

焙烧除硒-火试金法测定银硒渣中金、银含量

吕广颖 武守忠 万双 李先和

(阳谷祥光铜业有限公司, 山东 聊城 252327)

摘要 建立了银硒渣中金、银含量的测定方法。通过高温焙烧除去银硒渣中的硒,然后用火试金法测定金、银含量。硒在750℃下焙烧30 min能够完全除去,不会对火试金中金、银造成损失,在焙烧时铺垫二氧化硅避免样品黏附在试金坩埚壁上,并且配料时易于搅拌均匀。通过加标回收实验,测得金回收率为98.9%~101%,银的回收率为96.3%~98.6%。金相对标准偏差(RSD)小于2.5%,银相对标准偏差(RSD)小于1.1%。方法不仅简单、快速,而且准确度高、精密度好。

关键词 焙烧除硒;银硒渣;火试金法;金;银

中图分类号:O655.1

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)05-0052-04

Determination of Gold and Silver in Silver Selenium Residue by Roasting and Removing Selenium with Fire Assaying Method

LYU Guangying, WU Shouzhong, WAN Shuang, LI Xianhe

(Yanggu Xiangguang Copper Co. Ltd., Liaocheng, Shandong 252327, China)

Abstract A novel method to determinate the gold and silver in silver selenium residue was established. The method removes selenium in silver selenium residues by high temperature roasting, and determinate gold and silver content by fire assay method. Selenium can completely be removed at 750℃ and roasting 30 min, and the gold and silver will not lose by fire assay method. Silica is paved to prevent the sample from adhering to the wall of the crucible during roasting, and easy mix the ingredients. This method is not only simple, fast, and high accuracy and good precision. By adding standard recovery test, the recovery rate of gold was 98.9%—101%, the recovery rate of silver was 96.3%—98.6%. The RSD of gold was less than 2.5%, the RSD of silver was less than 1.1%. The method is not only simple, fast and rapid, but also has high accuracy and good precision.

Keywords roasting and removing selenium; silver selenium residue; fire assaying method; gold; silver

前言

银硒渣是铜阳极泥经火法工艺处理得到的中间

产物^[1]。铜阳极泥常压和高压氧化浸出脱铜、镍和部分碲,浸出液用铜置换出银、硒和碲,得到银硒渣和碲化铜渣^[2]。

收稿日期:2019-03-08 修回日期:2019-04-02

作者简介:吕广颖,男,助理工程师,主要从事矿石及有色金属分析。E-mail:18866359067@163.com

本文引用格式: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 with Fire Assaying Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5):52-55.

银硒渣的主要成分为 Se(为质量百分数 45%~95%),并含 Au、Ag、Cu、Te 等有价值元素。准确测定银硒渣中的金银含量对公司经营核算中的金属平衡有重要意义。目前,银硒渣中金银含量没有标准的测定方法。一般可以参考直接火试金法^[3]、湿-干法联用^[4]等方法测定。但是在火试金法中硒的含量对金、银的损失有明显的影响,金和银的回收率随样品中硒含量的升高而降低,硒的含量达到或超过 50%时,甚至不能形成合粒^[5]。湿-干法联用^[4]需用湿法处理样品后,再用火试金法测定金、银含量,但该方法流程长、耗时多。本文采用焙烧除硒火试金法测定银硒渣中金、银含量^[6],避免了硒对火试金过程的影响,而且适用范围宽、简单快速、准确度高、精密度好。将银硒渣焙烧除硒后,剩余残渣成分与铜阳极泥类似^[7],用火试金法测得的金、银含量,结果稳定可靠。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

SX3-150-15 型试金炉(最高加热温度 1 350 ℃),SC-15-12 型灰吹炉(最高加热温度 1 200 ℃),黏土坩埚,镁砂灰皿,分析天平(感量 0.001 g),超微量天平(感量 0.000 1 mg)。

氧化铅(粉状,主含量大于 99.9%,金银杂质低且分布均匀, $\omega_{Au}<0.001\text{ g/t}$; $\omega_{Ag}<0.1\text{ g/t}$);碳酸钠(工业纯,粉状);二氧化硅(分析纯,粉状);硼砂(工业纯,粉状);面粉(粉状);硝酸(优级纯,不含氯根);乙酸(分析纯);覆盖剂(碳酸钠与硼砂体积比 2:1)。

1.2 实验方法

1.2.1 焙烧除硒

称取 2.0 g(精确至 0.001 g)试样于预先加入 7.5 g 二氧化硅的试金坩埚中,随同做空白实验,搅拌均匀,放入试金炉内,从室温升至 750 ℃并保温灼烧 30 min。然后取出冷至室温。

1.2.2 配料

向冷却后的试金坩埚内加入 20 g 碳酸钠、10 g 硼砂、加入 3.2 g 淀粉,80 g 氧化铅搅拌均匀,覆盖约 10 mm 厚的覆盖剂。

1.2.3 熔融

将盛有样品及试剂的坩埚置于 900 ℃的试金电炉中,关闭炉门。在 50 min 内升温至 1 100 ℃,保温 10 min 后出炉。将坩埚在铁板上轻轻敲击两三次,将熔融物倒入已预热且涂了油的铸铁模中。冷

却后将铅扣与熔渣分离,将铅扣锤成立方体,称重(保持铅扣 30~45 g)。保留熔渣。

1.2.4 灰吹

将铅扣放入已在 900 ℃试金炉中预热 20 min 的灰皿中,关闭炉门 2~3 min,待熔融铅表面黑色膜退去后,半开炉门,控温在 880 ℃进行灰吹,当合粒出现闪光点,灰吹结束,把灰皿移至炉门口,放置 1 min,取出冷却,用镊子取出合粒置于 30 mL 瓷坩中,保留灰皿。

1.2.5 洗合粒及称重

向盛有合粒的瓷坩中加入 20 mL 冰乙酸(1+3),置于小电炉上煮沸约 5 min,至合粒表面无残渣。用蒸馏水洗涤干净并烘干,冷至室温,称重(精确至 0.001 mg)。

1.2.6 分金

将合粒置于平整的钢砧上锤成薄片,然后放回原瓷坩埚中。加入 15~20 mL 热的硝酸(1+7),置于低温电热板上,保持近沸,直至反应停止,继续加热 5~10 min。将坩埚中剩余的液体小心倾倒入,加入 15~20 mL 热的硝酸(1+1)于电热板上加热近沸,并保持 30 min 左右,使银完全溶解,金粒变黄。倾出溶液,用水洗涤坩埚及金粒 3~5 次,低温烘干,然后将盛有金粒的瓷坩埚置于高温电炉上退火 5 min,取下,冷至室温后称量金粒的质量(精确至 0.000 1 mg)。重量法测定金的含量,差减法测定银的含量。

2 结果与讨论

2.1 硒对火试金的影响

为了考察硒对火试金影响的大小,选取不同硒含量的银硒渣样品 1#~4#,进行直接火试金法和焙烧除硒火试金法实验,结果见表 1。由表 1 可知,硒对金银含量测定的影响十分明显,硒含量越高,测定过程中金银的损失率越大。

2.2 焙烧条件

称取 2.000 g 5# 银硒渣样品(Se 含量 80.60%;Au 含量 798 g/t;Ag 含量 23 100 g/t)于试金坩埚中,置于试金炉内焙烧,焙烧时间、温度及结果见表 2。

由表 2 可知,焙烧温度为 750 ℃,焙烧时间为 30 min 时,银硒渣中的硒几乎完全除去,火试金结果与已知含量相符合。同时选取了不同硒含量的银硒渣样品在该条件下进行焙烧实验,样品中的硒几乎完全除去,结果见表 3。在实际实验过程中,焙烧

表 1 直接火试金法和焙烧除硒火试金法对比实验

Table 1 Comparative experiment of direct fire gold test and roasting removing selenium fire gold test

样号	硒含量/%	分析元素	直接火试金法结果/(g·t ⁻¹)	焙烧除硒火试金法结果/(g·t ⁻¹)	损失率/%
1#	45.74	Au	419	436	96.1
		Ag	12 348	13 495	91.5
2#	58.10	Au	551	610	90.3
		Ag	17 540	20 831	84.2
33#	77.47	Au	666	813	81.9
		Ag	18 654	26 763	69.7
34#	94.84	Au	783	979	80.0
		Ag	17 128	28 357	60.4

表 2 焙烧结果

Table 2 Roasting result

试样质量/g	温度/℃	时间/min	失重率/%	焙烧后的状态	金含量/(g·t ⁻¹)	银含量/(g·t ⁻¹)
2.000	500	120	33.22	粉状	743	20 785
2.000	600	60	49.57	粉状	769	21 737
2.000	700	60	75.19	松散的块状	781	22 814
2.000	700	30	74.85	松散的块状	775	22 800
2.000	750	30	80.65	松散的块状	801	23 085
2.000	750	20	80.51	松散的块状	793	23 056
2.000	800	30	81.13	紧密的块状	771	22 885
2.000	800	20	81.06	紧密的块状	778	22 901

后的坩埚内壁上都残留了一层黑色的灰迹,不能用毛刷刷下,造成了测定过程中金、银的损失。为了减少金、银损失,在测定银硒渣中金、银含量时,将银硒渣样品称于预先铺有二氧化硅的试金坩埚中,并搅拌均匀后焙烧。这样试样不仅没有损失,还易于研磨成粉状,有利于配料时样品的充分混匀及金、银的富集。

表 3 不同硒含量的银硒渣样品焙烧结果

Table 3 Roasting results of silver and selenium slag samples with different selenium contents

样号	含硒量/%	称样量/g	焙烧后质量/g	失重率/%	平均失重率/%
6#	51.22	2.000	0.973 5	51.32	51.30
		2.000	0.974 2	51.29	
7#	68.93	2.000	0.619 7	69.02	69.00
		2.000	0.620 5	68.98	
8#	91.45	2.000	0.171 7	91.42	91.44
		2.000	0.170 9	91.46	

2.3 称样量的选择

银硒渣中含有一定量的碲,含量一般在 0.03%~9.86%。碲对金、银有很强的亲和力,在熔炼及灰吹过程中对金、银造成很大的损失。碲易进入铅扣中,灰吹时不宜氧化,量多时不易吹净^[8]。当实验称取 2 g 试样时,碲的含量在 0.2 g 以下,在熔炼和灰吹过程中对金、银的损失没有明显的影响。

当碲量过多时,灰吹后金银合粒中会残留碲,同时碲又使银在灰皿中的损失增大,对银的结果影响很复杂。为避免碲对试金的影响,控制样品中的碲含量在 0.2 g 以内,这样称样量一般在 2.000 g 左右。

2.4 配料

要根据试样的性质确定试金配料方法,根据样品要求的硅酸度范围,计算各种试剂的加入量。银硒渣经焙烧除硒后,剩余的残渣与铜阳极泥相似,不含过量影响试金的杂质,熔渣的硅酸度要求为 1,可按铜阳极泥的标准来进行配料。加入 20 g 碳酸钠、10 g 硼砂、7.5 g 二氧化硅、3.2 g 淀粉、80 g 氧化铅搅拌均匀后覆盖约 10 mm 厚的混合覆盖剂。得到的熔渣易碎,铅扣表面光滑干净。

2.5 加标回收实验

通过对 7# 银硒渣样品进行加标回收实验来考察方法的准确度和精密度,结果见表 4、5。

从表 4、5 可知,实验中金的加标回收率在 98.9%~101%,银的加标回收率在 96.3%~98.6%,测定结果稳定、可靠。

2.6 精密度实验

选取 3 个不同金、银含量的银硒渣样品 8#、9#、10#,按照实验方法进行精密度实验,结果见表 6。

由表 6 可知,样品分析相对标准偏差(RSD)较

小,金的相对标准偏差在 1.3%~2.5%,银的相对标准偏差在 0.66%~1.1%。

表 4 金加标回收结果

Table 4 Gold recovery rate results				
样品中 金量/ μg	加入金 标量/ μg	测定 值/ μg	回收 率/%	平均回 收率/%
6 294	1 024	7 30	98.97	99.9
	1 876	8 179	101	
	2 837	9 117	99.5	
	3 749	10 032	99.7	
	4 951	11 210	99.3	
	6 108	12 481	101	

3 结论

焙烧除硒后用火试金法测定银硒渣中金、银含

量,该方法准确、可靠,金、银回收率高,相对标准偏差小。比直接火试金法结果准确,比湿-干法联用方法节约人力物力,方法值得推广使用。

表 5 银加标回收结果

Table 5 Silver recovery results				
样品中 银量/ μg	加入银 标量/ μg	测定 值/ μg	回收 率/%	平均回 收率/%
342 073	53 273	393 375	96.3	97.4
	99 267	438 263	96.9	
	161 548	499 259	97.3	
	223 821	559 403	97.1	
	278 934	617 102	98.6	
	332 795	669 210	98.3	

量,该方法准确、可靠,金、银回收率高,相对标准偏差小。

表 6 精密度实验结果

Table 6 Precision test results										
样品编号	元素	含量/(g · t ⁻¹)								RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7	8	
8 #	Au	336	319	324	343	332	329	340	338	2.5
	Ag	10 913	10 955	10 857	10 991	10 965	10 845	10 921	10 776	0.66
9 #	Au	671	662	659	675	680	676	657	668	1.3
	Ag	25 217	25 101	25 527	25 086	25 179	25 398	25 434	24 987	0.76
10 #	Au	931	920	939	954	945	917	935	913	1.5
	Ag	34 846	34 731	34 972	34 586	34 397	35 001	34 176	33 985	1.1

参考文献

[1]钟清慎. 铜阳极泥加压浸出液中碲和硒的提取研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2014.
ZHONG Qingshen. Extraction of tellurium and selenium from pressure leaching solution of copper anode sludge[D]. Xi'an: Xi'an University of Architectural Science and Technology,2014.

[2]陈志中. 铜冶炼过程中有价元素的综合回收工艺讨论[J]. 山西冶金,2015(5):10-12.
CHEN Zhizhong. Discussion on comprehensive recovery process of valuable elements in copper smelting[J]. Shanxi Metallurgy,2015(5):10-12.

[3]王立锋. 火试金法测定铜阳极泥中金银含量的实践与研究[J]. 世界有色金属,2017(4):220-221.
WANG Lifeng. Practice and study on determination of gold and silver in copper anode slime by fire assay[J]. World Nonferrous Metals,2017(4):220-221.

[4]刘秋波. 酸处理-火试金法测定碲化铜中的金银含量[J]. 中国无机分析化学,2018,8(2):52-56.
LIU Qiubo. Determination of gold and silver in copper telluride by acid treatment-fire assay[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(2):52-56.

[5]陈小燕,吴勇,吕茜茜. 火试金富集-原子吸收光谱法测定含硒物料中的金[J]. 黄金,2016,37(4):74-76.

CHEN Xiaoyan, WU Yong, LYU Qianqian. Determination of gold in selenium-containing materials by fire assay enrichment-atomic absorption spectrometry[J]. Gold, 2016,37(4):74-76.

[6]全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 粗硒化学分析方法第 1 部分:金量的测定火试金重量法和原子吸收光谱法:YS/T 1084.1—2015 [S]. 北京:中国标准出版社,2015.
National Technical Committee for Standardization of Non-ferrous Metals (SAC/TC 243). Chemical analysis of crude selenium part 1: Determination of gold content by fire assay gravimetry and atomic absorption spectrometry: YS/T 1084.1 — 2015 [S]. Beijing: China Standard Press,2015.

[7]全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243). 铜阳极泥化学分析方法第 2 部分:金量和银量的测定火试金重量法:YS/T 745.2—2010 [S]. 中国标准出版社,2010.
National Technical Committee for Standardization of Non-ferrous Metals (SAC/TC 243). Chemical analysis of copper anode slime Part 2: Determination of gold and silver quantity by fire assay gravimetry: YS/T 745.2 — 2010[S]. China Standard Press,2010.

[8]徐存生. 火试金分析工作实践[J]. 黄金,1997(9):53-55.
XU Cunsheng. Practice of fire assay analysis[J]. Gold, 1997(9):53-55.