

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4.062

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ МИКРОВОЛНОВОГО КИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХРОМОВЫХ РУД, ИХ КОНЦЕНТРАТОВ И ХВОСТОВ

^{1,2} А. В. МАНУКЯН и ² Р. С. АРУТЮНЯН

¹ЗАО "Лернаметаллургияи институт"

Армения, 0010, Ереван, ул. Ханджяна, 19

²Ереванский государственный университет

Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

E-mail: alla-man@mail.ru

Поступило 9 IV 2014

Методом микроволнового химического разложения изучена возможность практически полного разложения хромовых руд, их концентратов и хвостов. Установлены оптимальные условия (время, мощность микроволновой печи, температура), при которых получают удовлетворительные данные. Показано, что из апробированных кислот смесь 2 мл H₂SO₄ (98%) и 2 мл HClO₄ (65%) обеспечивает полный переход интересующих элементов (Al, Cr, Ni, Fe и т.д.) из изученных образцов в раствор (вес образцов 0.2 г).

Рис. 2, табл. 3, библиографических ссылок 11.

Пробоподготовка является важнейшей стадией химического анализа веществ, от которой во многом зависит качество результатов анализа. Для этой цели применяются различные методы [1-6]. В случае спектральных методов пробоподготовка необходима для того, чтобы перевести определяемые элементы в раствор. Для этих целей используют кислотное разложение, причем его проводят либо индивидуальными кислотами, либо смесью кислот. Разложение проводят в открытых или закрытых химических сосудах, нагреваемых на электроплитах. Подобный подход имеет свои недостатки: сравнительно большой расход реагентов, возможность их перехода в окружающую среду, трудоемкость и т.д. На сегодняшний день наиболее надежным и эффективным методом

разложения является автоклавная пробоподготовка в микроволновых печах [3-7]. Использование микроволновой техники позволяет увеличить полноту разложения, сократить время разложения и уменьшить расход реактивов.

В данной работе разработана методика пробоподготовки трудноразлагающихся хромитовых руд, хромовых концентратов и хвостов с применением микроволновой печи, использована атомно-абсорбционная спектроскопия для определения элементов(Al, Cr, Ni, Fe и т.д.), содержащихся в этих образцах.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. Были использованы образцы хромовой руды, хромового концентрата и хвостов Шоржинского рудного месторождения [8, 9], химический состав которых заранее определялся различными известными методами. В табл. 1 приведено содержание интересующих нас химических элементов в изученных образцах. В качестве реактивов были применены серная кислота (ГОСТ 4204-77), перхлорная кислота (ГОСТ 6552-80), соляная кислота (ГОСТ 3118-77), HF (ГОСТ 10484-78), H_3PO_4 – (ГОСТ 6552-80), азотная кислота (ГОСТ 4461-77), дихромат калия (ГОСТ 2652-78), хромовый брус или проволока (99.99%), хромовая руда №166-а, хромовый концентрат №90.

Таблица 1

Содержание некоторых химических элементов в руде Шоржинского месторождения

Тип пробы	Содержание, %							
	Cr ₂ O ₃	Ni	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	п.п.п
руда	10.22	0.14	7.00	4.50	24.84	1.98	38.06	13.25
концентрат	41.10	0.092	13.45	0.39	6.22	5.69	28.00	4.96
хвост	1.60	0.18	6.72	3.50	33.18	0.20	38.86	14.98

Кислотное разложение изученных образцов проводилось с использованием микроволновой системы "ETHOS TOUCH CONTROL Microwave Labstation" ("Milestone", Италия) с 10 автоклавами (тефлоновые реакционные камеры, внутренний объем 100 мл), которая делает микроволновое разложение простым и безопасным, обеспечивает воспроизводимое разложение даже самых сложных образцов в течение минут; безопасную, надежную и удобную работу со всеми видами кислот (в том числе HNO₃, H₂SO₄, HCl, HClO₄, HF); активный контроль температуры образца непосредственно в объеме пробы; возможность контроля давления во всех автоклавах одновременно.

Количественный анализ осуществлялся методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре "Varian AA FS 240" (Австралия), работающем в пламенном режиме ацетилен – воздух или ацетилен – закись азота.

Результаты и их обсуждение

Для обеспечения полного кислотного разложения исследуемых образцов применялись индивидуальные кислоты или их смесь в различных объемных соотношениях. Согласно литературным данным, для количественного определения элементов методом ААС желательно, чтобы исследуемый раствор был солянокислым или азотнокислым. Поэтому в первую очередь нами использовались соляная и азотная кислоты.

Образец массой 0.2 г, измельченный до 0.071 мм, помещали в тефлоновый стакан автоклава (объем стакана 100 мл), предназначенного специально для микроволновых печей, добавляли азотную кислоту определённого объема и концентрации для микроволнового разложения. После герметичного закрытия автоклавов в роторах последние помещали в микроволновую печь и осуществляли кислотное разложение образца при различных температурах, времени и мощности микроволновой печи. В результате параллельных опытов было выяснено, что растворение хромитов с помощью только азотной кислоты ($\rho = 1.35-1.40 \text{ г/см}^3$) незначительно.

Аналогичные эксперименты проводили и в присутствии соляной кислоты ($\rho = 1.15-1.19 \text{ г/см}^3$). Полученные результаты также не были удовлетворительными.

Третий этап эксперимента проводили в присутствии смеси азотной и соляной кислот. Результаты эксперимента приведены в табл. 2. Следует отметить, что в ходе экспериментов давление поддерживалось постоянным ($P = 10 \text{ бар}$).

Таблица 2

Результаты (данные усреднены из нескольких экспериментов) разложения образцов в различных условиях t , T , W с помощью смеси кислот 10 мл HNO_3 ($\rho = 1.35-1.40 \text{ г/см}^3$) и 10 мл HCl ($\rho = 1.15 - 1.19 \text{ г/см}^3$)

T , мин	T , °C	W , Вт	Итог разложения
5, 10, 15, 20, 25, 30, 35	100	500, 600, 700, 800	неполное разложение
5, 10, 15, 20, 25, 30, 35	150	500, 600, 700, 800	неполное разложение
5, 10, 15	200	500, 600, 700, 800	разгерметизация автоклава
5, 10, 15	250	500, 600, 700, 800	разгерметизация автоклава

Как видно из табл. 2, при температуре до 150°C разложение практически до конца не протекает, а при более высокой температуре происходит разгерметизация системы, в результате чего процесс прерывается. Подобные результаты были получены и при различных объемных соотношениях HNO₃ и HCl.

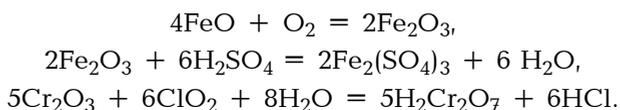
На основании этих данных можно заключить, что независимо от температуры, времени и мощности СВЧ смесь кислот HNO₃ и HCl при различных объемных соотношениях полностью не растворяет исследуемые образцы.

Неудовлетворительные результаты получены и при использовании смесей кислот HNO₃ + H₂SO₄, HCl + H₂SO₄, HClO₄ + HCl, H₂SO₄ + H₃PO₄.

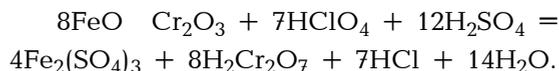
В практике иногда применяется смесь кислот HNO₃, HCl и HF (ρ = 1.123 г/см³), однако и в этом случае существенного разложения не происходит. Единственным исключением является алюминий (почти полное растворение), что объясняется наличием фтороводородной кислоты. HF реагирует с Al₂O₃: Al₂O₃ + 6HF = 2AlF₃ + 3H₂O. Разложение оксидной пленки алюминия способствует полному растворению алюминия, и в растворе могут образоваться также соли Al(NO₃)₃ и AlCl₃. Использование смеси кислот HNO₃ + HCl + HF нецелесообразно не только потому, что с помощью последней можно количественно определить только один химический элемент (алюминий), но и вследствие разложения силикатной части образца становится невозможным дать количественную оценку содержанию диоксида кремния.

В дальнейшем была выбрана смесь кислот H₂SO₄ – (ρ=1.83-1.84 г/см³) и HClO₄ (ρ = 1.41-1.54 г/см³), которая также применяется в методе классического титрования [10]. Результаты исследования приведены в табл. 3, из которой следует, что микроволновое разложение исследуемых образцов смесью кислот (98%) H₂SO₄ и (65%) HClO₄ становится возможным.

Механизм процесса можно представить следующим образом. Известно, что при нагревании HClO₄ разлагается [11]: 4 HClO₄ = 4ClO₂ + 3O₂ + 2H₂O. На процесс разложения HClO₄ действует микроволновая энергия. H₂SO₄ в свою очередь может быть катализатором. Во всяком случае, разложение HClO₄ в этих условиях, по-видимому, протекает при более низких температурах и относительно быстрее. Химизм процесса растворения можно представить следующим образом:



Таким образом, процесс разложения хромитов является сложным и (без детального обсуждения) его можно представить следующей общей схемой:



Полученный раствор имеет характерный для $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ оранжевый цвет. Однако исследования показали, что, когда $V_{\text{H}_2\text{SO}_4} < V_{\text{HClO}_4}$, раствор имеет зеленоватую окраску. Это, вероятнее всего, связано с тем, что Cr^{+3} частично переходит в Cr^{+6} .

Таблица 3

Усредненные данные ряда опытов микроволнового разложения образцов с помощью смеси кислот 10мл H_2SO_4 ($\rho=1.83-1.84 \text{ г/см}^3$) и 10мл HClO_4 ($\rho=1.41-1.54 \text{ г/см}^3$) в разных условиях t, T, W

t, мин	T, °C	E, Вт	Итог разложения
5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40	100	500, 600 700, 800	неполное разложение
5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40	150	500, 600 700, 800	неполное разложение
5, 10, 15, 20	200	500, 600 700, 800	присутствует небольшое количество осадка (черного цвета)
25, 30, 35			присутствует небольшое количество осадка (черного цвета)
5, 10, 15, 20, 25	230	700, 800	присутствует небольшое количество осадка (черного цвета)
30, 35, 40			полное разложение, (присутствует небольшое количество осадка белого цвета)

Цель дальнейших исследований – определить оптимальное объемное соотношение кислот H_2SO_4 и HClO_4 в растворе, учитывая, что полное разложение происходит при температуре 230°C и при мощности микроволновой печи 700 Вт. Экспериментально показано, что мощность ниже 700 Вт не обеспечивает соответствующий температурный режим.

Данные рис. 1 показывают, что для полного разложения хромовой руды необходимы следующие условия: объем кислот (мл) H_2SO_4 и HClO_4 – 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; время процесса – 35 мин. Аналогичная серия испытаний проводилась также для концентратов и хвостов, и установлено, что их разложение протекает в тех же условиях, что и в случае руды.

Обобщая результаты экспериментов микроволнового разложения хромовой руды, концентрата и хвоста, приходим к выводу, что условия разложения для них практически одинаковы: температура системы –

230°C; объем H_2SO_4 и $HClO_4$ – 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2, соответственно; мощность – СВЧ 700 Вт; время процесса – 35 мин.

Дальнейшие эксперименты были проведены для выбора эффективного объемного соотношения кислот. Полученные результаты приведены на рис. 2, откуда следует, что для полного растворения образцов объем смеси кислот можно уменьшить до 2 мл $HClO_4$ и 2 мл H_2SO_4 .

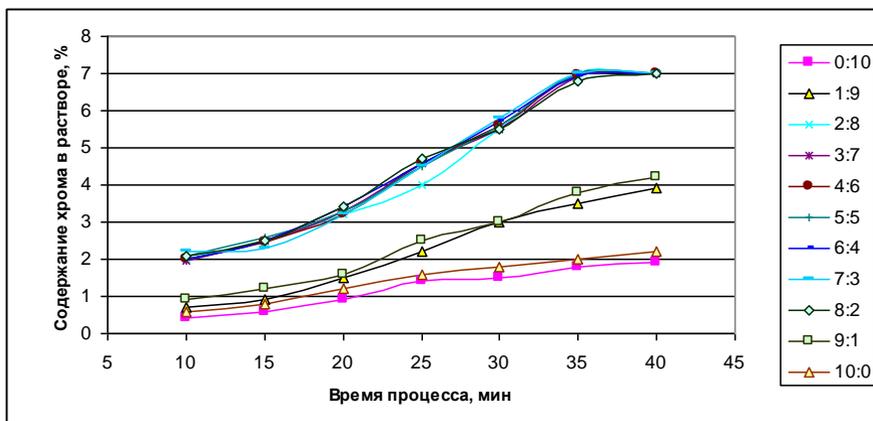


Рис. 1. Содержание хрома при разложении хромовой руды в зависимости от времени процесса: $T = 230^\circ C$, $P = 10 \text{ бар}$, $E = 700 \text{ Вт}$, $t = 35 \text{ мин}$. Соотношение чисел на рисунке соответствует объемам кислот (мл) $HClO_4$ (98%) и H_2SO_4 (65%), соответственно.

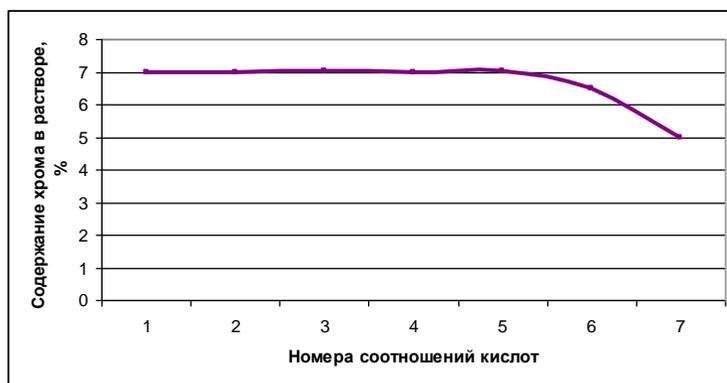


Рис. 2. Зависимость содержания хрома от исходного объема кислот H_2SO_4 и $HClO_4$ при микроволновом растворении хромовой руды: $T = 230^\circ C$, $P = 10 \text{ бар}$, $W = 700 \text{ Вт}$, $t = 35 \text{ мин}$, объемы кислот (мл) H_2SO_4 и $HClO_4$ следующие: 1 – 5.0 : 5.0; 2 – 4.0 : 4.0; 3 – 3.0 : 3.0; 4 – 2.5 : 2.5; 5 – 2.0 : 2.0; 6 – 1.5 : 1.5; 7 – 1.0 : 1.0 (вес образца 0.2 г).

Аналогичные результаты получены и для хромового концентрата, и для хвостов.

Таким образом, можно утверждать, что для определения хрома в хромовой руде, концентрате и хвосте оптимальные условия микроволнового разложения следующие: $T = 220-230^\circ C$, $P = 10 \text{ бар}$, $E = 700 \text{ Вт}$, $t = 30-35 \text{ мин}$ и объем кислот 2 мл H_2SO_4 и 2 мл $HClO_4$.

**ՔՐՈՄԱՅԻՆ ՆԱՆՔԱՔԱՐԻ, ԽՏԱՆՅՈՒԹԻ ԵՎ ԹԱՓՈՆԱՊՈՉԻ
ՄԻԿՐՈԱՆԻՔԱՅԻՆ ԹԹՎԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԼԱՎԱԳՈՒՅՆ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ**

Ա. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ռ. Ս. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է քրոմային հանքաքարի, խտանյութի և թափոնապոչի գործնականորեն ամբողջական քայքայումը միկրոալիքային թթվային քայքայման եղանակով: Առաջարկվել են լավագույն աշխատանքային պայմանները (ժամանակ, միկրոալիքային վառարանի հզորություն, ջերմաստիճան), որոնց դեպքում ստացվում են գոհացուցիչ տվյալներ: Հաստատվել է, որ օգտագործված թթուներից 2 մլ H_2SO_4 (98%) և 2 մլ $HClO_4$ (65%) ապահովում են հետազոտվող նմուշներից հետաքրքրող տարրերի (Al, Cr, Ni, Fe և այլն) ամբողջական անցումը լուծված վիճակի (նմուշի կշռանքը 0.2 գ):

**OPTIMAL CONDITIONS OF MICROWAVE ACID DECOMPOSITION
OF CHROME ORES, CHROME CONCENTRATES AND TAILINGS**

^{1,2} A. V. MANUKYAN and ² R. S. HARUTYUNYAN

^{1,2} "Lernametallurgiyai Institut" CJSC

19, Khanjyan Str, Yerevan, 0010, Armenia

²Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str, Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: alla-man@mail.ru

Present paper sets forth the method of the sample preparation of the partly decomposed chrome ores, chrome concentrates and tailings by the use of microwave and operating conditions of AAS for determination of the elements in these samples. Chrome ore, chrome concentrate and tailing samples from Shorzha ore deposit were used, the chemical composition of which was determined in advance by different known methods. Acid digestion of the samples was performed using microwave (MW) system "ETHOS TOUCH CONTROL Misrowave Labstation" (" Milestone", Italy) with 10 autoclaves (Teflon reaction chambers, with internal volume of 100 ml).

Quantitative analysis was performed by atomic absorption (AAS) spectrometer "Varian AA FS 240" (Australia), running in the combustion mode of acetylene–air and acetylene–nitrous oxide. In our research we have used acids, or mixture thereof in different proportions, by volume to ensure the total acid digestion of the studied samples. Thus, present paper explores the possibility of total decomposition of chrome ores, chrome concentrates and tailings using the method of microwave chemical decomposition. The optimum conditions, such as time, micro wave power and temperature, under which satisfactory results obtained, are also established in the paper. The article proves that among the studied acids the mixture VH_2SO_4 (98%) and $VHClO_4$ (65%) in a volume ration of 2:2 provides the dissolution of the samples studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / под ред. А.И.Бусева и Н.В.Трофимова. М., Химия, 1984, 432 с.
- [2] Чунахин М.С., Пришбыл М. Методы анализа чистых химических реактивов. М., Химия, 1984, 279 с.

- [3] *Кингстон Г.М., Джесси Л.В.* Пробоподготовка в микроволновых печах. М., Мир, 1991, 326 с.
- [4] *Кубракова И.В.* Автореф. дисс. "Микроволновое излучение в неорганическом анализе" доктора хим. наук. М., 1999, 26 с.
- [5] *Карпов Ю.А., Орлова В.А.* // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2007, т. 73, №1, с. 4
- [6] *Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С.* Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева (методы и объекты химического анализа), 2006, т. 1, №1, с. 27
- [7] Описание изобретения к патенту RU 2364851 с. 2, от 27.02.2009г., МПК G01N 1/28
- [8] *Алоян П.Г., Алоян Гайк П., Давтян А.А., Маркосян А.А., Арутюнян Т.М., Степанян И.Г.* Металлы черные, цветные, благородные, редкие металлы и редкие земли (краткое пособие). Ереван, ГЕОИД, 2006, 250 с.
- [9] Отчет по научно-исследовательской работе (по теме № 081005 ՀԼ), "Разработка технологии обогащения хромитовых руд Шоржинского месторождения с выдачей технологического регламента для проектирования фабрики" ЗАО "Лернаметалургияи институт", Ереван, 2008, 28 с.
- [10] *Пономарев А.И.* Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. М., 1966, 405 с.
- [11] Неорганическая химия / под ред. акад. Ю.Д. Третьякова. М., Academia, 2004.