

**АНАЛИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ, ХВОСТОВ
И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ
НА ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ СПЕКТРОМЕТРЕ
(на примере Рубцовского полиметаллического комбината)**

В.В. Хиллер, Н.П. Горбунова, Е.Н. Хижняк, О.Э. Дюкарева

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) имеет очень большое практическое значение, его применяют во многих отраслях – в науке, медицине, промышленности, геологии и др. В последние годы во многих материаловедческих лабораториях РФА внедрен в производство взамен традиционного химического; он значительно производительнее и дешевле. Важно и привлекательно для исследователей и то, что рентгенофлуоресцентные методики анализа являются неразрушающими, сохраняющими образец в исходном состоянии. Материаловедческие лаборатории оснащаются спектрометрами нового поколения, в том числе энергодисперсионными. Цветная металлургия – отрасль, в которой для контроля технологических процессов и качества готовой продукции наиболее широко используется рентгенофлуоресцентный анализ. Характер производственных процессов на обогатительных фабриках таков, что существует необходимость знать о содержании основных элементов во всех продуктах технологического процесса. Экспресс-анализ полиметаллических руд и концентратов во всех отношениях является сложной аналитической задачей. Методические сложности обусловлены сильно проявленными эффектами селективного поглощения и возбуждения рентгеновского излучения, вызывающими соответствующие межэлементные влияния и сложные зависимости интенсивностей линий от содержания определяемых элементов в пробе.

Исходное сырье, которое поступает на фабрику, представляет собой руду определенного месторождения. Пройдя стадии измельчения, грохочения и гидроциклирования, руда попадает на флотацию и называется сливом. Слив является первым продуктом для экспресс-анализа. Далее необходим анализ получаемых концентратов после флотации и товарных концентратов после перемешивания. Последними пробами для экспресс-анализа являются хвосты.

Наиболее полное описание экспресс-анализа на полиметаллических обогатительных фабриках дано в пособии [Веригин, 2005]. По-

скольку диапазон измерения концентраций в различных продуктах очень велик – от сотых долей процента в хвостах до десятков процентов в концентратах, градуировку выполняют для каждого из исследуемых продуктов. Состав анализируемых проб может меняться в широких пределах (даже для одного продукта и одного месторождения), не говоря уже о случае, когда исходная руда поступает на анализ с разных месторождений. При расчете содержаний необходимо проводить учет матрицы. Наиболее подходящим при экспресс-анализе является метод стандарта фона рассеянного излучения [Бахтиаров, 1985; Веригин, 2005]. Автор отмечает, что при анализе полиметаллических руд и продуктов их обогащения мы сталкиваемся с сильным взаимовлиянием определяемых элементов, поэтому в уравнения связи для расчета концентрации должны быть включены члены, учитывающие эти влияния.

Следует отметить, что допустимые расхождения для экспресс-анализа несколько выше, чем для количественного химического анализа, поэтому требования к аппаратурной погрешности невысоки (не более 1 %).

При анализе готовой продукции, кроме результатов по основным элементам, необходимо получать данные о содержании примесей в продукте, регламентированном техническими условиями на тот или иной концентрат. Качество выполнения измерений концентрации основных и дополнительных элементов должно соответствовать требованиям количественного химического анализа.

В пособии [Веригин, 2005] описаны особенности анализа некоторых дополнительных элементов, таких как кремний, мышьяк, кадмий, олово.

Отличительной особенностью анализа основных элементов в их концентратах является тот факт, что основу пробы составляет определяемый элемент, а, следовательно, матрица не изменяется, и не происходит вырождения интенсивности по концентрации. Это обстоятельство приводит к тому, что зависимости интенсивнос-

ти от концентрации для определяемых элементов линейны. При градуировке необходимо учесть только взаимное влияние элементов друг на друга с помощью уравнения связи.

Цель работы: применение рентгенофлуоресцентного определения техногенных объектов цинка, меди, свинца и железа в полиметаллических рудах, концентратах и хвостах обогащения с использованием энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров EDX-700 HS на примере Рубцовского полиметаллического комбината.

Исследуемые объекты. Рубцовское месторождение содержит полиметаллические руды, состоящие из четырех основных минералов: галенита (PbS), сфалерита (ZnS), халькопирита (CuFeS₂) и пирита (FeS₂). В результате обогащения полиметаллической руды в качестве товарных продуктов выпускается три вида концентратов: медный, свинцовый и цинковый. Анализуются порошкообразные пробы руды, концентратов, хвостов и промежуточных продуктов обогащения.

На данный момент сложность анализа заключается в нестабильности работы обогатительной фабрики, в существенном разнообразии горной массы, поставляемой на переработку (трудновскрываемые руды, сильно различающиеся по минеральному составу, предполагаемое использование в переработку коры выветривания с высоким содержанием вторичных минералов Pb, Zn, Cu, Fe и самородной меди). В дальнейшем предполагается использовать руды других месторождений в пределах 100-километровой зоны от промплощадки Рубцовского рудника. Следует отметить, что в настоящее время на результаты работы лаборатории сказывается отсутствие опыта и низкая квалификация ее персонала.

Пробоотбор и пробоподготовка. Для обогащения руды на фабрике используется процесс флотации. Упрощенная схема процесса обогащения с местами отбора проб приведена на рис. 1.

Отбор проб производится автоматически на каждом из обозначенных участков. Пробы подразделяются на часовые, сменные, суточные, месячные и квартальные. Масса пробы 200-500 г. Поступающая в лабораторию с гидроциклона пульпа имеет крупность 0,074 мм; порошкообразные пробы в случае превышения крупности 0,074 мм дотираются на шаровых мельницах. После сушки в сушильных

шкафах пробы поступают в экспресс-лабораторию на анализ. Рентгенофлуоресцентный анализ порошковых проб проводится в стандартных пластиковых кюветах с дном из майларовой пленки. Набивка пробы производится в металлические держатели вручную.

Для исследования представителями экспресс-лаборатории было предоставлено 99 проб, соответствующих основным объектам технологического процесса: слива – исходной руды, поступающей на флотацию после дробления и измельчения, концентратов – медного, цинкового и свинцового, а также их хвостов и промежуточных продуктов обогащения.

Для каждой пробы содержания основных элементов определены в лаборатории ОАО «Сибирь-Полиметаллы» методами мокрой химии (титриметрический анализ согласно ГОСТ) и рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометрах EDX-700HS. Кроме этого были отобраны типичные образцы руд и минералов на рудном складе предприятия.

Метод исследования. В экспресс-лаборатории ОАО «Сибирь-Полиметаллы» проводится поточный анализ производственных проб с использованием двух энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров EDX-

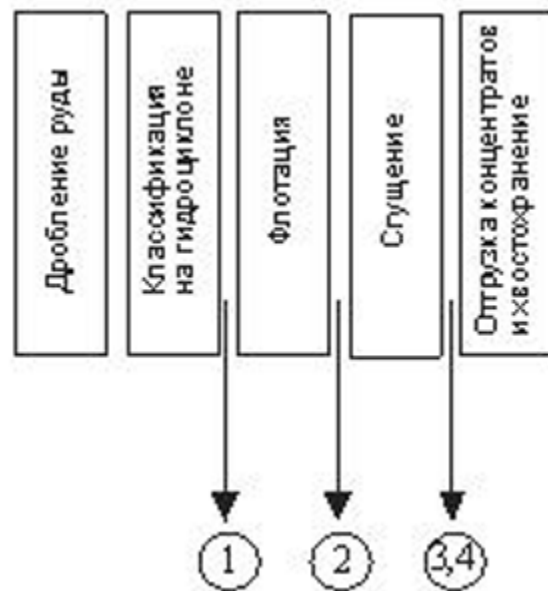


Рис. 1. Упрощенная схема процесса обогащения с местами отбора проб.

1 – отбор проб слива с гидроциклона, 2 – отбор проб перед сгустителем, 3 – отбор проб трех концентратов, 4 – отбор проб технологических и отвальных хвостов.

700HS. Особенности приборов являются рентгеновская трубка с родиевым анодом небольшой мощности (ток – от 1 до 1000 мкА, напряжение – от 5 до 50 кВ), расположенная близко к анализируемому образцу, и полупроводниковый Si(Li) детектор, охлаждаемый жидким азотом. Прибор оборудован вакуумной системой для повышения чувствительности определения легких элементов (Na, K, Mg, Al, Si и т.д.), 16-позиционной турелью и видеокамерой для выбора точки анализа.

Программное обеспечение прибора EDX-700 HS предусматривает цифровую обработку профилей полученных спектров (измерение интенсивности пиков по площади и разделение контуров спектральных линий, автоматическую и ручную коррекцию фона с аппроксимацией несколькими различными функциями), режим матричной коррекции и статистическую обработку полученных результатов анализа.

Анализ проводится с получением градуировочных кривых. В качестве стандартных образцов используются рабочие пробы с содержаниями основных элементов, определенных химическими методами.

Результаты и обсуждение. Сопоставление результатов химического и рентгенофлуоресцентного анализа производственных проб. Нами выполнен анализ данных рентгенофлуоресцентного анализа 11 комплектов продуктов технологического процесса (в каждый комплект входят девять анализируемых объектов – слив, отвальные и технологические хвосты, три основных концентрата перед сгустителем и после фильтра) по содержаниям четырех основных элементов, выполненных в экспресс-лаборатории обогатительной фабрики ОАО «Сибирь-Полиметаллы» на двух энергодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах EDX-700HS.

Из полученных данных видно, что фиксируется значимое расхождение результатов РФА и ХА по всем определяемым элементам, причем явной связи с химическим и минералогическим составом исследуемых проб не прослеживается. Полученные в лаборатории данные не надежны. Необходимо вскрыть причины расхождения аналитических данных РФА и ХА. Для удовлетворительной работы лаборатории Рубцовского полиметаллического месторождения необходимо учитывать следующие факторы, влияющие на расхождение данных РФА и химического анализа:

1. Анализ порошкообразных проб без прессования таблеток со связующим веществом.

2. Некорректный выбор аналитических линий, приводящий к систематическим отклонениям результатов от данных химического анализа (требуется использование $Zn-K_{\beta}$ и $Fe-K_{\beta}$ линии при измерении цинка и железа в пробах).

3. Некорректный способ обработки полученных сигналов. Требуется детальный анализ получаемых результатов при использовании расчета интенсивностей аналитических пиков способом интегрирования (Integration) и «подгонки» (Fitting).

4. Некорректный выбор уравнения для аппроксимации градуировочного графика (градуировочные графики для железа, свинца и цинка необходимо аппроксимировать нелинейной (квадратичной) зависимостью, для меди – линейной).

5. Влияние возможных неоднородностей проб, погрешностей квартования и отбора проб (требуется создание СО во всем диапазоне измеряемых концентраций).

6. Влияние матрицы и взаимовлияние линий определяемых элементов.

Сопоставление результатов анализа, полученных на двух спектрометрах EDX-700HS в экспресс-лаборатории ОАО «Сибирь-Полиметаллы». Для сравнения и сопоставления работы двух рентгеновских спектрометров EDX-700HS для определения элементов Fe, Cu, Pb и Zn нами проанализированы полученные для них индивидуальные градуировочные кривые по серии рабочих проб, представленных экспресс-лабораторией (содержания элементов Fe, Cu, Pb и Zn в данных пробах были определены химическим анализом ОАО «Сибирь-Полиметаллы»). Пробы были спрессованы в таблетки с поливиниловым спиртом на гидравлическом прессе при давлении 200 кг/см^2 в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН. Пробы были измерены нами в экспресс-лаборатории на обоих приборах при одинаковых условиях возбуждения и измерения спектров (напряжение 50 кВ, сила тока 10 мкА, время анализа 40 с, коллиматор 10 мм, в воздухе). При юстировке и запуске приборов были достигнуты следующие результаты, что занесено в протоколы поверки: разрешение детектора для EDX-700HS (№ 1) составляет 152,46 эВ, для EDX-700HS (№ 2) – 152,75 эВ.

Из полученных данных видно, что в ла-

боратории ОАО «Сибирь-Полиметаллы» фиксируется значимое расхождение результатов на двух приборах EDX-700HS по всем определяемым элементам. Полученные в лаборатории данные статистически не надежны. Приведенные выше выводы носят предварительный характер. Они требуют дополнительного изучения. Необходимо вскрыть причины расхождения аналитических данных. Для удовлетворительной работы лаборатории необходимо согласовать работу спектрометров в рамках выполнения НИР по отработке методики рентгенофлуоресцентного анализа состава продуктов. Необходимо учесть и проанализировать влияние различных факторов, обуславливающих расхождение данных РФА на двух спектрометрах.

В ходе работ выполнено следующее:

1. Произведено обследование технологического процесса обогащения полиметаллических руд на обогатительной фабрике, а также обследование проб, подлежащих анализу рентгено-флуоресцентным методом в экспресс-лаборатории.

2. Произведено изучение реализованных в экспресс-лаборатории методик выполнения измерений на спектрометре EDX-700HS: выбора аналитических линий определяемых элементов, инструментальных условий получения рентгеновских спектров (напряжения, силы тока на рентгеновской трубке и времени интегрирования), параметров обработки полученных спектров (расчета интенсивностей аналитических линий, расчета и учета фона), построения градуировочных характеристик.

3. Проведено сопоставление результатов анализа при определении железа, меди, цинка и свинца на обоих рентгеновских спектрометрах EDX-700HS.

Список литературы

Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии / А.В. Бахтиаров. Ленинград: Недра, 1985. 144 с.

Веригин А.А. Рентгенофлуоресцентный анализ на приборах с энергетической дисперсией / Учебное пособие. Усть-Каменогорск: Издательство ВКГУ им. С. Аманжолова,

2005. 222 с.

Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Изд-во Химия, 1982. 208 с.

Лукьяненко Е.М., Грязнов А.Ю. Об эффективности фильтрации первичного и вторичного излучения в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе // Тез. докл. XVI Уральской конф. по спектроскопии. Екатеринбург, 2003. 89 с.

ОСТ 41-08-212-82. Управление качеством аналитической работы. Классификация методов анализа минерального сырья по точности результатов. Москва, 1982.

Пономарев А.И. Методы химического анализа минералов и горных пород: Силикаты и карбонаты. Москва: Изд-во АН СССР, 1951. Т. 1. 334 с.

Предварительный патент ИПК GO1N23/223 / Веригин А.А. // «Способ многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа» РК №4348. 1997.

Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов / А.Г. Ревенко. Новосибирск: ВО Наука, 1994. 264 с.

Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: состояние и тенденции развития (обзор) // Зав. лаборатория. 2000. Т. 66. № 10. С. 3-19.

Ревенко А.Г. Совершенствование рентгенофлуоресцентного анализа с дисперсией по энергии (обзор) // Зав. лаборатория. 1992. № 6. С. 12-17.

Ревенко А.Г., Дабагов С.Б. Развитие рентгенофлуоресцентного анализа в России в 1999-2000 гг. (обзор) // Зав. лаборатория. 2002. Т. 68. № 5. С. 3-14.

Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях / Под ред. Х. Эрхардта (пер. с нем.). М.: Металлургия, 1985. 259 с.

Смагунова А.Н., Розова О.Ф., Скрибко Н.Н. Рентгенофлуоресцентный анализ порошковых продуктов черной металлургии (обзор) / Зав. лаборатория. 1997. № 9. С. 28-35.

Bruker advanced X-ray solutions (GMBH D76181 Karlsruhe Germany). Пробоподготовка для рентгеновского анализа. Каталог. 45 с.