

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и Л. Д. ПЛАКСИНА

РАЦИОНАЛЬНЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ШЛАМА ОТ ЭЛЕКТРОЛИЗА НИКЕЛЯ

Целью физико-химического исследования шламов является установление научных основ для химического обогащения их перед последующей переработкой.

Эти исследования представляют также большой интерес для характеристики анодного процесса при электролизе никеля и для научно-технического обоснования методики опробования шламов.

Знание форм соединений отдельных элементов в шламах дает возможность осуществить селективную обработку последних теми или иными растворителями, т. е. дает возможность выбрать схему обогащения шламов.

Для исследования служила средняя проба шлама, представляющая электролитный шлам после никелевого электролиза, высушенный, протертый через сито и обработанный водой для отделения основной массы растворимых сульфатов никеля, железа и меди.

1. Определение объемного и удельного веса шлама

а) Определение объемного веса шлама

Объем сосуда — 1000 мл
Вес сосуда с насыпанным шламом — 1206 г
Вес сосуда — 95 г
Вес шлама — 1111 г

$$\text{Объемный вес шлама} = \frac{1111}{1000} = 1.11.$$

б) Определение удельного веса шлама

Удельный вес шлама определялся в пикнометре с керосином при температуре термостата 20°. Удельный вес шлама равен 2.73.

2. Ситовые анализы шлама

Исходя из представлений о процессе никелевого электролиза, можно было ожидать в составе шлама крупной скраповой фракции, мнимой крупной фракции, образованной скомковавшимися частицами, и собственно шлама.

Исследование частиц шламов под микроскопом и предварительно сделанные ситовые анализы показали, что большой выход материала в крупные классы (до 70%) объясняется наличием скомковавшихся частиц.

Поэтому перед ситовым анализом отобранная средняя проба шлама подвергалась дополнительной операции—легкому растиранию стеклянным цилиндром на клеенке.

Для установления ситового анализа нами был принят метод сухого отсева, хотя он и менее точен при наличии в материале скомковавшихся частиц.

Мокрый метод отсева был нами отвергнут из-за наличия в шламе значительного количества растворимых в воде сульфатов.

Ситовые анализы делались из навесок в 200 г в ситах Тайлора на встряхивателе Ротап в течение 1 часа.

Средние результаты ситовых анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Классы, меш	Выход класса, г	Выход класса, %	Кумулятивный, %
+ 28	6.64	3.32	3.32
+ 35	5.86	2.98	6.30
+ 65	59.09	29.54	35.84
+ 100	33.35	16.68	52.52
+ 200	26.6	13.3	65.82
+ 250	55.07	27.54	93.36
- 250	13.39	6.64	100.00

Итого . . 200 100.00

Надо отметить, что до выполнения ситового анализа из общего количества шлама (3 кг) нами были выделены крупные куски, представляющие сульфиды металлов с металлическими включениями никеля. Куски имели размер от 20 до 30 мм и в сумме весили 72 г, что составляет 2.4% веса первичного шлама.

3. Определение распределения металлов по классам ситового анализа

Проделав ситовые анализы шламов, мы считали необходимым проанализировать, каким образом распределяются по классам ситового анализа медь и никель.

С этой целью от каждого класса были отобраны параллельные навески по 1 г, которые подвергались химическому анализу. Результаты химических анализов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Классы, меш	Распределение по классам ситового анализа (в %)	
	Cu	
- 250	9.79	26.15
+ 250	9.34	26.68
+ 200	8.60	30.18
+ 100	8.54	30.81
+ 65	8.14	33.12
+ 28, + 35	4.20	53.56

Можно отметить, что крупные классы (+28 и +35 меш) составляют относительно невысокий процент веса шлама (6.3%) и состоят преимущественно из никеля.

Наибольшая часть шламов (по весу) падает на классы -35, +250 меш (80%).

Процентное содержание меди в этих классах возрастает в два раза по отношению к содержанию в классах +35 и +28 меш и остается в каждом из классов -35, +250 меш более или менее постоянным, незначительно возрастая к мелким классам.

В распределении никеля по классам наблюдается обратная картина; наибольшее его содержание (53.56%) — в классе +28, +35 меш.

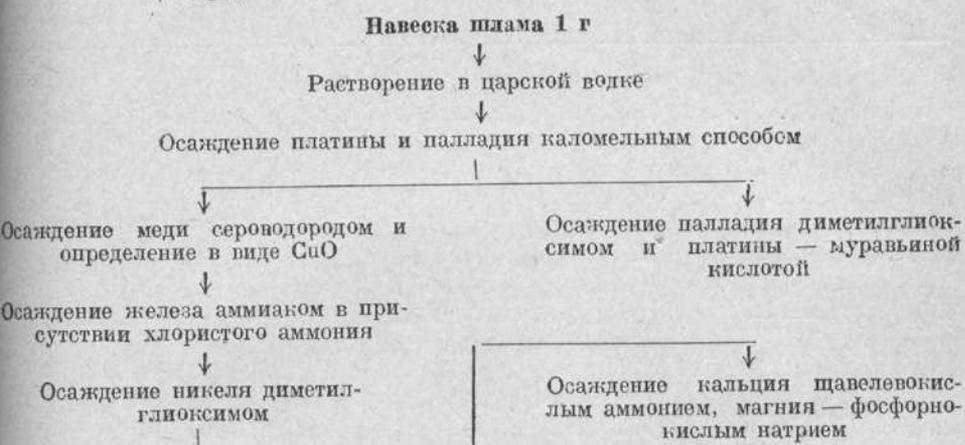
Интересно отметить, что под микроскопом возможно наблюдать картину покрытия поверхности никелевых частиц цементированной на ней медью.

Совершенно естественно, что при весьма развитой поверхности никелевых частиц в тонких классах содержание никеля в них меньше, а количество меди в этих классах увеличивается.

4. Элементарный химический анализ шламов

Химический анализ шлама делался по следующей схеме:

а) Определение платины, палладия, меди, железа, никеля



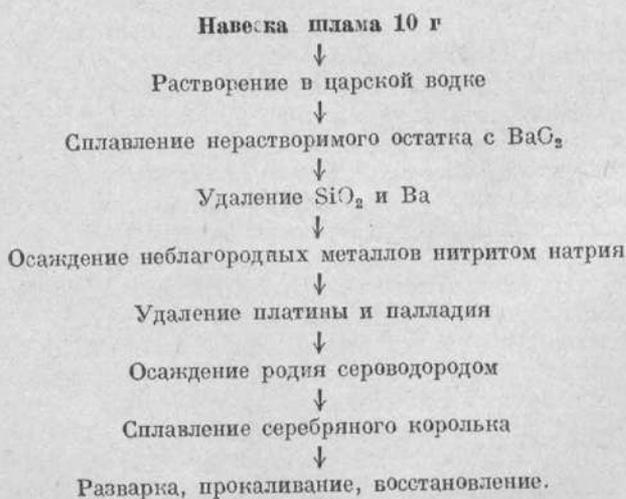
б) Определение серы

Общая сера определялась по Фрезениусу. Сульфатная сера определялась из содовой вытяжки. Сульфидная сера находилась по разности.

в) Определение свинца

Свинец определялся путем осаждения его серной кислотой с последующим растворением в уксуснокислом аммонии и осаждением бихроматом калия.

г) Определение родия



д) Определение SiO_2

Навеска шлама обрабатывалась азотной кислотой, серной кислотой и горячей водой; SiO_2 переходила в нерастворимое состояние. После удаления свинца осадок обрабатывался царской водкой для удаления благородных металлов. Остаток промывался, высушивался, озолялся и прокаливался. Результаты элементарного химического анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3

Название элементов	Железо	Медь	Никель	Свинец	Кальций	Магний	Кремний	Сера	
								сульфидная	сульфатная
Содержание элемента в шламе, %	3.62	8.43	30.54	0.033	1.32	Следы	2.23	3.27	6.97

Рассматривая результаты химического анализа шламов, можно отметить значительное содержание в шламе серы (10.25%) как сульфатной так и сульфидной. Это указывает на необходимость принять особые меры к удалению сульфидов при обработке шламов и в то же время на возможность удалить большую часть серы путем выщелачивания сульфатов.

Кроме того, необходимо отметить довольно значительное содержание в шламе кремнезема.

Что касается компонентов, поддающихся обработке серной кислотой, то обращает на себя внимание значительное содержание в них никеля, а также большое содержание меди, которая появляется в результате электролиза высокомедистых анодов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Переходя непосредственно к фазовому анализу шламов, следует отметить, что они представляют довольно сложную смесь металлов, их соединений и неметаллических веществ.

В результате анодного процесса растворения никеля в шлам переходят платиновые металлы, неметаллические вещества (углерод и кремнезем), а также различные соединения никеля, железа и меди.

Никель переходит в шлам в виде мелкой металлической и скраповой фракции, а также в виде целого ряда химических соединений: сульфидов никеля (переходящего в шлам при анодном растворении), окиси и гидроксиды никеля (образующихся от окисления никеля), а также сульфатов и некоторых других соединений никеля.

В результате вторичного процесса в шлам переходит цементная медь образующаяся: во-первых, вследствие цементации металлическим никелем, переходящим в скрап и шлам, и, во-вторых, вследствие цементации поляризованными участками поверхности никелевых анодов. Часть меди, кроме того, присутствует в виде соединений с кислородом и серой.

Такой сложный и непостоянный характер состава шламов никелевого электролиза требует весьма тонкой (в смысле разнообразия способов определения) и в то же время простой (для осуществления в заводских лабораториях) методики фазового (рационального) анализа.

Успешное разделение исследуемого материала на фазы зависит от удачного подбора избирательных растворителей, в случае химического фазового анализа, и возможного использования физических свойств фаз.

В основе физического анализа лежит возможность использования физических свойств фаз, как, например, их удельного веса, магнитных и оптических свойств. Физические способы изоляции фаз встречаются затруднение ввиду тесного прорастания одних соединений в другие и необходимости их механического разделения. При очень тонком измельчении становится труднее использовать разницу в удельных весах.

В имеющейся литературе освещен вопрос по разделению на фазы химическим путем соединений меди, свинца и цинка в их простейших комбинациях. Более сложные сочетания этих соединений, в частности меди, могут быть разрешены только путем целого ряда пересчетов и условно принятых предположений.

Вопрос химического фазового анализа соединений никеля в литературе освещен совершенно недостаточно.

Методикой химического фазового анализа никелевых руд много занимался Ленинградский горный институт и Институт Механобр, которые разработали схему селективного разделения соединений никеля в сульфидных никелевых рудах. По этой схеме удается удовлетворительно определить следующие формы никеля в руде: сульфат никеля в разлагаемом силикате, никель, растворенный в пирротине, свободный сульфид (пентландит FeNiS) и никель в неразлагаемых силикатах. Все эти соединения (кроме сульфата), если и встречаются в шламе, то в весьма ничтожных количествах, и поэтому вышеупомянутая работа большого интереса для нас представлять не могла.

В табл. 4 приводятся селективные растворители для соединений никеля.

Таблица 4

Растворители	Формы никеля в руде				
	NiSO_4	никель в разлагаемых силикатах	никель в пирротине (твердый раствор)	сульфидный никель FeNiS	никель в неразлагаемых силикатах
Раствор $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + \text{Na}_2\text{SO}_3$	Есть	Нет	Нет	Нет	Нет
Раствор $\text{NH}_4\text{F} +$ вино (или лимонно-кислый аммоний)	»	Есть	»	»	»
Раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	»	»	Есть	»	»
Царская водка или HNO_3	»	»	»	»	»
$\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	»	»	»	Есть	Есть

Исследования по разделению некоторых соединений никеля были проведены также Гинцветметом и Институтом цветных металлов и золота. Целью этих работ являлось селективное разделение следующих соединений никеля: силиката никеля, сульфида и закиси никеля. Отчеты по этим работам, к сожалению, не опубликованы, и поэтому условия проведения опытов неизвестны.

Некоторые исследования по определению соединений никеля в агломерате и шлаках были проведены в Уральском индустриальном институте под руководством проф. Смирнова, но абсолютно селективных растворителей им найти также не удалось.

Задачей нашего исследования было нахождение методики разделения следующих соединений никеля: никеля металлического, никеля сульфидного, никеля сульфатного и никеля, находящегося в виде окисленных соединений.

Для разрешения этой задачи нами были использованы методы химического и физического фазового разделения.

1. Концентрация в аппарате Раушенбуша

Аппарат Раушенбуша, сконструированный Институтом Механобр сравнительно прост для изготовления и позволяет достаточно успешно произвести отделение (концентрацию) более тяжелых частиц в восходящей струе воды. Меняя скорость струи, можно удовлетворительно расклассифицировать материал при условии значительных различий в удельных весах.

Опыты, проведенные с навесками шлама весом 10 г (измельченного до — 100 меш), показали, что отделить металлическую часть шлама в этом аппарате не представляется возможным. Выход крупной фракции (концентрата) составил 70—80% веса шлама.

Под микроскопом в шламе обнаруживалось значительное содержание сульфидов; согласно химическому анализу содержание серы доходило до 2—2.6%. В то же время в остальной части содержались металлы.

Затруднение с отделением металлической фракции от сульфидной шлама в пульсаторе Раушенбуша объясняется наличием в шламе высокодисперсной фракции и незначительным расхождением в удельных весах металлов и сульфидов, которые находятся в сростках с металлами.

2. Определение относительных количеств отдельных фаз при помощи микроскопического анализа

Микроскопическое исследование имеет большое значение для составления характеристики вещественного состава продуктов. Микроскопическое изучение вещества позволяет обнаружить наличие ряда металлов и их соединений, что значительно облегчает дальнейший химический анализ.

В литературе имеются данные о возможности определения фазового анализа микроскопическим путем. Для этой цели готовится ряд шлифов, которые изучаются под микроскопом. Определение относительных количеств отдельных минералов в продукте производится либо оценкой занимаемой площади на-глаз, либо путем подсчета линейным или точечным методом.

Изучение числа частиц и их площади производилось нами на шлифах, которые были изготовлены от отдельных классов ситового анализа.

Смесь зерен весьма различных размеров (особенно при наличии очень тонких классов) чрезвычайно затрудняет определение отдельных включений. Подсчет металлических включений в шламе чрезвычайно затруднен тем, что цвета металлических включений, представляющих сплавы меди с никелем, очень мало отличаются от цвета некоторых сульфидов, которые имеются в шламе. Поэтому отделение под микроскопом металлической фракции от сульфидной весьма сложно даже для опытного глаза минералога и не может быть рекомендовано как способ для подсчета металлической фракции в условиях заводской лаборатории.

Микроскопическое исследование шлифов шламов пока может дать лишь возможность констатировать наличие металлических частиц в тех или иных классах.

3. Химический фазовый анализ

В 1939 г. Институтом Механобр было предложено извлекать сульфат из руд при помощи восстановителя — Na_2SO_3 и нейтральной соли $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, которые вместе с навеской руды кипятятся с 100 мл воды в течение 1—2 час.

С другой стороны, практика показывает на полную растворимость сульфата никеля и меди в воде.

Опыты, поставленные нами с навесками шлама в 1 г и вышеуказанной смесью, дали повышенное содержание никеля в растворе. В раствор перешло в среднем 0.1866 г. никеля, или 18.66% от веса шлама, что не соответствует содержанию сульфатной серы в шламе по данным химического анализа.

Повышенный переход никеля в раствор вызвал необходимость проведения опытов с никелем металлическим, сульфидным и окисленным.

Поэтому для последующих анализов был приготовлен сульфид никеля путем осаждения никеля из уксуснокислых растворов сероводородом в присутствии уксуснокислого натрия. Осадок промывался, высушивался при 110° и в количестве 0.1 г брался для анализов.

Окисленный никель был получен путем прокаливания в тигельной печи глиоксимины никеля. Металлический никель был препаратом от Кальбаума.

Результаты опытов по растворению различных соединений никеля в растворе, содержащем смесь Na_2SO_3 и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Условия растворения	Соединения никеля					Ni_nO_m
	NiSO_4	Ni металличе- ский		Ni_nS_m		
		перешло в раствор, г	перешло в раствор, %	перешло в раствор, г	перешло в раствор, %	
Навеска 0.1 г, $5\text{г NH}_4\text{CH}_3\text{COO} + 0.5\text{г Na}_2\text{SO}_3 +$ $+ 100\text{ мл H}_2\text{O}$; кипячение в течение 2 час.	Раство- ряется полностью	0.06	6.0	0.0933	93.3	Никель в растворе отсутствует

Подсчет извлечения никеля из его сульфидных соединений производится по сумме никеля, перешедшего в раствор и оставшегося нерастворенным.

Как видно из табл. 5, данный растворитель не мог быть использован нами для селективного растворения сульфата никеля из шламов, так как он растворяет не только частично никель металлический, но также больше 90% никеля сульфидного.

Следующая серия опытов была поставлена нами по выделению сульфатных соединений никеля, меди и железа из шлама водой. Опыты проводились в течение от 2 до 24 час. в стаканах с перемешиванием раствора, при спокойном стоянии раствора, а также при различной температуре. Навеска шлама бралась равной 0.5 г, количество воды — 150 мл. Никель во всех случаях определялся путем осаждения его диметилглиоксимом в аммиачной среде. Осадок отфильтровывался через стеклянный фильтр (№ 3), высушивался в течение 1 часа в сушильном шкафу при 120°, охлаждался в эксикаторе и взвешивался.

Результаты опытов по выделению сульфатов водой приведены в табл. 6.

Таблица 6

Продолжительность растворения, часы	Температура, °С	Растворилось Ni		Растворилось Cu		Растворилось Fe		Примечание
		г	%	г	%	г	%	
24	20	0.0744	7.44	0.0011	0.11	Следы	—	Без перемешивания Опыты велены с перемешиванием раствора
8	25	0.0792	7.92	0.0005	0.05	»	—	
4	25	0.0766	7.66	0.0005	0.05	»	—	
2	25	0.0784	7.84	0.0004	0.04	»	—	
2	40—50	0.0790	7.90	0.0085	0.85	»	—	
2	Кипения	0.0943	9.43	0.0004	0.04	0.0014	0.14	

Весовые количества никеля, меди и железа отнесены к навеске шлама в 1 г.

На основании данных, приведенных в табл. 6, видно, что содержание в шламе сульфатной меди и железа представляет ничтожную величину, порядка десятых и сотых процента.

Извлечение сульфатного никеля во всех случаях представляет величину, более или менее постоянную, составляющую около 8%. Следовательно, сульфатный никель из шламов может быть извлечен при комнатной температуре в течение двух часов при условии перемешивания раствора со шламом.

Определять сульфаты растворением при температуре кипения нельзя, так как идут какие-то побочные реакции (возможно, за счет железа), и в раствор начинают переходить никель и медь из других соединений.

Все последующие опыты проводились с целью найти селективные растворители для определения в шламе никеля металлического, никеля сульфидного и окисленного.

а) Растворение соединений никеля в уксусной кислоте с перекисью водорода

В работе проф. Г. А. Шахова (юбилейный сборник Минцветметзолото) [1], проведенной с некоторыми соединениями никеля, в качестве растворителя для сульфида никеля была применена уксусная кислота с перекисью водорода. Этой же смесью пользовался проф. Н. К. Пшеницын [2] для отделения из медных электролитных шламов меди.

Нами были проведены опыты с никелем металлическим, никелем сульфидным и никелем окисленным.

Никель металлический был марки Кальбаум, никель сульфидный был приготовлен осаждением сероводородом, никель окисленный получался от прокалывания глиоксимины никеля в тигельной печи при 700°.

Проведенные опыты показали, что окисленные соединения никеля совершенно не растворяются в уксусной кислоте с перекисью водорода, тогда как никель металлический и никель сульфидный растворяются полностью. Таким образом, этим реактивом из шлама можно выделить сумму никеля металлического с никелем сульфидным и по разности определить окисленный никель.

Результаты опытов приведены в табл. 7.

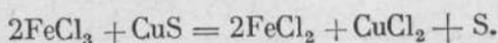
Количественные соотношения уксусной кислоты и перекиси водорода взяты из работы проф. Г. А. Шахова для сульфида никеля с некоторым изменением. Детальной работы по изменению количественных соотношений уксусной кислоты и перекиси водорода сделано не было. Опыты проводились с навесками в 0.1 г вещества, которые растворялись в смеси, состава: вода 75 мл, H_2O_2 3 мл, CH_3COOH 25 мл при кипении.

Таблица 7

Продолжительность растворения, часы	Никель металлический	Никель сульфидный	Никель окисленный
4	Полностью растворился	Полностью растворился	Не растворился
2	То же	То же	То же
1.5	» »	» »	» »
1	» »	» »	» »

б) Растворение сульфида никеля в растворе хлорного железа

В работе инж. Кованько [5], опубликованной в Трудах VI Менделеевского съезда, в качестве селективного растворителя для сульфида меди был применен 10%-ный раствор хлорного железа. В кислой среде происходит количественное переведение сернистой меди в хлористую с выделением серы, при этом соответствующее количество хлорного железа переходит в хлористое по уравнению:



Пересчет основан на том, что двум молекулам восстановленного железа будет соответствовать одна молекула серы. Закись железа титруется перманганатом.

По аналогии с медью мы считали возможным применить хлорное железо к растворению сульфида никеля.

Для опытов бралась навеска свежеприготовленного сульфида никеля весом 0.1 г. К навеске добавлялось 20 мл 10%-ного раствора хлорного железа, подкисленного соляной кислотой из расчета 10 мл HCl уд. в. 1.19 на 100 мл раствора. Колба с раствором нагревалась до кипения в течение различных промежутков времени.

Сернистая медь, по данным инж. Кованько, растворяется за 10—15 мин.; по данным Н. К. Пшеницына — за 30—40 мин.

Результаты наших опытов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Продолжительность растворения, часы	Перешло в раствор никеля, г	Осталось нерастворившегося никеля, г	Извлечено никеля, %
0.5	0.0240	0.0511	46.96
1	0.0360	0.0113	76.11
3	0.0520	0.0102	85.80

Анализируя данные табл. 8, можно было предполагать, что, увеличив время растворения сульфита никеля в хлорном железе, можно добиться 100% переведения никеля в раствор. Предположение это вполне вероятно, но дальнейшие опыты нами не проводились, так как опыты, поставленные с хлорным железом и металлическим никелем в солянокислом растворе, показали, что никель металлический также растворяется полностью за

15—20 мин., и поэтому селективно разделить их невозможно. Вести же определение по выделившейся сере очень сложно, так как в шламе имеются сульфидные соединения не только никеля, но и меди, и, кроме того, имеющееся в шламе железо может дать закисные соединения, которые будут титроваться перманганатом, увеличив, таким образом, выход серы.

в) Растворение металлического никеля и его соединений в растворе сернистой кислоты

Бранвельдом и Левеком [6] был разработан способ отделения металлической меди и всех ее окисленных соединений от сульфидов в течение двух часов при помощи 3%-ного раствора сернистой кислоты.

Для нас представляло интерес действие этого растворителя на соединения никеля, и поэтому нами был проведен ряд опытов. Был приготовлен раствор сернистой кислоты путем пропускания струи сернистого газа в холодную воду из аппарата, в котором крепкая серная кислота растворяла медную стружку. Концентрация приготовленного раствора устанавливалась путем титрования избытка иода, добавленного к определяемому раствору, титрованным раствором бисульфата натрия.

Опыты проводились с никелем металлическим, сульфидом никеля и никелем окисленным.

Навеска 0.1 г заливалась раствором 3% H_2SO_3 , и раствор доводился до кипения, после чего растворение шло при слабом нагревании с периодическим перемешиванием раствора.

Как показали опыты, в 3%-ном растворе сернистой кислоты за 2 часа растворяется до 3.66% никеля сульфидного и 25.16% никеля металлического; никель, окисленный в этих условиях, не растворяется. Таким образом, раствор сернистой кислоты для фазового анализа никелевых соединений не мог быть использован.

г) Растворение соединений никеля в цианистом калии

Из литературы известно, что простейшие сульфиды меди растворимы в растворах цианистого калия, и этим способом пользуются для фазового анализа соединений меди. Нами были проведены опыты по растворению в растворах цианистого калия соединений никеля.

Опыты проводились с навесками в 0.1 г с растворами цианистого калия крепостью 4% в стаканах на холоду.

Раствор перемешивался с анализируемым веществом мешалками, вращающимися со скоростью 142 об/мин.

Длительность растворения — 3 часа.

Результаты опытов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Никель сульфидный		Никель закисный	Никель металлический		Окись никеля
Растворилось, г	% извлечен	Растворилось, г	растворилось, г	% извлечен	Растворилось
0.00374	4.6	Следы	0.003	3.0	Нет

Как видно из табл. 9, раствор цианистого калия весьма слабо растворяет сульфид никеля и никель металлический и совершенно не раство-

рятся закись и окись никеля, поэтому как реактив для селективного разделения соединений никеля цианистый калий рекомендован быть не может.

д) Растворение сульфида никеля в растворе селены

Принимая во внимание произведение растворимости сульфида ртути и сульфида никеля, нами были проведены опыты с целью растворения сульфида никеля в растворе селены.

Ввиду меньшей растворимости HgS в воде, чем NiS , реакция должна была пойти следующим образом:



Опыты были проведены с 3%-ным раствором селены, причем последняя была приготовлена нами в лаборатории.

Опыты проводились с навесками сульфида никеля в 0.1 г и 100 мл раствора селены при кипении в течение 1 часа на электрической плитке. Нерастворимый остаток отфильтровывался, промывался, высушивался и прокаливался во взвешенном тигле. По полученному NiO в тигле и Ni в растворе подсчитывался процент извлечения никеля селеной.

В случае 3%-ного раствора извлеклось 23.18% и 5%-ного — 41.2%.

е) Выделение металлической меди и никеля путем амальгамации в растворе селены

Для отделения металлической фракции от остальной части шлама нами было решено проделать опыты по амальгамации. Как известно, чистый металлический никель не амальгамируется ртутью, тогда как медь может быть переведена в амальгаму.

В нашем случае не было ни чистой меди, ни чистого никеля, оба эти металла находились в шламе в виде каких-то сплавов; поэтому было интересно посмотреть, будут ли амальгамироваться последние.

Опыты по амальгамации, проведенные с чистым металлическим никелем и шламом, показали полное отсутствие никеля в ртути после ее растворения в азотной кислоте. Опыты проводились в склянках емкостью 250 мл, в которые вводились: навеска шлама или металлического никеля в 1 г, 20 г ртути, 5 мл соляной кислоты для активации поверхности и 100 мл воды. Содержание склянки взбалтывалось в течение двух часов, после чего ртуть отмывалась, растворялась в азотной кислоте и раствор анализировался обычным путем на содержание никеля. Никеля обнаружено не было, меди перешло 4.54% (от шлама в 1 г).

После проведения этих опытов, не давших положительных результатов, нами было намечено добавлять в раствор селену для активации поверхности никеля. При наличии в растворе селены, согласно с рядом напряжения, никель восстанавливает из раствора ртуть, которая покрывает его поверхность пленкой:



Такой процесс поверхностной амальгамации известен для ряда электроотрицательных металлов (например, железа).

Для осуществления указанного процесса нами в пульпу, образованную шламом, вводился водный раствор селены (из расчета 1.5% в растворе) и металлическая ртуть (20 г).

При дальнейшем анализе ртути было обнаружено никеля лишь незначительное количество (следы). Таким образом, выделить металлическую фракцию из шлама амальгамацией невозможно.

ж) Растворение металлического никеля и сульфида никеля
в растворе медного купороса

Исходя из ряда напряжений металлов, никель должен вытеснять из растворов медного купороса медь, переходя сам в раствор. Аналогичная картина наблюдается при растворении металлического никеля в растворах серебра.

Нами были поставлены опыты с медным купоросом различной концентрации и никелем металлическим и сульфидным.

Опыты проводились с навесками никеля в 0.2 г и 100 мл раствора при температуре кипения в течение 4 час.

Подсчет извлечения никеля в раствор из сульфидного никеля производился путем определения никеля, перешедшего в раствор и оставшегося нерастворенным, так как состав сульфида никеля по содержанию никеля и серы не был постоянен. Результаты опытов приведены в табл. 10.

Таблица 10

Концентрация серноокислой меди, %	Сульфид никеля			Металлический никель
	перешло в раствор, г	осталось нерастворив., г	извлечено никеля, %	перешло в раствор, %
20	0.0121	0.1253	16.92	100
10	0.0192	0.1313	12.76	100
1	0.0272	0.1265	17.6	100

Как видно из табл. 10, в растворах медного купороса растворяется не только никель металлический, но и сульфид никеля.

Для опытов лучше иметь дело со слабыми растворами медного купороса, так как перед определением никеля приходится осаждать медь сероводородом; при больших количествах меди операция эта сильно усложняется.

з) Растворение никеля металлического и сульфидного
в растворе серноокислого серебра

В качестве растворителя из металлического серебра был приготовлен 0.6%-ный раствор серноокислого серебра (предельная растворимость Ag_2SO_4 в воде).

Опыты проводились с навесками сульфида никеля и никелем металлическим в 0.1 г и 100 мл раствора при температуре кипения в течение 4, 2.5 и 1 час. Результаты опытов приведены в табл. 11.

Таблица 11

Продолжительность растворения, часы	Сульфид никеля			Никель металлический
	перешло в раствор, г	осталось не растворив., г	извлечено никеля, %	перешло в раствор, г
4	0.0084	0.0523	16.10	100
2.5	0.0098	0.0483	16.78	100
1	0.0056	0.0260	14.00	100

Металлический никель растворяется в растворе сернокислого серебра за 10—15 мин., тогда как сульфидный никель растворяется несколько медленнее, но все же частично растворяется.

Анализируя данные по растворению никеля металлического и никеля сульфидного в растворах медного купороса и сернокислого серебра, можно сказать, что возможно найти такие условия растворения, при которых будет растворяться совершенно определенное минимальное количество сульфида никеля. Это даст возможность грубо, но достаточно точно для заводских анализов, отделить сульфидный никель от металлического.

В настоящий момент можно сказать, что при обработке шлама 1%-ным медным купоросом в течение 3—4 час. с металлическим никелем будет уходить в раствор 16—17% сульфида никеля.

Дальнейшими опытами нами было установлено, что увеличение времени воздействия раствора сульфата меди на металлический и сульфидный никель свыше полутора часов не повышает растворения.

Увеличение концентрации сернокислой меди выше 2% также не сказывается на скорости и на полноте растворения (табл. 12).

Таблица 12

Продолжительность растворения, часы	Величина навески, г	Перешло никеля в раствор, г	Осталось никеля, нерастворив., г	Сумма никеля, г	Извлечено никеля, %
1.5	0.1	0,0061	0.0307	0.0368	16.50
4	0.2	0.0212	0.1253	0.1465	16.92
8	0.1	0.0097	0.0483	0.0570	13.70

Опыты проводились с 1%-ным раствором медного купороса; количество раствора, взятого для опыта, составляло 100 мл.

Как уже упоминалось, увеличение концентрации медного купороса не повышает количества металла, переходящего в раствор, когда мы имеем дело с чистыми компонентами.

Для обработки навески в 0.1 — 0.5 г является вполне достаточным 100 мл 1%-ного раствора медного купороса.

Вся последующая работа проводилась нами не со смесью чистых компонентов, а со шламом, состав которого был приведен в табл. 3.

Ниже приводится схема рационального анализа этого шлама.

4. Схема фазового анализа шлама для определения соединений никеля

1. Обработка навески шлама в 0.1 г 150 мл воды для выделения сульфата никеля.

2. Многократное растворение остатка шлама в 2%-ном растворе сульфата меди при кипячении до удаления никеля в фильтрате.

Продолжительность каждой обработки 4 часа, количество раствора 100 мл.

В раствор переходит весь металлический никель и 17% сульфидного никеля.

3. Двукратная обработка осадка шлама раствором уксусной кислоты с перекисью водорода при кипячении для выделения оставшегося сульфидного никеля. Растворение производится в течение 1 часа при следующих соотношениях: ледяной уксусной кислоты 25 мл, воды 120 мл, H_2O_2 5 мл.

4. Обработка остатка царской водкой и определение никеля в растворе, что дает содержание окисленного никеля.

Ход анализа

а) Определение сульфатного никеля

Навеска шлама, хорошо растертая в ступке, весом 0.1 г растворяется в 150 мл холодной воды в стакане с мешалкой в течение двух часов. Раствор отфильтровывается, осадок промывается холодной водой, из окисленного фильтрата удаляется сероводородом медь. Осадок сульфида меди отфильтровывается и промывается сероводородной водой. Из раствора, после удаления сероводорода, осаждается аммиаком железо. В фильтрате от железа осаждается диметилглиоксимом никель, который отфильтровывается во взвешенный стеклянный фильтровальный стаканчик, высушивается при 110° и взвешивается.

б) Определение металлического никеля

Хорошо промытый остаток шлама (после обработки его водой для выделения сульфата никеля) обрабатывается 2%-ным раствором сульфата меди.

При проведении анализа следует учесть, что растворы от первых трех обработок и промывные воды целесообразнее объединить вместе путем декантации через маленькие фильтры. Раствор упаривается и в нем определяется никель — этим сокращается число определений на никель, с одной стороны, и, с другой, объем фильтровальной бумаги в пробе также уменьшается. Последнее обстоятельство следует особенно учесть, так как большое количество фильтров очень осложняет дальнейшую работу.

После трехкратной обработки осадка последующие обработки ведутся отдельно, и в каждом растворе определяется никель.

Число обработок осадка раствором сульфата меди во многом зависит от качества проведения операций и от тщательности промывки.

Осадок нужно растворять каждый раз в 100 мл 2%-ного раствора медного купороса (с добавлением воды) в течение 4 час. при нагревании до кипения.

Осадок должен промываться горячей водой. На дне стакана часто образуются бледнозеленые соли безводных сульфатов, которые растворяются в слабой соляной кислоте. Когда осадок растворяется с большим количеством фильтров, по мере выкипания к раствору нужно добавлять воду, но обязательно горячую, так как прибавление холодной воды вызывает осаждение рыхлого осадка фильтровальной бумаги на дно стакана, а от этого при закипании раствора содержимое стакана может быть выброшено.

Никель, полученный от всех обработок, суммируется. Из полученной суммы вычитается 17% от содержания сульфидного никеля в шламе; остаток составляет количество металлического никеля.

в) Определение сульфида никеля

Для определения сульфида никеля хорошо отмытый осадок со значительным количеством фильтровальной бумаги растворяется в уксусной кислоте с перекисью водорода. В стакан с осадком заливается 25 мл ледяной уксусной кислоты, перемешанной с 75 мл воды, и 5 мл перекиси водорода с 45 мл воды. Содержимое стакана осторожно нагревается до кипения с периодическим перемешиванием во избежание выбрасывания из стакана.

За две обработки удается перевести в раствор весь сульфидный никель.

Осадок с фильтрами промывается горячей водой. Из полученного уксуснокислого раствора, после разрушения уксусной кислоты и создания слабо аммиачной среды, никель осаждается обычным путем диметилглиоксимом.

г) Определение окисленного никеля

Промытый остаток после обработки уксусной кислотой растворяется в царской водке ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 2$); затем последняя удаляется упариванием с соляной кислотой. Из раствора каломельным методом (или другими) удаляются благородные металлы, затем обычным путем осаждаются: сероводородом — медь и аммиаком — железо. Из фильтрата осаждается диметилглиоксимом никель.

Зная общее содержание никеля в шламе, окисленный никель можно определить по разности.

Формулы расчета сульфидного и металлического никеля. Примем: вес никеля от обработки осадка раствором сульфата меди за a , вес никеля от обработки уксусной кислотой с перекисью водорода — за b . Тогда количество металлического никеля x будет равно

$$x = a - \left(\frac{b \cdot 100}{83} - b \right), \text{ или } x = a - 0.2b.$$

Сульфидный никель, y , находим по следующей формуле:

$$y = \frac{b \cdot 100}{83}, \text{ или } y = 1.2b.$$

В качестве примера приводим фазовый анализ шлама на соединения никеля, исследованного нами по вышеописанной методике (табл. 13 и 14).

Таблица 13

Навеска шлама, г	Концентрация сульфата, %	Количество взятого раствора, мл	Продолжительность обработки, часы	Число образцов	Металлический никель (к 1 грамму шлама)		Металлический никель, %	Сульфидный никель (к 1 грамму шлама)		Никель сульфидный, %
					получено, г	перечислено, г		получено, г	перечислено, г	
0.1	2	50	2	3	0.1415	0.1851	18.15	0.0150	0.018	1.8

Таблица 14

Сульфат никеля		Металлический никель		Сульфидный никель		Сумма никеля металлич., сульфидного и сульфатного, %	Окисленный никель, %
г	%	г	%	г	%		
0.077	7.7	0.1815	18.15	0.018	1.8	26.65	2.89*

* В приведенных данных окисленный никель вычислялся по разности. Общее содержание никеля в шламе составляло 30.54%.

Поступило в редакцию
22 марта 1946 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проф. Г. А. Шахов. Взаимодействие между силикатом никеля и сульфидом железа или сульфидом кальция в твердой фазе. Юбилейный сборник научных трудов Минцветмета 1930—1940 гг.
2. Проф. Н. К. Пшеницын. Изв. Сект. платины АН СССР 17 (1940). Метод анализа медного шлама, содержащего платиновые металлы (1940).
3. Проф. В. Г. Агеенков. Методы технического анализа руд (1932).
4. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. II, вып. 2.
5. Инж. Кованько. Определение сульфидной и сульфатной серы в шлаках. Труды VI Всесоюзного менделеевского съезда, стр. 351.
6. Granvold and Lever. Methods of determination copper minerals. Eng. Min. Journ. 105, 552 (1918).
7. Проф. В. И. Смирнов. О рациональном составе никелевого агломерата и его восстанавлимость. Труды Уральского индустриального института, Сборник 18.