

УДК 543.062:546.59

ОЧИСТКА ВЕРКБЛЕЕВ ОТ ПРИМЕСЕЙ НИКЕЛЯ И СУРЬМЫ ПРИ ПРОБИРНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

© А. В. Мандругин, Б. Л. Серебряный, Л. Г. Симакова¹*Статья поступила 4 февраля 2015 г.*

Разработан способ очистки свинцовых веркблеев от примесей никеля и сурьмы при пробирном определении золота и серебра. Способ основан на низкотемпературной щелочной плавке веркблеев в присутствии окислителя — селитры. Предложенный способ очистки веркблеев проще традиционной плавки в шербере, проводится при более низкой температуре, не требует продува воздуха через печь и постоянной смены шерберов. Тигли из нержавеющей стали, в которых проводится очистка, можно использовать многократно. При плавке в них щелочи они практически не разрушаются. Разработанный способ рекомендуется применять при очистке веркблеев от никеля и сурьмы как альтернативный способу шерберной очистки.

Ключевые слова: пробирный анализ; низкотемпературная щелочная плавка; рафинирование; свинцовый веркблей; никель; сурьма; золото; серебро.

При определении золота и серебра пробирным методом для получения правильного результата пробирерам в процессе пробирной плавки необходимо получить свинцовый веркблей, не содержащий в значительных количествах примеси металлов, затрудняющие дальнейшее проведение процесса купелирования.

Если химический состав проб известен, можно подобрать схему анализа, состав шихты, массу навески, условия плавки, позволяющие получать веркблеи с минимальным содержанием мешающих элементов.

При проведении массового анализа в лаборатории нередко поступают пробы, состав которых неизвестен. В этом случае пробирный анализ всех проб проводят по стандартной методике. При этом веркблей может быть в значительной степени загрязнен металлами, входящими в состав проб. Основными элементами, переходящими в веркблей и при значительном содержании осложняющими процесс купелирования, являются никель, медь, цинк, олово, сурьма, мышьяк, кобальт, висмут [1 – 3]. Как правило, загрязненные веркблеи можно отличить от чистых по твердости, хрупкости, внешнему виду (изменение цвета, выделение на поверхности веркблеев металлов-примесей, например меди, шероховатость поверхности и т.п.). Наличие примесей в веркблеях затрудняет и в ряде случаев может полностью остановить процесс купелирования, а также исказить результаты пробирного анализа.

Загрязненные веркблеи перед купелированием очищают от примесей.

В пробирном анализе основным способом очистки веркблеев перед купелированием является шерберование, которое представляет собой плавку веркблея с бурой в шербере (неглубокой чашке из огнеупорной

глины) при температуре 900 – 950 °С в токе воздуха. В процессе шерберования происходит окисление металлических примесей и части свинца, шлакование полученных оксидов и, таким образом, удаление примесей из веркблея. Процесс шерберования прекращают после полного закрытия поверхности расплавленного свинца слоем шлака. Длительность шерберования обычно составляет 30 – 60 мин. Если веркблей очистился не полностью (сохранились грязный, темный цвет, повышенная твердость и хрупкость), очистку повторяют. Шербер, как правило, используют один раз, после чего выбрасывают.

Представленная работа посвящена разработке нового способа очистки веркблеев, основанного на удалении примесей в процессе окислительной низкотемпературной щелочной плавки веркблеев.

Исследования проведены на веркблеях с повышенным содержанием никеля и сурьмы — примесей, вызывающих наибольшие затруднения при проведении процесса купелирования.

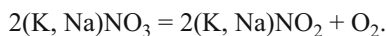
Так, металлический никель в процессе купелирования окисляется вместе со свинцом, но, в отличие от оксида свинца, оксид никеля в капель не впитывается. Он собирается на поверхности капли в виде шлака зеленого цвета, который при достаточном количестве блокирует доступ кислорода к веркблею. При этом серебряный королек формируется не полностью, дробится на части или даже совсем теряется в шлаке. Возможно также полное прекращение процесса купелирования, когда под слоем шлака остается недоокисленный свинцовый сплав. Все это приводит к резкому повышению погрешности определения благородных металлов вплоть до 100 % их потерь.

Сурьма в процессе купелирования также окисляется вместе со свинцом. При этом она удаляется из

¹ ФГУП ЦНИГРИ, Москва, Россия; e-mail: Lgsim@mail.ru

веркблея частично в виде густого белого дыма оксида сурьмы, частично образует желтый шлак, состоящий из оксидов свинца и сурьмы. Часть шлака осаждается на поверхности капли, часть впитывается в каплю. При охлаждении и затвердевании такой шлак значительно увеличивается в объеме, что приводит к образованию трещин на поверхности капель и даже к их разрыву [1]. В результате возрастают потери благородных металлов. В ряде случаев королек полностью теряется в трещинах капли.

Предлагаемый нами способ удаления примесей из веркблеев основан на низкотемпературной окислительной плавке в расплаве реагентов с низкой температурой плавления: гидроксида натрия (318 °С) и вводимых окислителей — нитратов калия (333 °С) или натрия (308 °С). Свинец плавится при температуре 327 °С. Процесс разложения нитратов с выделением кислорода также проходит при низкой температуре: 400 и 380 °С для нитратов калия и натрия соответственно:



При дальнейшем нагревании происходит разложение азотистокислых соединений калия и натрия [2]:



Выделяющийся кислород окисляет расплавленный свинец и неблагородные металлы, присутствующие в расплаве, не окисляя металлы благородные.

В пробирном концентрировании благородных металлов на свинцовый веркблей в шихту довольно часто добавляют селитру для уменьшения восстановительной способности проб, содержащих органический углерод, сульфидную серу и другие восстановители. При этом среда в расплаве всегда должна оставаться восстановительной, иначе не образуется веркблей. Окислительная среда создается в процессах шерберования и купелирования для окисления неблагородных металлов, но в этих процессах окислителем является кислород воздуха. Применение селитры для окисления примесей в свинцовом сплаве с целью его очистки в практике пробирного анализа нам не известно.

Для выявления возможных потерь золота и серебра в процессе щелочной очистки веркблеев проведен пробирный анализ пробы по схеме, включающей операцию щелочной окислительной плавки веркблеев. Для анализа была использована проба кварцевой золотосодержащей руды без мешающих примесей с известным содержанием золота и серебра.

Веркблеи массой 35 – 40 г, полученные в результате тигельной плавки данной руды, поступали на операцию щелочной очистки. Щелочную окислительную плавку проводили в муфельной печи с использованием тиглей из нержавеющей стали объемом 100 см³ или шамотных тиглей объемом 200 см³. Условия плавки: дозировка едкого натра — 30 – 40 г; дозировка нитра-

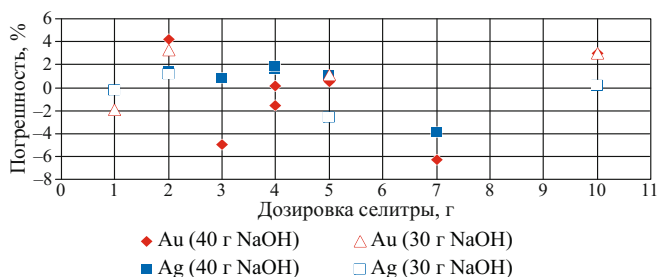


Рис. 1. Погрешность определения золота и серебра методом пробирного анализа с щелочной очисткой веркблеев при 700 °С при разном количестве селитры

та натрия — 1 – 10 г; температура плавки — 700 °С; время плавки — 20 мин. По окончании плавки расплав выливали в чугунные изложницы. После охлаждения веркблеи отделяли от шлака и купелировали при обычных условиях.

Содержание золота и серебра определяли гравиметрическим методом.

На рис. 1 представлен график распределения относительных погрешностей определения золота и серебра пробирным методом с использованием операции щелочной окислительной плавки веркблеев.

Судя по приведенным на графике данным погрешности определения золота и серебра пробирным методом с применением щелочной окислительной плавки не зависят от дозировки селитры и щелочи (в исследованном интервале) и находятся на уровне погрешностей, получаемых обычно в процессе пробирного анализа, т.е. золото и серебро в приведенных условиях плавки не окисляются кислородом, выделяющимся при разложении селитры.

Процесс щелочной очистки исследовали с использованием веркблеев, содержащих никель и сурьму в количествах, препятствующих получению золото-серебряного королёка путем прямого купелирования.

Для изучения процесса очистки веркблеев от никеля использовали веркблеи, полученные в результате тигельной плавки модельных проб, содержащих 3,3 % никеля (в виде оксида никеля) и 2 – 4 г/т золота. Среднее содержание никеля в веркблеях после тигельной плавки составляло 1,75 %.

Очистку веркблеев перед купелированием проводили путем щелочной плавки с 20 – 40 г щелочи в присутствии 1 – 5 г селитры в шамотных тиглях при температурах 500 – 700 °С в течение 15 – 40 мин.

На рис. 2 приведены фотографии поверхности капель после купелирования очищенных и неочищенных веркблеев.

Как видно из рис. 2, при купелировании неочищенного веркблея на поверхности капли образовался плотный слой шлака, содержащего оксид никеля. Золото-серебряный королёк не обнаружен. Купелирование очищенных веркблеев прошло без осложнений, поверхности капель после купелирования практиче-

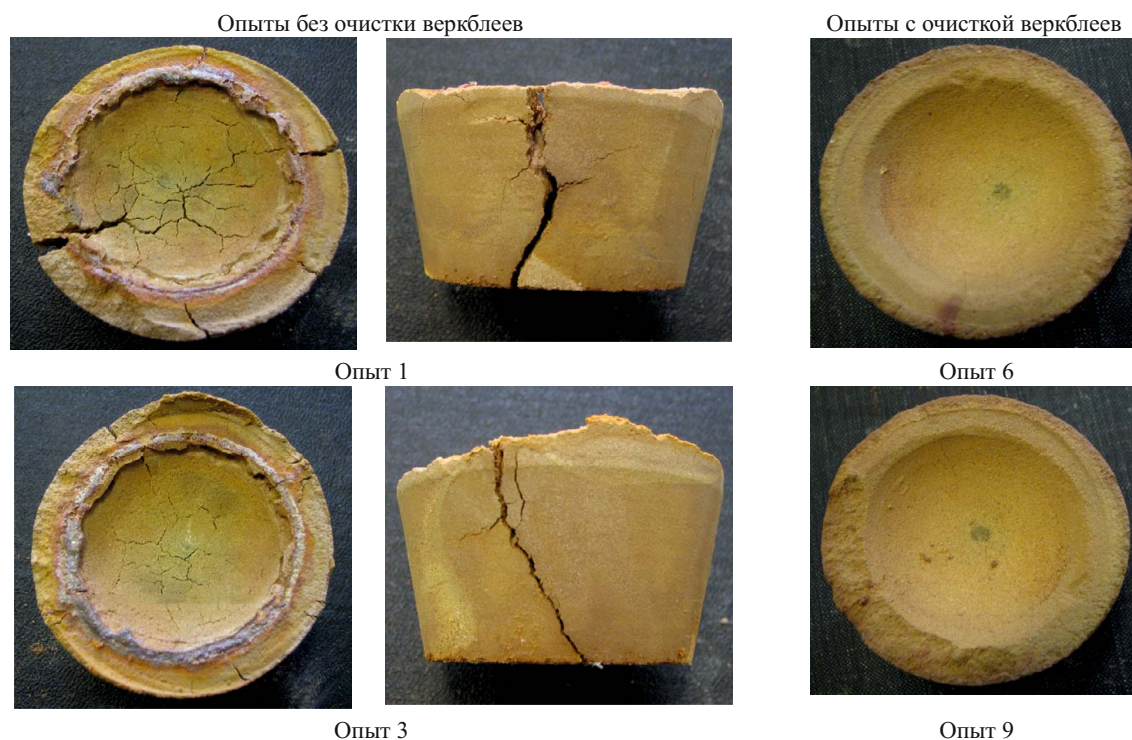


Рис. 3. Фотографии капелей после купелирования верклеев, содержащих сурьму (корольки сняты)

жание сурьмы в веркблеях до и после очистки определяли в двух опытах (№ 12 и 13). Было найдено: до очистки — 4,89 и 5,43 % сурьмы, после очистки — 0,006 и 0,005 % соответственно.

Фотографии капелей, полученных после купелирования неочищенных и очищенных верклеев, представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, купелирование верклеев, содержащих около 5 % сурьмы, приводит к разрушению капелей: появляются трещины как по поверхности, так и по всему массиву капелей. Как правило, удается получить золото-серебряный королёк, однако погрешность определения золота оказывается значительной,

результат — заниженным. Наблюдается также значительная невоспроизводимость результатов анализа (см. табл. 2, параллельные опыты 1 – 4), обусловленная, скорее всего, неравномерными: размерами, количеством и расположением трещин на капелях (см. рис. 3, параллельные опыты 1 и 3).

В результате щелочной очистки содержание сурьмы в веркблеях снижается почти на три порядка величины. Купелирование очищенных верклеев проходит без проблем: шлака на поверхности капелей не наблюдается, трещин нет.

Очистку целесообразно проводить при 700 °С, так как при этой температуре образуется жидкий, хорошо

Таблица 2. Результаты пробирного анализа Sb-содержащего концентрата (28,6 г/т Au)

Номер опыта	Масса веркблея, г	Условия очистки веркблея				Масса веркблея после очистки, г	Определено Au, г/г	Погрешность определения		Вид поверхности капли
		Масса селитры, г	Масса NaOH, г	Темпера- тура, °С	Время, мин			Абсолют- ная, г/г	Относи- тельная, %	
1	48,1	Очистку не проводили					11,1	−17,5	−61,2	По краю капли много шлака. Капель в трещинах
2	50,8	То же					23,9	−4,7	−16,4	
3	50,3	То же					27,5	−1,1	−3,8	
4	48,2	То же					24,3	−4,3	−15	
5	46,3	3	30	600	30	42,1	28,6	0	0	Капель чистая. Трещин нет.
6	46,9	2	30	700	15	43,8	28,4	−0,2	−0,7	
7	47,9	3			15	41,9	29,3	0,7	2,4	
8	45,3	4			15	34,4	27,7	−0,9	−3,1	
9	47,4	3			20	40,8	29,5	0,9	3,1	
10	49,6	3			30	44,3	29,3	0,7	2,4	
11	49,1	3			40	40,8	29,0	0,4	1,4	
12	49,7	3	50	700	30	44,1	30,9	2,3	8	
13	49	5			30	34,6	27,9	−0,7	−2,4	

текущий расплав, а время процесса минимально (15 – 20 мин). Опыты по очистке веркблеев от сурьмы проведены в тиглях из нержавеющей стали. Разрушения тиглей не наблюдается. Тигли легко и быстро отмываются (требуется на 1 – 3 мин поместить их в емкость с водой).

По результатам опытов, включающих в схему анализа щелочную очистку веркблеев от сурьмы (см. табл. 2, опыты 5 – 13), рассчитаны метрологические характеристики методики анализа:

относительная систематическая погрешность определения золота $d_r = 1,23 \%$;

относительное суммарное среднеквадратическое отклонение результатов $\sigma_{\Sigma,r} = 3,36 \%$.

В соответствии с отраслевыми нормами погрешностей [4] допустимое относительное среднеквадратическое отклонение результатов определения золота при содержании 20 – 50 г/т составляет $\sigma_{D,r} = 5,4 \%$, допустимая относительная систематическая погрешность $1/3\sigma_{D,r} = 1,8 \%$. Таким образом, методика пробирного определения золота, включающая в схему анализа щелочную очистку веркблеев от сурьмы, соответствует III категории точности согласно классификации [4].

Таким образом, разработан новый способ очистки веркблеев от никеля и сурьмы, который основан на низкотемпературной щелочной плавке в присутствии окислителя (селитры).

Оптимальные условия очистки: температура плавки — 700 °С, время — 20 мин, дозировка щелочи — 20 – 30 г, селитры — 2 – 3 г.

Предложенный способ проще шерберной очистки. Щелочную плавку проводят при более низкой температуре в обычных камерных печах (не требуется продува воздуха через печь). Для проведения плавки можно использовать тигли как шамотные, так и из нержавеющей стали. При этом стальные тигли можно ис-

пользовать многократно без заметного разрушения. Шамотные тигли в среднем выдерживали 4 – 6 плавов.

Разработанный способ рекомендуется применять при очистке веркблеев от никеля и сурьмы как альтернативный способу шерберной очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н. Опробование и пробирный анализ. — М.: Metallurgizdat, 1947. — 268 с.
2. Прообоотбирание и анализ благородных металлов. Справочник. Под ред. И. Ф. Барышникова. — М.: Metallurgiya, 1978. — 432 с.
3. Инструкция НСАМ № 497-ХС. Определение золота пробирным и пробирно-атомно-абсорбционным методами в горных породах и рудах благородных металлов и продуктах их переработки. Отраслевая методика III категории точности. — М.: ВИМС, 2006.
4. ОСТ 41-08-212–82. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. — М.: ВИМС, 2004.

REFERENCES

1. Plaksin I. N. Oprobovanie i probirnyi analiz. — Moscow: Metallurgizdat, 1947. — 268 p. [in Russian].
2. Baryshnikova I. F. (ed.). Probootbiranie i analiz blagorodnykh metallov. Spravochnik. — Moscow: Metallurgiya, 1978. — 432 p. [in Russian].
3. Instruksiya NSAM No. 497-KhS. Opredelenie zolota probirnym i probirno-atomno-absorbtsionnym metodami v gornykh porodakh i rudakh blagorodnykh metallov i produktakh ikh pererabotki. Otrasleyaya metodika III kategorii tochnosti. — Moscow: Izd. VIMS, 2006 [in Russian].
4. Industry Standard OST 41-08-212–82. Standart otrasli. Upravlenie kachestvom analiticheskikh rabot. Normy pogreshnosti pri opredelenii khimicheskogo sostava mineral'nogo syr'ya i klasifikatsiya metodik laboratornogo analiza po tochnosti rezul'tatov. — Moscow: VIMS, Izd. 2004 [in Russian].