

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.009

火试金法测定多金属复杂铜阳极泥中金

郭兵 张福元* 张广安 徐亮 赵卓

(安徽工业大学 冶金工程学院,安徽 马鞍山 243032)

摘 要 铜阳极泥中因含有大量金、银、铂、钯等贵金属而具有较高回收价值,其中金是价值最高的元素,金的精准检测对其综合回收具有重要指导意义。由于生产铜阳极泥的阳极板成分、生产指标控制、设备设施水平等因素的不同,导致其主要成分及含量均有较大差异,实验针对代表性的多金属复杂铜阳极泥,考察了多因素对火试金检测结果的影响。在硅酸度 $K=1.8$ 、铅扣质量为 35 g、氧化铅过量系数为 1.8、熔炼温度为 1 100 ℃、熔炼升温时间和保温时间均为 30 min 时,加标回收率在 99.4%~101%,RSD 为 0.15%~0.29%。优化条件下可实现多金属复杂铜阳极泥中金的精准检测。

关键词 火试金;铅捕集;复杂铜阳极泥;金;精准检测

中图分类号:O655.1

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)03-0043-05

Determination of Gold in Complex Multi-metal Copper Anode Slime by Lead Fire Assay

GUO Bing,ZHANG Fuyuan*,ZHANG Guang'an,XU Liang,ZHAO Zhuo

(Technology School of Metallurgical Engineering of Anhui University, Maanshan, Anhui 243032, China)

Abstract Copper anode slime contains a large amount of precious metals such as gold, silver, platinum, palladium and so on, which has high recovery value. Gold is the main valuable element in the anode slime, therefore, accurate detection of gold in copper anode slime has important guiding significance for its comprehensive recovery. Due to the different conditions of anode composition, production index control, equipment and facility level, etc., the main compositions of copper anode slimes are quite different. In this study, the influences of multiple factors on the results of lead fire assay were investigated for the representative complex multi-metal copper anode slime. When silicic-acidity (K) is 1.8, lead quality is 35 g, excess coefficient of lead oxide is 1.8, melting temperature is 1 100 ℃, and heating time and holding time both are 30 min, the standard recovery was 99.4%—101%, RSD were 0.15%—0.29%. The accurate detection of gold in complex copper anode slime can be achieved under the optimal experimental conditions.

Keywords lead fire assay; lead capture; complex copper anode slime; gold; accurate detection

收稿日期:2019-09-27 修回日期:2019-12-15

基金项目:国家自然科学基金(51904003;51574003;U1703130);安徽省重点实验室开发基金(SKF18-01)

作者简介:郭兵,男,本科在读。

* 通信作者:张福元,男,教授,主要从事稀贵金属研究。E-mail:13939816876@163.com

本文引用格式:郭兵,张福元,张广安,等.火试金法测定多金属复杂铜阳极泥中金[J].中国无机分析化学,2020,10(3):43-47.

GUO Bing,ZHANG Fuyuan,ZHANG Guang'an,et al. Determination of Gold in Complex Multi-metal Copper Anode Slime by Lead Fire Assay[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 43-47.

前言

铜阳极泥是阳极铜电解精炼过程生产的副产物,因其中含有 Au、Ag、Pt、Pd、Pb、Cu、Bi、Se、Te、Sb 等多种有价元素而具有较高的综合回收价值,是作为提取稀贵金属的重要二次资源^[1-2]而倍受关注^[3-4]。在铜阳极泥综合处理过程中,科研工作者和生产单位较为关注金的短流程、高效回收,金的精准检测对其高效综合处理具有重要指导意义。

目前,关于金含量的检测方法主要有滴定法、原子吸收光谱法、火试金重量法等。滴定法主要有碘量法^[5]、氢醌法^[6]、硫酸亚铁法^[7]等,滴定法测定样品中金含量一般具有工艺简单、仪器设备投入少、方法快速等优势,但受样品中杂质种类和含量等因素影响较大,且比较适合金精矿中克吨级别金的分析检测;原子吸收光谱法^[8]测定范围宽、灵敏度高、选择效果好、抗干扰能力强,但在高含量、多金属环境中检测结果将会受到干扰,该法对于多金属复杂铜阳极泥无法达到精准检测目的;火试金重量法^[9-11]是经典的贵金属检测方法,基于高温熔体萃取原理,

通过重金属高效捕集贵金属从而达到分离大量杂质的目的,火试金具有取样代表性好、适用范围广、贵金属富集效率高、准确度高等优点。

关于铜阳极泥中金的检测有 2016 年发布实施的行业标准,该标准对铜阳极泥杂质含量未给出明确要求,且近年生产的铜阳极泥由于铜精矿原料的不同和生产工艺的改进,较之前具有较大差异,本试样中 Au、Pb、Te 和 Ba 含量均较高,尤其是 Ba 的含量高达 11% 以上,采用行业标准方法直接对其检测金结果误差较大。火试金受熔渣硅酸度、铅扣大小、氧化铅过量系数、熔炼温度,熔炼升温时间和保温时间的影响,本文针对多金属复杂铜阳极泥详细考察了上述因素的影响,确定了精准检测金的工艺参数。

1 实验部分

1.1 试样

待测样品为某铜冶炼厂电解车间生产的铜阳极泥,将试样在真空干燥箱中烘至恒重,振动磨样使其粒度小于 74 μm ,缩分密封待用,主要成分分析结果见表 1。

表 1 铜阳极泥成分分析结果

Table 1 The component of copper anode slime

元素	Au	Ag	Pb	Cu	Ba	Te	As	Bi	Sb	Se
含量	1.46	7.34	29.50	15.76	11.12	6.64	5.77	4.33	3.62	2.67

由表 1 可知,该试样为多金属复杂铜阳极泥,贵金属 Au、Ag 含量分别达到 1.46%、7.34%,其 Au 含量高于一般铜阳极泥,属高金物料;Pb 含量高达 29.50%,可被还原为金属铅作为贵金属捕集剂;Ba 含量高达 11.12%,Ba 为活泼元素,无法被还原,在熔炼造渣过程易形成高熔点 BaO,导致渣的熔点升高而影响贵金属的捕集效果;Cu、Te 的含量分别为 15.76%、6.64%,在试样熔炼时 Cu 和 Te 易被还原进入铅扣,影响灰吹富集效果。

1.2 试剂

金标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,GSBG62068-90),银标准储备溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,GSBG62039-90),无水 Na_2CO_3 (工业纯), PbO ($\text{Au}<0.005\text{ g/t}$), SiO_2 (工业纯),硼砂(工业纯),硝酸(优级纯),醋酸(分析纯),实验用水为去离子水。

1.3 主要仪器与器皿

电子天平(感量:0.01 g,杭州万特衡器有限公司),自动控温马弗炉(25 kW,0~1 300 $^{\circ}\text{C}$,天津电炉厂),电子天平(0.1 mg/0.01 mg,岛津菲律宾工

厂),智能数显电热板(常州迈科诺仪器有限公司),镁砂灰皿,铸铁模具,30 mL 瓷坩埚,5# 黏土坩埚。

1.4 实验方法

1.4.1 试样配料

称取一定量的试样、无水 Na_2CO_3 、 PbO 、 SiO_2 、硼砂置于坩埚中,根据试样还原力加入适量的淀粉作为还原剂后搅拌均匀,用无水 Na_2CO_3 与硼砂配制对应硅酸度的覆盖剂覆盖配料。

1.4.2 熔炼捕集

将配好料的坩埚依次放入炉温为 900 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中,在规定时间内升温至预定温度后保温,专用工具取出坩埚,平稳旋动数次、轻敲数下,小心地倒入铸铁模具,冷却后将熔渣与铅扣分离,并将铅扣锤成立方体。

1.4.3 灰吹除铅

镁砂灰皿在 900 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中预烧 20 min,将铅扣依次放入灰皿中并关闭炉门进行脱膜,待完全脱膜后稍开炉门,保持 890 $^{\circ}\text{C}$ 灰吹,当合粒出现光辉点后结束灰吹,将灰皿移至炉门,待炉温降到 700 $^{\circ}\text{C}$ 以

下取出灰皿。

1.4.4 除银分金

用镊子从灰皿中取出合粒放入 30 mL 瓷坩埚中,加入 20 mL 醋酸(1+1),放至电热板加热至微沸,去除合粒表面黏附杂质,待溶液蒸至 10 mL 左右取下冷却,用水洗涤干净,放到电热板上烘干,再将合粒敲为 0.2~0.3 mm 薄片,置于原瓷坩埚中,加入 10 mL 硝酸(1+7)于电热板上加热至微沸,待反应停止后取下,小心倾出溶液,再加入 10 mL 微沸的硝酸(1+2)于低温电热板上加热近沸保持 20 min,倾出溶液,用水洗净金片并烤干,把金片放在 600 ℃马弗炉中退火 5 min,取出冷却后,在分析天平上称重。

1.4.5 结果计算

$$\bar{\omega} = \frac{m}{M}$$

$\bar{\omega}$ —金的质量分数(品位),kg/t;
 m —退火后金片的质量,mg;
 M —试样的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 硅酸度 K 对结果的影响

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g 无水 Na₂CO₃、80.00 g PbO、3.50 g 面粉,通过添加 SiO₂ 和硼砂改变熔渣硅酸度,并用相应硅酸度的覆盖剂覆盖配料,依次放入 900 ℃的马弗炉内,40 min 升至 1 100 ℃并保温 20 min,硅酸度对结果的影响如表 2 所示。

表 2 硅酸度 K 对金含量测定的影响

Table 2 Effect of silicic acidity on gold grade					
硅酸度 K	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1
金含量/(kg·t ⁻¹)	14.39	14.45	14.50	14.56	14.48

由表 2 可知,随着硅酸度的增大,金含量先增加后减小,在 K=1.8 时达到最高值 14.56 kg/t。硅酸度是影响熔渣黏度和熔点的关键因素,硅酸度过小熔渣黏度小、熔点低,新生态的细微粒金属铅易捕集、长大,沉降速度快,与物料接触时间短,对贵金属的捕集效果差、使检测结果偏低;硅酸度过大时,熔渣的熔点升高、黏度增加,不利于新生态细微粒金属铅的捕集和沉降,易在熔渣中残留细微铅颗粒,使贵金属回收率降低。因此,实验选择 K=1.8 左右为适宜的熔渣硅酸度。

2.2 铅扣大小对结果的影响

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g

无水 Na₂CO₃、19.80 g SiO₂、30.80 g 硼砂,硅酸度 K=1.8,依次放入 900 ℃的马弗炉内,40 min 升至 1 100 ℃并保温 20 min,通过改变面粉加入量控制铅扣大小,铅扣大小对结果的影响如表 3 所示。

表 3 铅扣大小对金含量测定的影响

Table 3 Effect of lead quality on gold grade						
铅扣/g	20	25	30	35	40	45
金含量/(kg·t ⁻¹)	14.40	14.48	14.58	14.62	14.45	14.42

由表 3 可知,随着铅扣质量的增加,金含量先增大后减小,在铅扣为 35 g 时达到 14.62 kg/t。要充分捕集试样中的贵金属需要一定量的铅捕集剂,在铅扣质量较小时单位质量铅捕集贵金属含量增加,细微粒新生态金属铅减少,单位熔渣中细微铅粒的分布减少,导致铅与样品中贵金属接触的机率降低,使贵金属捕集不完全导致检测结果偏低;铅扣质量较大时,易引入较多 Cu、Te 等杂质元素,影响灰吹效果进而使金的检测结果偏低。因此,选择 35 g 铅扣为较适宜的重量。

2.3 氧化铅过量系数对结果的影响

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g 无水 Na₂CO₃、19.80 g SiO₂、30.80 g 硼砂,熔渣硅酸度 K=1.8、铅扣质量为 35 g,依次放入 900 ℃的马弗炉内,40 min 升至 1 100 ℃并保温 20 min,考察氧化铅过量系数对实验结果的影响,如表 4 所示。

表 4 氧化铅过量系数对金含量测定的影响

Table 4 Effect of lead oxide excess coefficient on gold grade					
氧化铅过量系数	1.50	1.80	2.10	2.40	2.70
金含量/(kg·t ⁻¹)	14.52	14.59	14.52	14.49	14.42

由表 4 可知,随着氧化铅过量系数的增大,金品位先增大后减小,在氧化铅过量系数为 1.8 时达到 14.59 kg/t。PbO 可被还原为金属 Pb 作为贵金属捕集剂,同时 PbO 为强碱性熔剂,与 SiO₂ 具有较强的结合力,能够形成熔点较低的硅酸铅熔渣,利于贵金属的捕集。氧化铅过量系数较低时熔渣总的碱性物质较少,使熔渣熔点较高、黏度增加,熔渣未完全呈熔融态,部分熔渣中的金未能完全暴露,不利于贵金属的捕集;氧化铅过量系数过大使熔渣量增加,在金均匀分布的情况下熔渣的组分较大,相同量铅的捕集效果随着熔渣组分的增大而降低,同样会导致金的检测结果偏低。因此,选择氧化铅过量系数为 1.8。

2.4 熔炼温度对结果的影响

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g

无水 Na_2CO_3 、67.86 g PbO 、18.10 g SiO_2 、28.30 g 硼砂、3.10 g 面粉,依次放入 900 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉内,40 min 升至指定温度并保温 20 min,考察熔炼温度对实验结果的影响,结果见表 5。

表 5 熔炼温度对金含量测定的影响

Table 5 Effect of melting temperature on gold grade						
温度/ $^{\circ}\text{C}$	1 040	1 060	1 080	1 100	1 120	1 140
金含量/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	14.40	14.51	14.58	14.68	14.45	14.42

由表 5 可知,随着熔炼温度的升高,金测定含量先增大后减小,在熔炼温度为 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 14.68 kg/t。在熔炼温度较低时,相同硅酸度的熔渣黏度大,影响铅的沉降速率,易造成熔渣中存留部分铅粒使金的捕集不完全;在熔炼温度较高时,熔渣的黏性小、流动性好,铅粒沉降的速度过快,未能完全捕集熔渣中的金,同样造成捕集效率降低。除此之外,过高的熔炼温度易使熔炼反应过快,导致物料飞溅使金的检测结果偏低。因此,选取 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 为适宜的熔炼温度。

2.5 熔炼升温时间对结果的影响

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g 无水 Na_2CO_3 、67.70 g PbO 、18.10 g SiO_2 、28.30 g 硼砂、3.10 g 面粉,在预定时间内升至 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 20 min,考察熔炼升温时间对实验结果的影响,结果如表 6 所示。

表 6 熔炼升温时间对金含量测定的影响

Table 6 Effect of melting heating time on gold grade						
时间/min	15	20	25	30	35	40
金含量/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	14.46	14.60	14.68	14.59	14.54	14.44

由表 6 可知,随着熔炼升温时间的增加,检测结果金含量先增大后减小,在熔炼升温时间为 30 min

时,金品位含量达到 14.59 kg/t。在熔炼升温过快时,由于试样与熔剂之间未完全反应,试样中的金未完全暴露,而铅粒沉降结束过快导致贵金属捕集效果不佳,使金的检测结果偏低;熔炼升温速度过慢导致造渣反应速率过慢,可使还原剂被空气中氧消耗,同时增加熔体和坩埚的反应,易引入较多杂质进入系统,使金的检测结果偏低。因此,选择升温时间为 30 min。

2.6 保温时间对结果的影响

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g 无水 Na_2CO_3 、67.70 g PbO 、18.10 g SiO_2 、28.30 g 硼砂、3.10 g 面粉,在 30 min 内由 900 $^{\circ}\text{C}$ 升至 1 100 $^{\circ}\text{C}$,考察保温时间对实验结果的影响,结果如表 7 所示。

表 7 保温时间对金含量测定的影响

Table 7 Effect of holding time on gold grade						
保温时间/min	10	20	30	40	50	60
金品位/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	14.54	14.54	14.63	14.51	14.48	14.45

由表 7 可知,随着保温时间的增加,金含量先增大后减小,在保温 30 min 的条件下达到 14.63 kg/t。保温时间过短时,会导致部分铅未完全沉降,残留在熔渣中,被捕集的金随之损失在熔渣中,使金的检测结果偏低;而保温时间过长,使熔体与坩埚反应时间较长,会严重腐蚀坩埚并引入熔体杂质,影响贵金属的捕集效果。所以,选择保温时间为 30 min。

2.7 精密度实验

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g 无水 Na_2CO_3 、67.70 g PbO 、18.10 g SiO_2 、28.30 g 硼砂、3.10 g 面粉,在 $K=1.8$ 、铅扣质量为 35 g、氧化铅过量系数为 1.8、熔炼温度为 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 、升温 and 保温时间均为 30 min 时,测定结果如表 8 所示。

表 8 精密度实验结果

Table 8 Result of precision test ($n=6$)

试样名称	金品位测定值/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$						平均值/ $(\text{kg} \cdot \text{t}^{-1})$	SD/%	RSD/%
多金属复杂铜阳极泥	14.68	14.60	14.63	14.72	14.65	14.63	14.65	4.27	0.29

由表 8 可知,在优化条件下金测定的平均值为 14.65 kg/t,SD=4.26%、RSD=0.29%,在优化实验条件下复杂铜阳极泥中金的检测结果稳定、误差较小。

2.8 加标回收实验

称取试样 0.50 g(精确至 0.000 1 g)、40.00 g 无水 Na_2CO_3 、67.70 g PbO 、18.40 g SiO_2 、27.80 g

硼砂和 3.30 g 面粉。加入金标准溶液进行加标回收率实验,结果见表 9。

由表 9 可知,在该条件下,对金的加标回收率在 99.4%~101%,RSD 分别为 0.15%、0.20% 和 0.29%,优化后的实验条件下金的加标回收效率较高,能够对多金属复杂铜阳极泥中金实现精准检测。

表 9 加标回收率实验结果
Table 9 Recovery of the method (n=4)

试样编号	Au 加入量/mg	金品位测定值/(kg·t ⁻¹)				加标回收率/%				RSD/%
1	5.00	19.67	19.68	19.62	19.63	101	100	99.4	99.6	0.15
2	10.00	24.70	24.61	24.68	24.60	101	99.6	100	99.5	0.20
3	15.00	29.71	29.57	29.65	29.77	100	99.5	100	101	0.29

3 结论

针对具有代表性的高金复杂多金属铜阳极泥,考察了影响火试金检测的多因素,在硅酸度 $K=1.8$ 、铅扣为 35 g、氧化铅过量系数为 1.8、熔炼温度为 1 100 ℃、加热时间和保温时间均为 30 min 的条件下,金的加标回收率在 99.4%~101%,RSD 分别为 0.17%、0.19%和 0.25%。该条件下金的检测结果相对稳定,回收率较理想,能够实现该多金属复杂铜阳极泥的精准检测。

参考文献

[1] ZHENG Yajie, CHEN Kunkun. Leaching kinetics of selenium from selenium tellurium-rich materials in sodium sulfite solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 536-543.

[2] GUO Xueyi, XU Zhipeng, TIAN Qinghua, et al. Optimization on selenium and arsenic conversion from copper anode slime by low-temperature alkali fusion process[J]. Journal of Central South University, 2017, 24: 1537-1543.

[3] 龙海珍, 孔会民, 岳萍, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定铜阳极泥中的金含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 49-51.

LONG Haizhen, KONG Huimin, YUE Ping, et al. Determination of gold content in copper anode mud by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 49-51.

[4] MISAGH K, FERESHTEH R, MOJTABA S. A modified sulfation-roasting-leaching process for recovering Se, Cu, and Ag from copper anode slimes at a lower temperature[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 235: 303-309.

[5] 汪永顺, 范广勤, 曹开科, 等. 活性炭吸附-碘量法测定金矿石中金的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 370-374.

WANG Yongshun, FAN Guangqin, CAO Kaike, et al. Uncertainty evaluation for iodometric determination of

gold in gold ores with activated carbon adsorption[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 370-374.

[6] 陈爱平, 陈志慧, 王苏明, 等. 氢醌滴定法测定金矿石中金的不确定度评定[J]. 岩矿测试, 2006, 25(4): 360-364.

CHEN Aiping, CHEN Zhihui, WANG Suming, et al. Uncertainty evaluation of measurement results of gold in auriferous ore samples by hydroquinone titration[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(4): 360-364.

[7] 刘文, 李楷中, 李勇, 等. 硫酸亚铁电位滴定法测定金、钯合金中金的不确定度评定[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 69-74.

LIU Wen, LI Kaizhong, LI Yong, et al. Evaluation of uncertainty for potentiometric titration of gold in gold, palladium alloys using ferrous sulfate[J]. Precious Metals, 2013, 34(3): 69-74.

[8] 师兆忠, 郝喜才, 韩艳霞. 盐酸溶样-火焰原子吸收光谱法测定氰化尾渣中的金[J]. 湿法冶金, 2018, 37(1): 82-85.

SHI Zhaozhong, HAO Xicai, HAN Yanxia. Determination of gold in cyanide tailing by flame atomic absorption spectrometry with dissolving sample using hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(1): 82-85.

[9] 杨丙雨, 马亚丽. 近代火试金分析在中国的传播[J]. 贵金属, 2011, 31(1): 43-47.

YANG Bingyu, MA Yali. Spreading of the modern fire assay in China[J]. Precious Metals, 2010, 31(1): 43-47.

[10] 吕广颖, 武守忠, 万双, 等. 焙烧除硒-火试金法测定银硒渣中金、银含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 52-55.

LYU Guangying, WU Shouzhong, WAN Shuang, et al. Determination of gold and silver in silver selenium residue by roasting and removing selenium-fire assaying method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 52-55.

[11] 王皓莹, 刘秋波. 火试金法测定铅冶炼渣中的金、银含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 63-66.

WANG Haoying, LIU Qiubo. Determination of gold and silver in silver separating residue from lead smelting by fire assay[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 63-66.