

АКУСТИЧНА ДІЯ НА СТАДІЇ ПРОБОПІДГОТОВКИ ГЕОЛОГІЧНИХ ЗРАЗКІВ, ЩО МІСТЯТЬ ЗОЛОТО ТА СРІБЛО

Н. М. СМІТЮК

*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара,
490010, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 72, nmtsh@ukr.net*

Ультразвук використано на стадії пробопідготовки геологічних зразків (концентратів та руд), що містять благородні метали, для прискорення протікання гетерогенних реакцій. Показано, що при застосуванні ультразвуку на стадії мінералізації значно скорочується загальний час аналізу та підвищується ступінь вилучення золота та срібла в аналізований розчин.

ВСТУП

Для розвитку та формування аналітичної бази на родовищах та золотоперероблюючих комбінатах України, яка б могла задовольняти вимогам щодо аналізу як сировини, так і готової продукції, необхідно розробляти та впроваджувати досить чутливі та експресні методики аналізу [1]. Використання ультразвуку (УЗ) при розкладанні геологічних зразків може дозволити задовольнити обидві потреби [2-4]. В результаті виникнення кавітації в гетерогенній системі спостерігається прискорення протікання хімічних реакцій, що неможливі в інших випадках. Під дією ультразвуку можливе збільшення швидкості хімічних реакцій в кілька разів, при цьому одночасно зростає і ступінь вилучення елементів.

Руди, концентрати та гірські породи мають складний матричний склад, благородні елементи містяться в незначних кількостях в порівнянні з основними (табл. 1). Присутність у великій кількості силікатів та сірки в цих зразках затрудняє процес їх розкладання та отримання аналітичного сигналу благородних металів. Попередній тривалий обжиг проб дозволяє видалити сірку зі зразків, а концентрування елементів, що визначають, - підвищити їх концентрацію в розчині [5-9].

Одним з поширених методів розкладання геологічних зразків є кип'ятіння з кислотами. Присутність в пробі силікатів тягне за собою зниження результатів аналізу, так як благородні метали можуть перебувати в них у вигляді вкрапель, руйнування яких дією мінеральних кислот не завжди можливо. При цьому для сульфідно-кварцових зразків краще розкладання проб проводити в присутності флуоридної кислоти або при високих тисках, що не завжди можливо і призводить до ускладнення аналітичного процесу. У табл. 1. наведені результати атомно-абсорбційного визначення макро- і мікрокомпонентів у всіх аналізованих зразках після кислотного розкладу флуоридною кислотою.

Табл. 1. Середній вміст елементів в концентратах при кислотному розкладанні проб, г/т.

Проба	Au	Ag	Cr	Ni	Mn	Cu	Fe	Zn
K-25/1	103,1	43,3	65,5	423,9	554,95	624,66	48,1·10 ³	852,03
2488	20,0	67,7	14,2	52,6·10 ³	88,3	56,6·10 ³	62,3·10 ³	14,6·10 ³
2487	14,73	72,5	-	22,6·10 ³	30,5	10,4·10 ³	22,3·10 ³	8,6·10 ³

Використання ультразвуку на стадії підготовки геологічних об'єктів відомо стосовно аналізу свинцевих, мідних, сурм'яних та ін. руд [10-13]. Для аналізу сульфідних і сульфідно-кварцових руд на вміст благородних металів такі відомості не знайдені.

1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості об'єктів аналізу були обрані сульфідні мідно-нікелеві концентрати (2487 і 2488), а також сульфідно-кварцевий концентрат (К-25/1). При розчиненні зразків використовували суміш хлоридної та азотної кислот (3: 1) («царська водка» - ЦВ) як концентровані, так і розбавлені водою у співвідношенні (1: 1), (1: 2) і (1: 3). Ультразвукову обробку проводили за допомогою ультразвукових диспергаторів УЗДН - 1 і УЗДН-1М, що працюють в діапазоні частот 18-45 кГц та інтенсивностей 1,87-4,23 Вт/см². Проби, що пройшли ультразвукову обробку, упарювали насухо, залишок розчиняли в 1,0 М НСІ. Визначення вмісту благородних металів в отриманих розчинах проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКС в полум'ї ацетилен-повітря.

Результати визначення благородних металів у сульфідно-кварцовому К 25/1 та сульфідних мідно-нікелевих концентратах - 2488 і 2487 представлені величиною ступеня вилучення ($W_{ел}$), розрахованої за формулою $W_{ел} = \frac{C_{визн}}{C_{кисл}} \cdot 100\%$, де $C_{визн}$ - кон-

центрація елемента в аналізованому розчині з урахуванням початкової концентрації елемента, обчислена за формулою $C = C_t - C_0$, г / т, C_t - вихід елемента в розчин при ультразвуковому розкладанні проби, C_0 - початкова концентрація елементів за час попередньої підготовки проби (змішування наважки зразка з розчинником та підготовка ультразвукового диспергатору), $C_{кисл}$ - вихід елемента в розчин при кислотному розкладанні геологічного зразка.

2. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Оцінку впливу параметрів ультразвуку на ступінь вилучення благородних металів у різні розчинники почали з вивчення вкладу тривалості УЗ обробки в загальний процес пробопідготовки. У цьому випадку стабілізували частоту (22 кГц) та інтенсивність (3,28 Вт/см²) при зміні часу обробки від 1 до 15 хв. Попередня стадія пробопідготовки при аналізі геологічних зразків (змішування проби з розчинником і настройка ультразвукового генератора) займала не більше 5 хв, при цьому за цей час в розчин переходить певне кількість металів (W_0).

Результати визначення золота та срібла в різних розчинах, отриманих при ультразвуковому впливі з варіюванням часу обробки ультразвуком представлені на рис. 1. і 2. Графічні залежності на малюнках представлені в координатах $W, \%$ від t , хв, при цьому W і t розраховували за формулами: $W = W_{УЗ} - W_0$, $t = t_{УЗ} - t_{поперед}$

При ультразвуковому розкладанні концентрату 2488 вдалося більш повно розклас-ти наважку зразку (не розчинний залишок склав <2,0%, наслідком чого стало збільшення ступеня вилучення срібла).

З рис. 1 і 2. видно, що на процес вилучення елементів у розчин впливає як тривалість УЗ обробки, так і природа розчинника й самого елемента, що визначали. Ймовірно, кожен елемент в даному розчиннику може розчинятися до певної міри. Тому було доцільно визначити максимальну ступінь виходу елементів в дані розчинники.

Вигляд кривих дозволив припустити, що швидкість розчинення елементів буде визначатися рівнянням $\frac{dW}{dt} = k_s(W_s - W_t)$, де k_s - константа швидкості розчинення елементів в даному розчиннику; W_s - максимально можлива ступінь вилучення елемента в цей розчинник; W_t - ступінь вилучення елемента при обробці ультразвуком у присутності обраного розчинника протягом t хв. Були розраховані значення k_s і W_s для Ag та Au у всіх використаних розчинниках (табл. 2.).

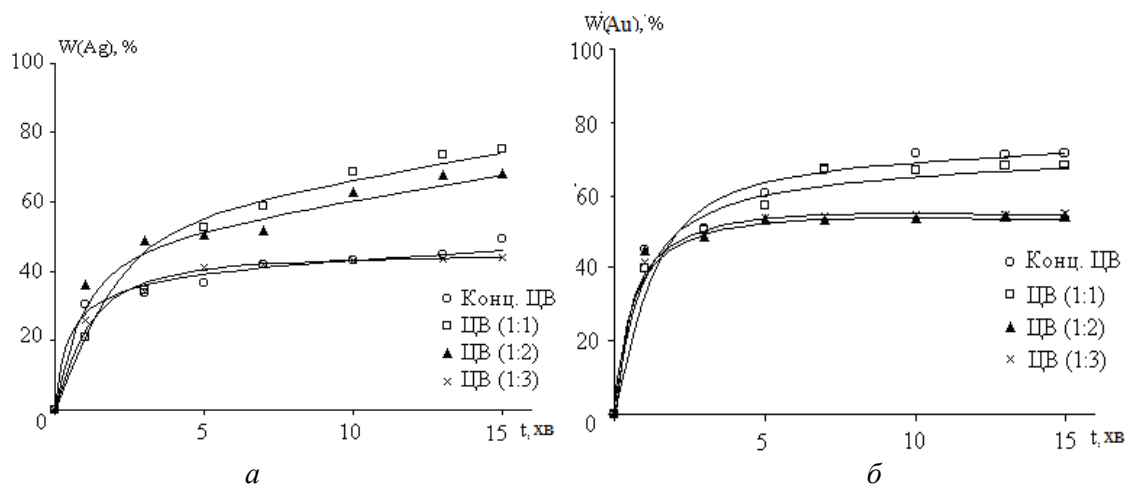


Рис. 1. Зміна вмісту благородних металів в аналізованих розчинах, отриманих ультразвуковою обробкою проб сульфідно-кварцового концентрату, від часу обробки ($I = 3,88 \text{ Вт/см}^2$ і $f = 22 \text{ кГц}$) та складу розчинника: а - срібло, б – золото.

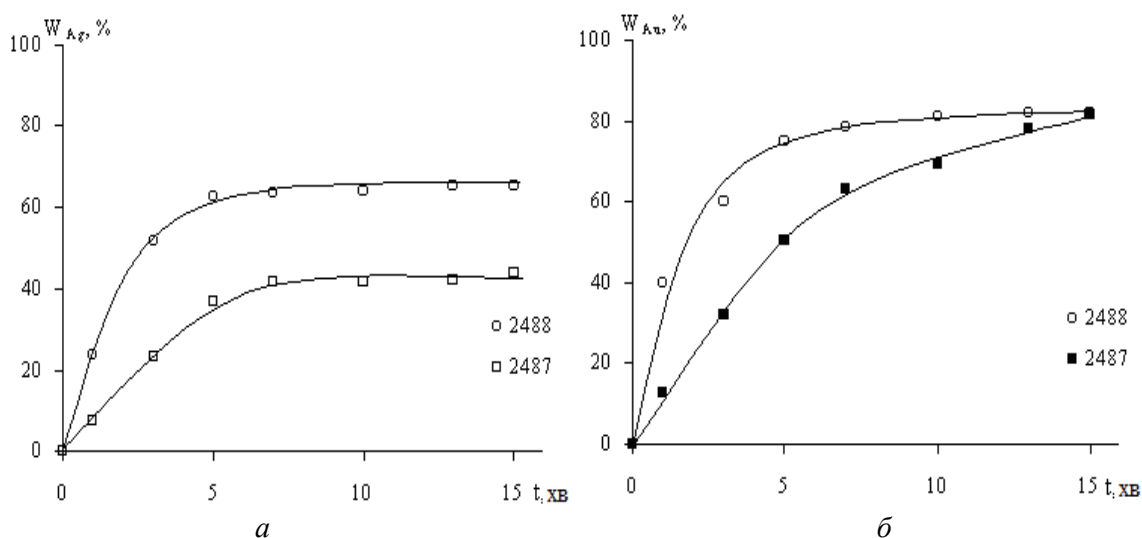


Рис. 2. Зміна ступеня вилучення благородних металів з сульфідних мідно-нікелевих концентратів від часу впливу УЗ ($I = 3,88 \text{ Вт/см}^2$ і $f = 22 \text{ кГц}$) в розчині ЦВ: а - срібло, б - золото.

Табл. 2.. Максимальна ступінь вилучення елементів з концентрату К-25/1 в розчині при обробці ультразвуком ($t=1-15$ хв, $f=22$ кГц, $I=3,88$ Вт/см²) та умовні константи розчинення k_s

Розчинник	Ag		Au	
	$W_s, \%$	k_s	$W_s, \%$	k_s
ЦВ κ	43,98	0,84	67,43	0,84
ЦВ (1:1)	78,18	0,21	65,62	0,70
ЦВ (1:2)	61,20	0,64	53,07	1,84
ЦВ (1:3)	42,60	0,76	53,84	1,41
2487	45,11	0,28	89,11	0,16
2488	60,92	0,67	80,78	0,55

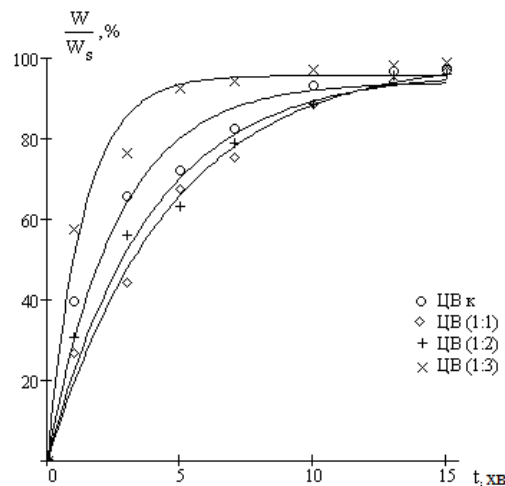


Рис. 3. Ступінь вилучення срібла в розчині ЦВ різного розбавлення, віднесена до максимально можливого виходу елементів в даний розчинник, залежно від часу обробки ультразвуком ($I = 3,88$ Вт/см² і $f = 22$ кГц)

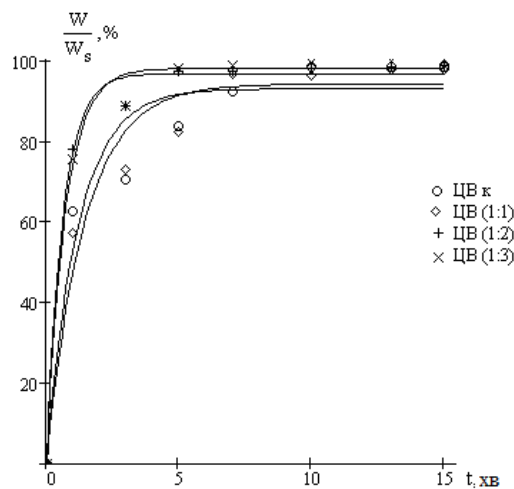


Рис. 4. Ступінь вилучення золота в розчині ЦВ різного розбавлення, віднесена до максимально можливого виходу елементів в даний розчинник, залежно від часу обробки ультразвуком ($I = 3,88$ Вт/см² і $f = 22$ кГц)

Аналіз результатів показав, що при використанні ультразвуку на стадії пробопідготовки константа швидкості розчинення металів k_s залежить від природи аналізованого зразка: константи швидкості розчинення срібла і золота для зразка К-25/1 вище, ніж аналогічні для зразків 2487 і 2488. Максимальна ступінь вилучення елементів залежить від концентрації обраного розчинника (табл. 2.). Рис. 3. і 4. показують, що для досягнення максимальної ступеня вилучення елемента в розчині ЦВ різного розбавлення необхідно різний час УЗ впливу, і результати практично не змінюються і близькі до W_s при 15 хв обробці УЗ. Надалі вивчення впливу інших параметрів УЗ проводилося з урахуванням обраного оптимального часу впливу.

Табл. 3. Вплив інтенсивності ультразвукової обробки на ступінь вилучення благородних металів з сульфідного мідно-нікелевого концентрату 2487 при кислотному розкладанні з УЗ обробкою.

$I, \text{Вт/см}^3$ ($t=5$ мин, $f=22$ кГц)	$W_{\text{Ag}}, \%$	$W_{\text{Au}}, \%$
1,87	41,52	71,28
2,54	43,59	76,04
3,23	45,79	81,47
3,88	47,59	94,37
4,23	47,59	90,29

Для концентрату 2487 розглянуто вплив інтенсивності ультразвуку на зміну вмісту елементів в аналізованих розчинах (табл. 3.). Аналіз результатів, представлених в табл. 3. показав, що діапазоном інтенсивності, при якому спостерігається максимальний аналітичний сигнал для обох елементів, є 3,23-3,88 Вт/см².

ВИСНОВКИ

Показано, що використання ультразвуку на стадії пробо підготовки геологічних разків значно прискорює процес розкладання та підвищує ступінь вилучення елементів зі зразка. Встановлено, що при визначенні вмісту золота та срібла в геологічних концентратах оптимальними параметрами ультразвукового впливу є частота 22 кГц, інтенсивність 3,88 Вт/см² та час обробки 5 хв. Визначено константи швидкості розчинення і максимальний ступінь вилучення благородних металів в розчині ЦВ різного розбавлення, підібраний оптимальний розчинник (ЦВ конц) для вилучення благородних металів в розчин при проведенні аналізу з ультразвуковою обробкою геологічних зразків.

ЛІТЕРАТУРА

1. Квасниця В. М., Латини І. К. Самородне золото України.– К., 1996.– 152 с.
2. Маргулис М. А. Основы звукохимии.– М.: Высшая школа, 1984.– 272 с.
3. Чмиленко Ф. А., Бакланов А. Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. – Днепропетровск: Изд-во ДНУ, 2001.– 264 с.

4. *Шалы Р.* Использование ультразвука при диспергировании почвенных образцов // Почвоведение.– 1967.– № 11.– С. 129–137.
5. *Плескач Л. И., Зими́на С. Н., Екимова И. В.* Экспрессный метод определения окисленных и сульфидных форм свинца и меди // Журн. аналит. химии. – 1988. – **43**, № 1– С. 80–83.
6. *Васильев В. В., Гедоенова В. И., Муратова Н. Е.* Применение ультразвука в фазовом анализе свинцовых руд // Вестник ЛГУ. Сер. Физ. хим.; –1959, № 22. – С. 146–148.
7. *Преображенский Н. А., Хавский Н. А., Якубович И. А., Кириллов О. Д., Уланов В. И.* Исследование влияния ультразвука на процесс сернокислого выщелачивания фосфоритов // Применение ультразвука в металлургических процессах.–М., 1972.– С. 72–74.
8. *Лебедева Л. И., Зими́на С. Н.* Влияние ультразвука на растворение минералов свинца и цинка при химическом фазовом анализе // Вестник ЛГУ. Сер. Физ. хим. –1990.– **2**, № 11. – С. 66–70.
9. *Плескач Л. И., Ежова Е. П., Чиркова Г. Д.* Экспрессное низкотемпературное сплавление проб под воздействием ультразвука // Журн. аналит. химии. –1990.– **45**, № 6.– С. 1092–1095.
10. *Карякин А. В., Помарес Альфонсо М. С., Кумина Д. М., Беляев Ю. И. Старшинова Н. П.* Атомно-эмиссионное определение микроэлементов в кубинских почвах с применением ультразвуковой обработки проб // Журн. аналит. химии. –1989. – **44**, № 8. – С. 1480–1484.
11. *Смитюк Н.М., Чмиленко Ф.А.* Определение валового содержания и растворимых форм тяжелых металлов в почве // Вісник ДНУ. Сер. Хімія. – 2001. – Вип. 6. – С. 16–32.
12. *Чмиленко Ф. А., Бакланов А. Н., Смитюк Н. М.* Атомно–абсорбционное определение металлов в почвах с ультразвуковой интенсификацией пробоподготовки // Журн. аналит. химии. – 2002. – **57**, № 4. – С. 372–377
13. *Чмиленко Ф. А., Смитюк Н. М.* Использование ультразвука при определении валового содержания тяжелых металлов в черноземах // Почвоведение. – 2004. – № 6. – С.685–690.