним закінченням аналізу. Як метод розкриття проб пробірне колектування БМ на сульфіді нікелю застосовувався також при протонно-активаційному [6] і екстракційно-рентгенфлюоресцентному способах аналізу [7].

Процеси, які проходять під час пробірної плавки, лімітуються дифузійними обмеженнями, що зумовлені в'язкістю розплаву. Відомо, що ультразвукова обробка дозволяє зняти дифузійні обмеження [8-9]. Ультразвуковий вплив на стадії пробірної плавки у свинцевий сплав дозволяє знизити час і температуру процесу, а також підвищує ступінь вилучення золота [10].

Мета даної роботи — інтенсифікація стадії пробірної плавки руд і продуктів їх переробки на сульфідно-нікелевий колектор ультразвуком низької

частоти з наступним атомно-абсорбційним визначенням вмісту БМ.

**Експериментальна частина**

Для проведення експерименту використовували кварцові руди родовищ України і концентрати сульфідних мідно-нікелевих руд Норильського родовища Росії. Для підтвердження правильності визначень, досліди проводили на модельній суміші з відомим вмістом БМ, що була приготовлена шляхом додавання розчинів їх солей у пробу оксидів металів і кварцу з наступним відновленням крохмалем при 600°C до металевого стану (використовували стандартні зразки складу розчинів, виготовлені у Фізико-хімічному інституті ім. А. Богатського НАН України, м. Одеса) і розтиранням протягом 1 години на кульовому млині. Проби були попередньо усереднені і доведені до крупності часток не більше 150 міш. При пробірній плавці як компоненти шихти використовували соду, плавлену буру, здрібнене скло і сульфід нікелю. Використовували ультразвуковий генератор УЗДН-1 з частотою ультразвукових коливань 22 кГц.

*Методика дослідження. Пробірна плавка.* Наважку 5—10 г руди ретельно перемішували з компонентами шихти: 2—4 г сульфідів нікелю, 6,5—13 г соди, 4—8 г бури. Для сульфідних проб у шихту вводили додатково 1,5—3,0 г тертого скла. Суміш поміщали в порцеляновий тигель і опускали в тигельну піч, розігріту до 900°C. У зіткнення із шихтою поміщали випромінювач ультразвукового генератора, як показано на рис. 1. При досягненні сумішню температури червоного розжарювання (~500°C) включали ультразвук і вели обробку при інтенсивності 8—9 Вт/см<sup>2</sup> до припинення бурхливої реакції. Потім випромінювач виймали з розплаву, розплав виливали в металеву виливницю або відділяли штейн, розбиваючи тигель. Паралельно проводили пробірну плавку без

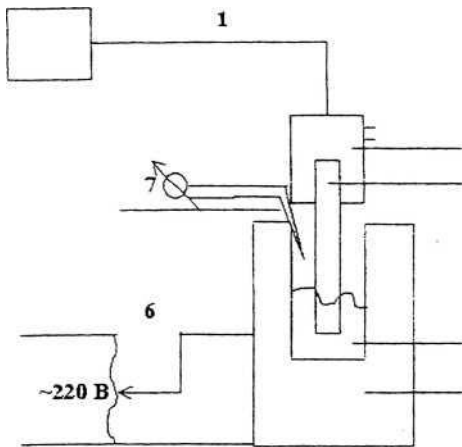


Рис. 1. Схема введення випромінювача ультразвуку в розплав: 1 — УЗ генератор; 2 — перетворювач; 3 — випромінювач; 4 — розплав; 5 — тигельна піч; 6 — ААТР; 7 — термопара

ультразвукової обробки в тигельній печі при 1000°C і муфельній печі при 1100°C. Штейн відокремлювали від шлаку і подрібнювали.

Для наступного визначення вмісту БМ отриманий штейн масою 0,3—1,0 г розчиняли в 15 мл концентрованої соляної кислоти при нагріванні до припинення виділення сірководню. Відфільтровували, залишок на фільтрі розчиняли в 5 мл суміші соляної та азотної (3:1) кислот та випаровували до вологих солей. Потім тричі випаровували, додаючи по 5 мл концентрованої соляної кислоти для повного видалення оксидів азоту, доливали 10 мл 1 М соляної кислоти, доводили до кипіння і, після охолодження

розчину, відфільтровували в мірну колбу на 25 мл, доводили до мітки 1 М соляною кислотою.

В отриманих розчинах визначення вмісту елементів проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С115-ПКС у полум'ї ацетилен-повітря і "Сатурн-3П-1" з комплексом для електротермічної атомізації "Графіт-2" з дейтерієвим коректором фону. Елементи визначали по резонансних лініях: золото — 242,8 нм, паладій — 247,6 нм, платина — 265,6 нм у діапазоні концентрацій, що відповідає лінійності градууювального графіка. Дані, отримані методом градууювального графіка, збігалися з даними методу добавок. Загальна схема аналізу представлена на рис. 2.

### Результати та їх обговорення

Встановлено, що під впливом ультразвуку з частотою 22 кГц і інтенсивністю 8—9 Вт/см<sup>2</sup> для проходження пробірної плавки на сульфіді нікелю досить 15—20 хв при наважці 5 г і 20—25 хв при наважці 10 г. При цьому час досягнення шихтою температури 500°C залежить від потужності тигельної печі і у нашому випадку досягав 4—6 хв. Після переплавлення шлаків у них не виявляються благородні метали. Для проведення плавки без впливу ультразвуку, як у муфельній, так і в тигельній печі потрібно не менше 1 години, і результати визначення вмісту благородних металів атомно-абсорбційним методом збігаються.

У таблиці наведені порівняльні дані по визначенню золота, паладію і платини пробірно-атомно-абсорбційним методом після плавки проб на свинцевий колектор (з додатковим переплавленням

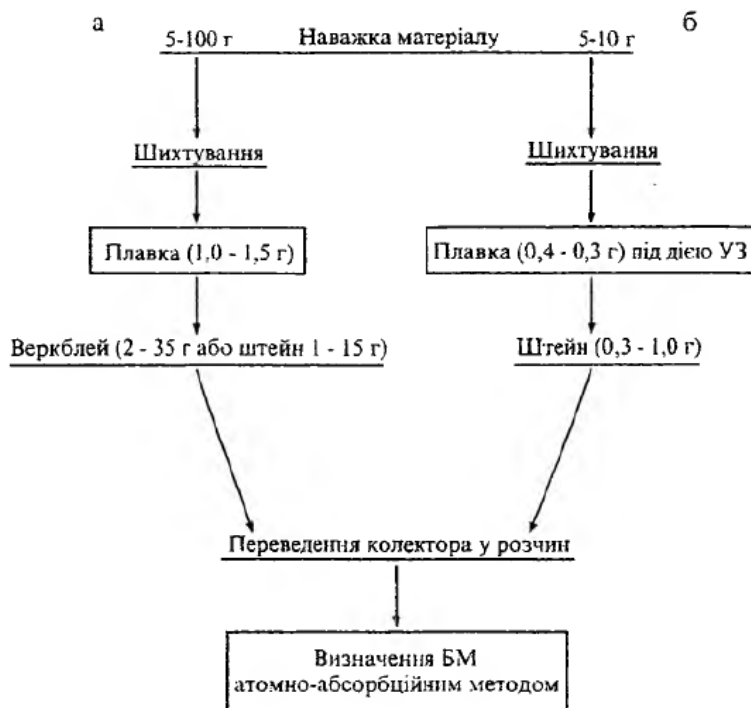


Рис. 2. Схема пробірно-атомно-абсорбційного визначення благородних металів у мінеральній сировині: а — запропонована в літературі; б — запропонована в даній роботі

Результати визначення вмісту БМ у рудах різного типу, пробірно-атомно-абсорбційним і пробірно-атомно-абсорбційним методом з використанням ультразвуку на стадії пробірної плавки (n=5, P=0,95)

Тип руди	Пробірна плавка на Pb, вміст, г/т S <sub>r</sub>		
	Au	Pd	Pt*
Модельна суміш, (Au-6,70, Pd-6,75, Pt-6,70 г/т)	6.50±0.30 0,04	6.30±0.10 0,06	6.29±0.15 0,10
Кварцева, № 1	8.67±0.32 0,08		-
Кварцева, відвал № 2	2.48±0.03 0,02	-	-
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 1	4.95±0.51 0,08	98.65±11.05 0,13	2.65±0.31 0,14
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 2	9.45±0.43 0,07	141.55±14.96 0,13	4.02±0.47 0,22
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 3	4.49±0.32 0,08	117.78±3.44 0,08	5.89±0.78 0,19
Тип руди	Пробірна плавка на NiS, вміст,г/т S <sub>r</sub>		
	Au	Pd	Pt*
Модельна суміш, (Au-6,70, Pd-6,75, Pt -6,70 г/т)	6.68±0.11 0,04	6.50±0.42 0,05	6.52±0.23 0,10
Кварцева, № 1	8.61±0.48 0,07	-	-
Кварцева, відвал № 2	2.63±0.50 0,08	-	-
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 1	4.98±0.39 0,07	97.84±10.25 0,08	2.87±0.25 0,14
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 2	9.88±0.04 0,07	131.68±25.1 0,18	4.13±0.48 0,19
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 3	4.62±0.64 0,11	103.03±12.23 0,08	6.22±0.32 0,12
Тип руди	Пробірна плавка на NiS з ультразвуковою обробкою, вміст, г/т S <sub>r</sub>		
	Au	Pd	Pt*
Модельна суміш, (Au-6,70, Pd-6,75, Pt -6,70 г/т)	6.67±0.04 0,02	6.62±0.21 0,04	6.59±0.22 0,09
Кварцева, № 1	8.71±0.37 0,05	—	—
Кварцева, відвал № 2	2.71±0.32 0,08	—	—
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 1	4.96±0.21 0,04	98.77±9.74 0,08	3.39±0.31 0,13
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 2	9.62±0.09 0,04	145.28±12.62 0,11	5.42±0.3 0,10
Сульфідна мідно-нікелева, концентрат № 3	4.71±0.53 0,05	121.46±10.14 0,05	6,70±0.26 0,07

Примітка: \* — результати, отримані атомно-абсорбційним методом з електротермічною атомізацією проби

шлаків), пробірно-атомно-абсорбційним нікелю і пробірно-атомно-абсорбційним методом після колектування БМ на сульфіді після плавки проб на сульфіді нікелю з застосуванням ультразвуку на стадії пробірної плавки.

Як видно з таблиці, результати різних варіантів плавок збігаються, але при плавці з використанням ультразвуку значно знижується відносно стандартне відхилення. Використання ультразвуку дозволяє скоротити час плавки в 3—4 рази, знизити температуру процесу до 900°C і збільшити ступінь витягу БМ до 98,0—99,9% ( $S_r=0,04—0,11$ ). Отримані шлаки при цьому не вимагають повторного переплавляння.

Механізм ультразвукового впливу на процес пробірної плавки є сумою ефектів кавітаційного руйнування твердих часток і поверхневих плівок, перемішування розплаву під дією акустичних течій та прискореного розчинення БМ у колекторі. Процес колектування БМ при пробірній плавці це специфічна металоекстракція, тому лімітуючою стадією є перехід елементів у колектор, швидкість якого залежить від поверхні зіткнення часток колектора і БМ, що, в свою чергу, залежить від ступеня подрібнення компонентів шихти, проби та колектора, швидкості спускання крапель колектора на дно тигля та швидкості розкладання проби компонентами шихти. Вищезгадані швидкості процесів обмежені в'язкістю розплаву, а, звідси, дифузійними ефектами. Дифузійні обмеження частково знімаються під час плавки при розкладенні соди, коли діоксид вуглецю, що виділяється, перемішує компоненти розплаву відносно один одного. Після припинення виділення діоксиду вуглецю краплі колектора починають повільно опускатися на дно тигля, захоплюючи залишки БМ з розплаву. Під дією нелінійних ефектів ультразвуку (кавітації, акустичних течій, звукового тиску і ін.) інтенсифікуються всі масообмінні процеси, збільшується градієнт дифузії і таким чином прискорюється процес розкладання руди та колектування БМ у штейн.

Таким чином, запропонована в даній роботі методика пробірно-атомно-абсорбційного визначення благородних металів виявляється більш ефективною з погляду зменшення витрат праці для досягнення більшого ступеня витягу благородних металів і при цьому не поступається за відтворюваністю і правильністю методикам, описаним у літературі.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бимши Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. — Москва: Мир, 1969. — 296 с.
2. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. — Москва: Наука, 1988. — 268 с.
3. *Кузнецов А.П., Кукушкин Ю.Н., Макаров Д.Ф.* Использование никелевого штейна в качестве коллектора благородных металлов при анализе “бедных” материалов // Журн. аналит. химии. — 1974. — Т.29. — № 1. — С.2155-2160.
4. *Колесов Г.М., Сапожников Д.Ю.* Определение благородных металлов радиоактивационным методом с микропробирным концентрированием на сульфиде никеля // Журн. аналит. химии. — 1996. — Т.51. — № 2. — С.234-241.
5. *Определение металлов платиновой группы в горных породах с использованием комбинированной методики концентрирования / Давыдова И.Ю., Кузнецов А.П., Антокольская И.И. и др.* // Журн. аналит. химии. — 1979. - Т.34. - № 6. - С.1145-1149.
6. *Артемьев О.И., Бурмистров В.Р., Каратаев БМ.* Протонно-активационное определение платины и палладия в минеральном сырье // Журн. аналит. химии. — 1995. — Т.50. - № 1. - С.88-91.
7. *Крюков С.Б., Гарифзянов А.Р.* Экстракционно-РФСА определение микроколичеств золота, палладия и платины в геологических образцах после вскрытия проб методом пробирной плавки с сульфидно-никелевым коллектором // XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тезисы докладов. — Москва: РАН, 2001. — С.156.
8. *Чмиленко Ф.А., Бакланов А.И.* Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. — Днепропетровск: изд-во ДНУ, 2001. — 264 с.
9. *Использование ультразвука в химическом анализе / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, Л.П. Сидорова, Ю.М. Пискун* // Журн. аналит. химии. — 1994. — Т.49. - № 6. - С.550-556.
10. *Атомно-абсорбционное определение содержания золота в рудах месторождений Украины с использованием ультразвука в концентрировании пробирной плавкой / Ф.А. Чмиленко, В.А. Воропаев, Т.М. Деркач, А.Н. Бакланов* // Вісник ДНУ. Хімія. — 2001. — № 6. — С.34-39.

Надійшла до редакції 28.12.2001