

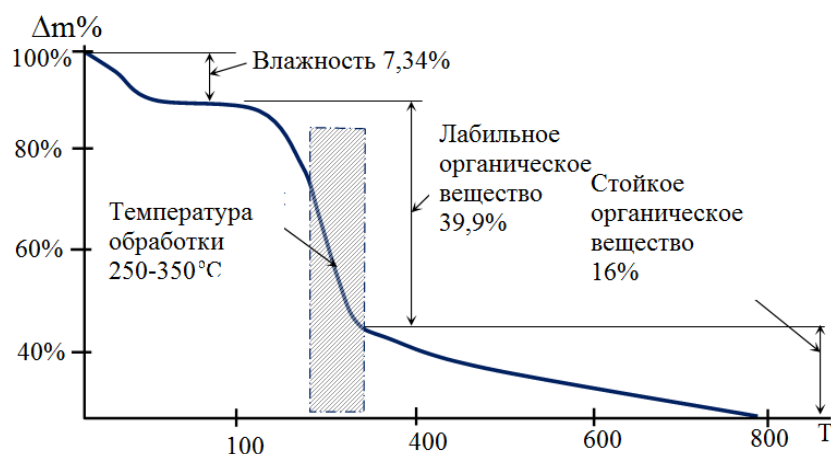


Рис. 2 Термогравиметрический анализ рисовой шелухи



Рис. 3 Структура золы после сжигания при температуре 850 °C
а - поверхность золы огрубела из-за перегрева; б- головка отделившегося диоксида кремния;
в- пористость полученного угля снизилась

Из вышесказанных исследований можно сделать вывод о том, что из рисовой шелухи можно получить и активированный уголь, и диоксид кремния. Режим сжигания играет важную роль в производстве активированного угля из рисовой шелухи. Чтобы получить активированный уголь с хорошей активностью температура сжигания должна быть меньше 850 °C.

Литература

1. Земнухова Л.А. Отходы производства риса – рисовая солома и шелуха – прибыльное, но невостребованное сырьё для промышленности [Электронный ресурс], <http://trud-ost.ru/?p=114491>.
2. Сапрыкина Л.В., Киселева Н.В. Состояние и перспективы термической переработки рисовой шелухи // Химия древесины. – Москва, 1990. – № 6. – С. 3–7.
3. Taik Nam Kim, Nguyen Van Tu, Nguyen Ngoc Minh. Исследование и производство активированного угля из рисовой шелухи во Вьетнаме // Наука и техника металлов. – 2011. – С. 38.

СПОСОБЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНЫ И РЕЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИХ СОДЕРЖАНИЙ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Е. Г. Пакриева, Ю. А. Оськина

Научный руководитель профессор Н.А. Колпакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в России актуальна проблема глубокой и комплексной переработки минерального сырья. Большинство традиционных месторождений благородных и редких металлов истощены. Поэтому необходим поиск нетрадиционных комплексных месторождений.

В Инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» Томского политехнического университета разрабатываются методики электрохимического анализа благородных и редких металлов и новые критерии прогнозирования и поиска комплексных золото-платиноидно-редкометаллических месторождений [4, 5].

Основная трудность при выделении перспективных объектов на комплексное оруденение – отсутствие надежных и экспрессных методов анализа на благородные и редкие металлы. Это связано с аналитическими сложностями. В первую очередь – недостатком методик с высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью анализов. Кроме того, большой рассеянностью и низкими содержаниями благородных и редких металлов в минералах и породах.

Коллектив центра «Золото-платина» для анализа Au, Re, элементов платиновой группы в разных типах пород, руд, минералов использует вольтамперометрический метод, в частности инверсионную вольтамперометрию. Этот метод прост, недорог, экспрессен и достаточно чувствителен (до 10^{-8} мас. %). В центре впервые разработаны методики вольтамперометрического определения золота, палладия, платины, осмия, иридия, рения и др. [1–3].

В связи с низкими концентрациями благородных и редких металлов в рудах и породах и их частым совместным накоплением в разных соотношениях, необходимо проводить предварительно стадию концентрирования и выделения этих металлов перед анализом.

Для выделения определяемого металла из матрицы пробы существуют различные химические схемы анализа. Они учитывают особенности аналитического метода определения металла. Сочетание отдельных методик концентрирования и выделения анализируемых металлов для создания оптимальной схемы анализа – сложная и необходимая задача аналитических исследований.

При определении металлов методом вольтамперометрии установлено влияние всех компонентов пробы. Это мешает анализу и искажает результаты. Поэтому для каждого металла разработана своя оптимальная схема анализа.

Платина

Навеску анализируемой пробы массой 1 г помещают в корундовый тигель и обжигают в муфельной печи при $t=700$ °C в течение 1 часа для избавления от воды и летучих соединений (S, CO₂, As, Sb, Hg и др.) Для разложения силикатов охлажденный тигель обрабатывают 5-кратным избытком концентрированной HF. Затем осторожно нагревают смесь при $t=170$ °C до появления белых паров, связанных с образованием летучей SiF₄. Раствор выпаривают на электрической плитке досуха. Если анализируемая проба содержит большое количество силикатов, обработку повторяют.

Сухой остаток в тигле растворяют в 10–15 мл «царской водки» при кипячении в течение 20 минут. При этом почти вся платина и палладий, в виде H₂[PtCl₆] и H₂[PdCl₆], частично родий, иридий, в виде H₃[RhCl₆] и H₂[IrCl₆], и основная масса неблагородных металлов (железо, медь, свинец и др.) переводятся в раствор. В нерастворенном остатке содержатся кварц, соединение осмия с иридием.

Платина в растворе находится в виде двух комплексов: H₂[PtCl₆] – большая часть – и (NO₂)[PtCl₆]. Для разрушения комплекса (NO₂)[PtCl₆] в раствор добавляют 1 мл HCl при кипячении 15 минут. При этом вся платина переходит в комплекс H₂[PtCl₆].

Жидкий осадок переносят на воронку с фильтром «синяя лента». По окончании фильтрования фильтр промывают бидистиллированной водой. Фильтрат выпаривают до «влажных» солей.

Растворы с «влажными» солями разбавляют небольшим количеством воды и проводят осаждение по каплям NaOH до «схватывания» осадка. При этом происходит окисление «неблагородных» металлов, в частности железа, до высших степеней окисления. Платина переходит в другой комплекс – гексахлорплатинат натрия H₂[PtCl₆].

Полученные гидроокиси различных металлов отделяют от комплексного соединения платины (IV) путем непродолжительного фильтрования. Фильтрат выпаривают до сухого остатка.

В колбы с сухим остатком по каплям добавляют HCl для нейтрализации избытка NaOH, а также для перехода платины в хлоридные комплексы [PtCl₆]²⁻. Полученную «шипящую» смесь оставляют на плите для выпаривания до сухого остатка.

Упаренный раствор разбавляют до растворения осадка бидистиллированной водой и отправляют на анализ для определения платины методом инверсионной вольтамперометрии.

В таблице 1 приведены метрологические показатели правильности схемы анализа.

Таблица 1

Результаты определения содержания платины (IV) в стандартных образцах (СО)
медно-никелевых руд (n=9, P=0,95)

СО	Содержание Pt в СО, г/т	Найдено Pt, г/т	Относительное значение показателя точности ±δ, %
СОП 107.1	4,1	3,0	37
ВП-2	2,64	3,18	39
СОП 108.1	2,50	1,87	40

Рений

Для выделения рения нами выбран дистилляционный метод, основанный на летучести рения в виде ReO_7 из горячих высококипящих растворов. При выделении рения большую роль играет температурный режим дистилляции, скорость пропускания газов. Несоблюдение этих условий приводит либо к неполной отгонке рения, либо к частичной отгонке молибдена (в основном отгонка используется для отделения рения от молибдена).

Отгонку рения нами рекомендовано вести из 98% H_2SO_4 при 290-300 °С в токе воздуха. В дистиллят переходят в основном Se, As (III), в сравнительно меньших количествах – Hg, Sb, Mo, Bi и Te.

Для перевода рения в раствор навеску пробы смачивают 1 М NaOH и добавляют 30 % H_2O_2 в соотношении 1:4. Растворы гидроксида натрия с пероксидом водорода растворяют молибден, вольфрам, рений с образованием соответствующих кислот. Пероксид водорода также окисляет элементную серу. После разложения пробу перегоняют в течение 30-40 минут, и рений переходит в раствор в форме переннат-иона $[\text{ReO}_4^-]$.

Оценка правильности методики проводилась методом «введено-найдено». Для этого к навеске стандартного образца доломита $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, не содержащего рений, добавляли известную концентрацию стандарта перренат-иона. Затем проводили все стадии химической пробоподготовки и вольтамперометрическим методом фиксировали полученные результаты (табл. 2).

Таблица 2

Результаты оценки правильности методом «введено-найдено» (n=9; P=0,95)

Введено рения, г/т	Найдено рения, г/т	Относительное значение показателя точности $\pm\delta$, %
0,200	0,209	36
0,500	0,516	34
2,000	2,084	33

Научные исследования, проводимые в Инновационном научно-образовательном центре «Золото-платина» Национального исследовательского Томского политехнического университета под руководством профессора, д.г.-м.н. А. Ф. Коробейникова, позволили оценить вольтамперометрическим методом содержания платины, золота, рения и других металлов в ряде золоторудных, медно-порфировых, редкометалльных, железорудных и других типах месторождений Сибири, Урала, Тывы, Казахстана (Сухой Лог, Неждановское, Саралинское, Ольховско-Чебижинское, Коммунарское, Воронцовское, Бакырчинское, Боко-Васильевское и др.), где были установлены повышенные содержания этих металлов, вплоть до промышленно-значимых [4, 5].

Данное исследование позволило разработать рациональные методы пробоподготовки при анализе минерального сырья на Pt и Re, что дает теоретическую базу для разработки и уточнения технологий прогнозирования, поисков и оценки нетрадиционных и традиционных типов стратегически важного минерального сырья

Работа выполнена в рамках гос. задания «Наука» № 1.1312.2014.

Литература

1. Ustinova E.M., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. Anodic stripping determination of Pt (IV) based on the anodic oxidation of In from electrochemically deposited Pt-In alloy phases // J. Solid State Electrochem., 2012. – Vol. 16. – № 7. – P. 2425 – 2428.
2. Пат. 2426108 Россия МПК G 01 №27/06. Способ определения платины в рудах методом инверсионной вольтамперометрии. Габдурахманова (Устинова) Э. М., Глызина Т.С., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Заявлено. 30.04.2010; Оpubл. 10.08.2011, Бюл. № 22. – 6 с.: ил.
3. Пат. 2490625 Россия МПК G01N27/48. Способ определения рения кинетическим вольтамперометрическим методом в водных растворах природного и техногенного происхождения. Глызина Т.С., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А., Оськина Ю.А., Устинова Э.М. Заявлено 14.03.2012; Оpubл. 20.08.2013, Бюл. № 23. – 6 с.: ил.
4. Коробейников А.Ф. Платинометаллы: месторождения мира. Т. III. Комплексные золото-редкометалльно-платиноидные месторождения. – М.: Научный мир, 2004. – 236 с.
5. Коробейников А.Ф. Научные основы прогнозно-минералогических и поисковых исследований на благороднометалльное оруденение // Известия Томского политехнического университета. Науки о Земле. – Томск, 2011. – Т. 318. – № 1. – С. 14 – 22.