



УДК 669.786: 621.365.2

АНАЛИЗ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ ЭСА-ИСП

Г. М. Григоренко, Я. П. Грыцкив,
Л. Н. Чубов, А. Я. Грыцкив

Разработаны методики полного анализа химического состава железорудного концентрата методом эмиссионной спектроскопии индуктивно связанной плазмы (ЭСА-ИСП). Показано, что созданные методики значительно сокращают продолжительность химического анализа сырья и обеспечивают необходимую точность результатов измерений.

Procedures have been developed for a full analysis of chemical composition of iron ore concentrate using the method of emission spectrometry of inductively coupled plasma (ESA-ISP). It is shown that the developed procedures reduce greatly the duration of chemical analysis of raw material and provide the required accuracy of results of measurements.

Ключевые слова: железорудный концентрат; химический состав; метод анализа ЭСА-ИСП

Перестройка черной металлургии Украины после распада бывшего СССР на первом этапе характеризовалась переориентацией рынков сбыта. Этому способствовали дезинтеграция и спад промышленного производства в странах СНГ. Для поставок стального проката в страны дальнего зарубежья требовалась международная сертификация продукции. Вскоре в Украине появились филиалы таких центров, как Тюф Рейнланд, Бюро Веритас, СЖС Украина, Алекс Стюарт и др. Эти фирмы осуществляли оформление сертификатов на экспортируемую продукцию как металлургического профиля, так и других отраслей производства (сельскохозяйственного, пищевого, фармацевтического направлений). Для этого использовали аналитические возможности лабораторий ведущих предприятий соответствующей отрасли Украины, иногда привлекали и зарубежные.

В дальнейшем крупные металлургические предприятия, ориентированные на поставки продукции за рубеж, сертифицировали свои производства по ISO, провели международную аккредитацию лабораторий по ISO 17025, предварительно оснастив их современными эмиссионными спектрометрами ведущих мировых производителей.

Второй этап трансформации металлургического производства начался несколько позже и характеризовался переориентацией сырьевой базы метал-

лургии. Железорудные концентраты и окатыши зарубежных производителей начали использовать для выплавки сталей на украинских предприятиях. В свою очередь украинские обогатительные комбинаты стали активно продвигать свою продукцию на рынки развивающихся металлургических предприятий востока. Потребовался оперативный и достаточно точный контроль химического состава железорудного сырья, поставляемого по контрактам, в том числе и для определения ставок таможенных пошлин.

До настоящего времени анализ химического состава железорудного сырья производили химическими методами согласно стандартам Украины ДСТУ ГОСТ 23581.0:2008; ДСТУ ГОСТ 23581.22:2008. А это восемнадцать отдельных нормативов на методы определения примесных химических элементов или их оксидов, два стандарта — железа оксидного и общего, два стандарта — влаги и химически связанной воды, один стандарт — нерастворимых примесей. Кроме перечисленных нормативных документов, существует стандарт ДСТУ ГОСТ 26482:2008 на химический метод определения металлического железа. Очевидно, что проведение полного или даже выборочного анализа железорудного концентрата — процедура трудоемкая и продолжительная, требующая наличия большой химической лаборатории, укомплектованной штатом квалифицированных химиков-аналитиков.

Развитие инструментальных аналитических методов (рентгеноспектральный анализ, оптическая



эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), совершенствование их приборной базы позволили существенно упростить аналитические процедуры. Анализ большинства компонентов данными методами проводится в рамках одного измерения, что позволяет сократить длительность анализа и повысить точность результатов.

Наличие в аналитической испытательной лаборатории ИЭС им. Е. О. Патона малогабаритного спектрометра ICP последнего поколения (массой менее 70 кг) позволило решить задачу создания методики анализа железорудного сырья с определением максимально возможного количества компонентов в одной измерительной процедуре с погрешностью не хуже требований стандартных методик.

ICP – спектрометр модели iCAP 6500 DUO (фирма «Thermo Electron Corporation») – оснащен оптической системой со скрещенной дисперсией «Эшелле-решетки» с малоугловой призмой и двойным наблюдением плазмы (аксиальным и радиальным). Кроме того, полупроводниковый детектор в виде двумерного массива 540×540 светочувствительных элементов с диапазоном регистрируемого спектра 166,25... 847 нм и компьютерная программа прибора обеспечивают одновременное (параллельное) измерение до 200 аналитических линий. Это позволяет включать в создаваемые методики анализа десятки элементов и (что особенно важно) регистрировать для каждого элемента по 3... 4 аналитические линии.

Последнее дает возможность проанализировать вероятные спектральные наложения и избежать связанных с ними погрешностей анализа для проб с переменным элементным составом, а также построить калибровочные прямые в широком диапазоне концентраций (в пределах 3... 5 порядков).

Данная особенность имеет значение при анализе сырьевых материалов, в том числе железосодержащих руд. Перечисленные характеристики совместно с использованием в измеряемых растворах внутренних стандартов позволяют, в конечном итоге, достичь высокой чувствительности и стабильной воспроизводимости результатов анализа.

Технология производства концентрата предусматривает обогащение железорудного сырья при температуре свыше 1000 °С. Основной компонент концентрата Fe_2O_3 , нагретый до 1200... 1300 °С, в последующем не растворяется даже в кипящих кислотах [1]. Указанное свойство существенно затрудняет приготовление раствора из пробы концентрата для анализа его методом спектрометрии ICP.

Нами разработаны две новые методики разложения железорудного концентрата: способом сплавления с пиросульфатом лития при относительно низких температурах и растворением в смеси концентрированных соляной, азотной и плавиковой кислот в условиях микроволнового нагрева под давлением.

Первая из предлагаемых методик является альтернативой известному способу разложения веществ сплавлением с пиросульфатом калия, описанному

в работе [2]. Ее преимущество заключается в возможности точно определять содержание калия, который, в отличие от лития, хотя и в следовых количествах, но присутствует и контролируется в составе руды.

Экспериментально установлено, что сплавление с пиросульфатом лития эффективно осуществлять при 450 °С, в то время как для получения аналогичного результата при разложении с солью калия необходимы значения температуры свыше 800 °С.

Поскольку пиросульфат лития $Li_2S_2O_7$ квалификации реактива для анализа промышленностью не выпускается, его получали лабораторным путем при температуре выше 200 °С путем взаимодействия карбоната лития с персульфатом аммония.

Методика анализа железорудного концентрата с использованием первого способа получения раствора пробы включает три стадии: сплавление пробы с образующимся в начале процесса пиросульфатом лития, растворение плавня в смеси кислот и спектральное измерение раствора на спектрометре iCAP 6500.

В экспериментах мы использовали следующую последовательность процедур. Навеску размолотой руды в количестве $(0,1 \pm 0,01)$ г смешивали в кварцевом тигле с 10 г смеси Li_2CO_3 и $(NH_4)_2S_2O_8$, в которой соотношение последних составляло 1:5. Добавляли несколько капель воды для активации реакции и нагревали на электроплите до полного разложения образующегося карбоната аммония и испарения воды. Затем тигель ставили в муфельную печь и нагревали при 450 °С до визуального наблюдаемого прекращения образования паров сернистого ангидрида, свидетельствующего о полном завершении реакции.

После охлаждения тигля находящийся в нем пламень смывали дистиллированной водой и переносили в стеклоуглеродный стакан, добавляли 20... 50 мл концентрированной HNO_3 и 1... 2 г $NH_4F \cdot HF$ для разложения кремниевой кислоты. Раствор кипятили 10... 20 мин до полного осветления. Затем охлаждали до комнатной температуры и переносили в мерную полипропиленовую колбу вместимостью 250 мл.

Для проведения спектрального анализа аликвоту раствора в объеме 25 мл разбавляли в мерных полипропиленовых колбах вместимостью 250 либо 500 мл. Для определения содержания железа готовили отдельное разбавление исходного раствора с кратностью 100 и более раз.

По второй методике растворение пробы осуществляли с использованием специально предназначенной для этих целей печи СВЧ марки Mars фирмы «СЕМ Corporation». Преимущества методики СВЧ разложения концентрата заключаются в возможности задавать и четко контролировать сразу три параметра (температуру, давление и продолжительность процесса), варьируя мощность и время включения генератора. Кроме того, при герметичных условиях микроволнового разложения исключаются случайные погрешности анализа, характер-



ные для методик сплавления по причине вскипания расплава или попадания элементов, испаряющихся из футеровки муфеля, в тигли.

Растворение осуществляли в микроволновой печи в течение 25 мин. Мощность нагрева (400...800 Вт) устанавливали таким образом, чтобы во фторопластовых стаканах НР-500 температура реакции плавно поднималась до 200...210 °С. В первую очередь контролировали реакцию по температуре, предотвращая возможность резкого повышения давления.

Стаканы указанной марки снабжены плотно прилегающими прижимными крышками, а также небольшими отверстиями со сменными предохранительными мембранами. При избыточном давлении (3 МПа) разрывные мембраны эффективно предохраняют емкости от деформации и повреждения.

Условия разложения выбирали такими, чтобы с одной стороны, раствор оптимально заполнял рабочий объем стакана, а с другой — при заданных температуре и давлении гарантировалась герметичность системы. При выполнении указанных требований достигали полного исключения потерь компонентов жидкой фазы и летучих соединений.

После завершения реакции и охлаждения раствор из стакана переносили в полипропиленовую мерную колбу вместимостью 50 либо 100 мл. После разбавления отбирали несколько аликвот требуемого объема, а в оставшемся растворе находили серу и фосфор. Содержание других элементов, входящих в состав концентратов в существенно больших количествах, определяли путем кратного разбавления отобранных аликвот. Общая концентрация компонентов не должна превышать 100 ppm.

Результаты элементного анализа состава концентратов, полученные по рассматриваемым методикам анализа железорудного сырья, представлены в таблице. Как следует из полученных данных, содержание компонентов характеризуется близкими значениями. Несколько завышенное количество оксидов калия и натрия, определенное по методике сплавления, объясняется их примесью в реактивах и возможным попаданием этих элементов в тигли из футеровки муфеля.

Разложение при нагревании кремнийсодержащих материалов в плавиковой кислоте сопровождается активной потерей кремния в виде летучего SiF₄. Установленной позитивной особенностью микро-

Сравнительная оценка содержания компонентов в образцах железорудного концентрата по данным двух методик анализа

Компонент	Образец № 1		Образец № 2	
	Сплавление с Li ₂ S ₂ O ₇	Микроволновое разложение под давлением	Сплавление с Li ₂ S ₂ O ₇	Микроволновое разложение под давлением
Al ₂ O ₃	0,36	0,41	0,46	0,60
CaO	0,46	0,34	0,55	0,47
Cr ₂ O ₃	0,11	0,065	0,16	0,094
Fe ₂ O ₃	86,7	86,6	86,6	86,7
MgO	0,58	0,64	0,84	1,10
MnO	0,044	0,031	0,050	0,039
K ₂ O	0,19	0,068	0,20	0,15
Na ₂ O	0,20	0,062	0,21	0,096
P ₂ O ₅	0,015	0,014	0,013	0,014
SO ₂	–	0,010	–	0,006
SiO ₂	4,52	4,62	8,38	10,59
TiO ₂	0,046	0,077	0,055	0,113

волнового разложения в закрытой системе под давлением является то, что весь кремний остается связанным в растворе в виде гексафторкремниевой кислоты [3]. Как показали результаты, за время последующей операции разбавления раствора и непосредственного анализа указанная кислота заметно не разлагается и, как следствие, потеря кремния в виде тетрафторида не обнаружена.

Исходя из полученных результатов разработанные методики целесообразно рекомендовать для широкого использования в химико-аналитических лабораториях металлургических предприятий при контроле состава железорудного сырья.

1. *Химическая энциклопедия*: в 5 т. / Под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Сов. энцикл., 1990. — Т. 2. — 131 с.
2. *Анализ минерального сырья* / Под ред. Ю. Н. Книповича и Ю. В. Морачевского. — Л.: ГХИ, 1969. — 301 с.
3. *Химическая энциклопедия*: в 5 т. / Под ред. И. Л. Кнунянца. — М.: Сов. энцикл., 1990. — Т.2. — 507 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 20.05.2011