

铅阳极泥火试金法过程中贱金属的行为与控制

闫琼琼

(灵宝金源晨光有色矿冶有限公司,河南灵宝 472500)

[摘要] 针对某公司铅阳极泥铜、砷、铋含量较高,铅火试金法采用氧化铅为配料,排除杂质能力有限的问题,添加硝酸钾作氧化剂调配试剂,对熔融造渣的过程进行控制,使部分杂质挥发及氧化造渣,为下步灰吹创造有利条件。在灰吹过程中,控制操作电炉温度及采取辅助条件,使铜、砷、铋等贱金属不影响灰吹过程而被灰皿所吸收,得到准确的金、银分析结果。

[关键词] 火试金法;氧化造渣;灰吹;铅阳极泥;杂质;贵金属;铜

[中图分类号] O652 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)01-0022-03

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.01.006

0 前言

目前,火试金法是贵金属分析中分解试样和富集贵金属的重要手段。它是将固体熔剂与试样混合均匀后进行高温熔融反应的方法,从一种小型火法熔炼工艺演化而来。反应过程中,试样中的基体成分与碱性或者酸性熔剂化合生成熔融渣,暴露出来的贵金属被铅所捕集。熔融过程完成铅与渣的分离,在熔炼渣时,熔渣的性质决定着贵金属能否定量富集到捕集铅中。若配料不合适,可能出现铅扣与熔渣不能完全分离,渣中混有铅粒的情况,影响贵金属捕集效果^[1]。

为保证分析结果更真实、更准确,选择合适的配料,使贱金属还原挥发、氧化造渣从而与贵金属分离,避免干扰贵金属的富集和分离,减少贵金属在分析过程的损失是非常必要的^[2]。某公司生产的铅阳极泥中铜、砷、铋含量较高,采用氧化铅,排除杂质的能力有限。针对于此,在火试金法测试配料中添加硝酸钾作氧化剂,使铜、砷、铋等贱金属杂质造渣,减少铜进入铅扣,避免金、银在灰吹时损失。

1 铅火试金法的应用和过程控制

1.1 仪器和试剂

所用仪器和试剂包括:1)无水碳酸钠,工业纯,粉状;2)玻璃粉,工业纯,粉状;3)硼砂,工业纯,粉状;4)氧化铅,工业纯,粉状;金含量小于0.000 005%,银含量小于0.000 05%;5)硝酸钠,工业纯,粉状;6)淀粉,工业纯,粉状;7)氯化钠,工业纯,粉状;8)冰乙酸,优级纯(1份冰乙酸+3份纯水);9)硝酸,优级纯(1份硝酸+7份纯水)、(1份硝酸+1份纯水),不含氯离子;10)分析天平,感量0.1 g、0.01 g、0.01 mg、0.000 1 g;11)箱式电阻炉,最高温度1 350 ℃;12)耐火黏土坩埚,容积400 mL;13)瓷坩埚,容积为30 mL;14)铸铁模具。

1.2 配料

铅阳极泥试样称取量2 g,精确至0.000 1 g(试样粒度小于0.100 mm孔筛,需在温度105 ℃条件下烘干1 h,然后置于干燥器中,冷却至室温)。

铅电解时,阳极板中所含的金、银、铋几乎全部进入铅阳极泥,而砷、锑、铜等金属则大部分进入铅阳极泥中^[3]。某公司所产的阳极泥与国内大型企业的阳极泥成分对比^[4]见表1。

从表1可以看出,某公司的铅阳极泥含铜、砷、铋量较高。由于氧化铅排除杂质的能力有限,为了造好渣,必须调整试剂的加入量及种类,在配料中加入硝酸钾作氧化剂。

[收稿日期] 2021-09-22

[作者简介] 闫琼琼(1986—),女,河南灵宝人,本科,助理工程师,主要研究化验及有色冶金工艺。

[引用格式] 闫琼琼.铅阳极泥火试金法过程中贱金属的行为与控制[J].有色冶金节能,2022,38(1):22-24,35.

表1 国内某公司与大型企业所产阳极泥主要成分对照表

%

项目名称	株洲冶炼厂	韶关冶炼厂	豫光金铅	水口山矿物局	某公司
铅阳极泥出产率	1.3~1.7	1.54	1.80	2.0~2.8	2.0~2.5
Pb	8~12	10	<15	<12	<18
Ag	8~14	15	8~15	7~12	10~22
Bi	8~14	5~6	<10	2~6	6~19
Cu	1.63	5~7	1.0	1.5	6~15
As	12~13	0.3	—	16	12
Au	0.051	—	—	—	0.03~0.10
Sb	33~45	40	<40	25~35	20~32

因此,取无水碳酸钠 35 g、硼砂 15 g、玻璃粉 8 g、氧化铅 125 g、淀粉 6 g、硝酸钾 3 g 与铅阳极泥试样混合均匀后,装入黏土坩埚中,上面覆盖约 20 mm 厚的氯化钠。

1.3 熔融造渣

将装入铅阳极泥试样和试剂物料的坩埚移入 800 ℃ 左右的试金电炉中,并关闭炉门。在造渣初期,炉内温度恒定 800 ℃,时间 20~30 min,坩埚内的物料开始熔化并形成糊状粘稠物。在此过程中,砷、锑化合物分解挥发,铜的硫化物分解氧化造渣。试样混合物中的氧化铅被还原成微小颗粒状的金属铅珠,试剂之间发生反应,产生的气体具有向上冲破糊状熔体的动力,逸出时产生搅动作用,促使糊状物不停地蠕动,金属铅粒在力的作用下不停移动,增加了与试样中暴露出来的贵金属的接触机会。在这个时期,熔融铅粒之间相互碰撞,不断增大,增大到一定程度后开始下沉,在下沉的过程中,遇上暴露出来的贵金属时,便把它们捕集。

在造渣期间,若温度上升太快,试样与试剂之间的作用还未完全开始,试样中的贵金属也还没有完全暴露,铅粒就不能充分捕集贵金属;同时因温度升高,坩埚内的熔融体变得稀薄,铅粒很容易下沉到坩埚底部,减少了捕集贵金属的机会,导致测试结果偏低。

造渣结束后 30 min,升高炉温至 1 100 ℃,并恒温 15 min 后出炉,将坩埚平稳旋动数次,并在铁板上轻轻敲击几下,将熔融物倒入预热过且涂有深层机油的铸铁模具中冷却,将熔渣与铅扣分离,保留熔渣备用,将表面光滑的铅扣锤成立方体,并称重。

1.4 灰吹

将铅扣置于已在 900 ℃ 试金炉内预热 30 min 的灰皿中,关闭炉门 1~2 min。若灰皿已充分预热,铅扣会即刻熔化。起初熔融铅表面上有一层暗黑色的浮渣,若炉内温度合适,经过 1~2 min,黑色浮渣消

失,熔融铅开始发亮,呈现光辉表面,这种现象称为脱皮。如果灰皿预热不充分,炉温又太低,或铅扣中存在大量高熔点的金属杂质,则只能在高温下灰吹,这会导致金、银的损失增大。对于这种情况,可在炉门口放一块木炭,在木炭燃烧产生的还原性气氛中,氧化铅还原成金属铅,促使铅扣脱皮。

铅扣脱皮后,将炉门微微开启,让空气进入炉膛,此时炉温可以降到 850 ℃,由于铅的氧化放热,熔铅周围的温度明显提高,表面光亮。小部分熔化的氧化铅以气体形式挥发掉,大部分则渗入灰皿中。最佳的灰吹温度是熔融铅表面的温度略高于氧化铅的熔点(883 ℃)。如果灰吹温度控制得比较合适,灰皿上部的温度低于 883 ℃,氧化铅气体会在灰皿上凝结形成淡黄色的羽毛状结晶物。羽毛状结晶物的出现是银损失量较小的标志。灰吹温度对银损失量的影响见表 2。

表2 灰吹温度对银损失量的影响

温度	银/mg	铅/mg	平均银损失量/%	特征
775 ℃	200	10	1.30	在灰皿温度较低的一面有氧化铅结晶
850 ℃	200	10	1.73	无结晶
925 ℃	200	10	3.65	无结晶
1 000 ℃	200	10	4.88	无结晶

在处理铜、砷、铋含量均较高的铅阳极泥试样时,除了要注意配料及熔融造渣过程外,应更要谨慎控制灰吹过程。灰吹进行到后期,铜氧化随氧化铅一起进入灰皿时,很容易发生冻结,解决办法是将灰皿取出,加入几克铅皮,重新放进炉内继续灰吹。为了除尽铋,炉内温度应达到 900 ℃,至铋氧化被灰皿完全吸收为止,但炉温不要升得太高,避免加剧金、银的损失。

灰吹快要结束时,稍微升高灰吹温度,使合金保

持熔融状态,以便除去剩余的氧化铅。随着最后一滴氧化铅的消失,合粒持续几秒呈现彩虹般的连续色彩,随后色彩消失,合粒变暗。几秒后,合粒会呈现最后一次炫色辉,这是合粒骤然释放潜热而呈现的闪光,此时灰吹作业结束。

将灰皿移至炉门口,稍冷却后置于灰皿盘中,用镊子取出合粒保留灰皿残渣,以备后续处理。

1.5 二次试金

由于铅阳极泥中金、银含量较高,熔渣中含有金、银,所以必须进行二次试金。

将熔渣及灰吹后的灰皿粉碎,确保粒度小于0.14 mm,配入50 g无水碳酸钠、80 g氧化铅、15 g玻璃粉、10 g硼砂、3.5 g淀粉,搅拌均匀后装入原黏土坩埚,覆盖约10 mm氯化钠,进行熔融和灰吹。

1.6 分金

将上述过程产生的两个合金颗粒置于瓷坩埚中,加入10 mL冰乙酸,加热至微沸约10 min,倾出溶液并洗涤和烘烤干,取下合粒锤成厚度0.2~0.3 mm的薄片,然后在试金天平上称重。将称重后的金银合粒薄片置于瓷坩埚中,加入煮沸的硝酸溶液20 mL,在蒸汽浴上加热,控制坩埚中的硝酸溶液不沸腾,此时合金粒中的银逐渐溶解,合金

粒由银白色变为黑色,并放出氮氧化物气体。加热30 min左右,待反应停止后,用倾析法将硝酸溶液倾出,再加入微热的硝酸溶液20 mL。第二次分金方法同第一次。倾出硝酸溶液后,用热蒸馏水洗涤三次。然后把瓷坩埚放在电热板上,低温加热烘干后,再把瓷坩埚移至高温电炉上进行合金的退火,这时合金便从无定形黑色状态变为黄色的纯金,待金粒冷却后称重,分金前后的重量之差便是合金中的银含量。此过程要做好合金的退火,严格把控硝酸溶液的浓度及温度,否则在分金时会造成金、银的损失。

1.7 分析结果

金、银的质量分数计算公式^[5]如下:

$$w_{\text{Ag}} = \frac{m_1 - m_2 - m_3}{m_0} \quad (1)$$

$$w_{\text{Au}} = \frac{m_2}{m_0} \quad (2)$$

式中, w_{Ag} 、 w_{Au} 分别为银、金的质量分数; m_1 为铅扣重量; m_2 为金粒重量; m_3 为试金分析所用氧化铅中银含量; m_0 为称样量。

将实验结果与CMA质量认证的外检中心(以火试金法为主)的检测数值进行对比,结果见表3。

表3 分析结果对照表

编号	Au				Ag			
	本方法/ g·t ⁻¹	外检中心/ g·t ⁻¹	差值/ g·t ⁻¹	误差率/ %	本方法/ kg·t ⁻¹	外检中心/ kg·t ⁻¹	差值/ kg·t ⁻¹	误差率/ %
1 [#]	577.4	582.0	4.6	-0.79	252.11	251.568	0.542	0.215
2 [#]	529.6	523.0	6.6	1.26	211.06	209.45	1.610	0.768
3 [#]	540.2	548.0	7.8	-1.42	249.13	249.636	-0.506	-0.203

由表3可知,以CMA质量认证的外检中心(以火法试金为主)的检测数值为基准,本文方法的对比误差在允许范围内,论证了该方法的可行性。

2 结束语

针对某公司铅阳极泥的特征而进行调配试料,对熔融造渣的过程进行控制,使部分杂质挥发及氧化造渣,为下步灰吹创造有利条件。在灰吹过程中,控制操作电炉温度及采取辅助条件,使铜、砷、铋等贱金属不影响灰吹过程而被灰皿所吸收。相比一般操作方法,能得到准确的金、银分析结果。

针对铜、铋稍高的铅阳极泥试样,需采取特殊方

法进行严格操控,提出以下两点建议:1)可将试样及需要调配的试剂混合均匀造渣后,采用湿法分离铅扣中的贵金属。铅扣用硝酸溶解,银和铅、铜、铋等一起进入溶液中,过滤后金留在残渣中,再用原子吸收光谱法测定滤液中的银。滤纸上的金可用王水溶解后,用原子吸收光谱法测定含量。2)可采用氯化钠沉淀硝酸分解铅扣后的过滤溶液中的银。硝酸不溶物和沉淀的氯化银及所用的滤纸一同烘干后进行配料,混合均匀的物料装入黏土坩埚进行熔融造渣。铅扣灰吹、锤扁的合金粒退火(能降低金的机械损失量和银的残留量)后分金,然后称重核算。

(下转第35页)

mental results shows that under the conditions of reaction temperature of 80 °C , reaction time of 120 min , mole ratio of $\text{NH}_4^+/\text{Al}^{3+}$ of 1.0 , cooling terminal temperature of 25 °C , and cooling time of 30 min , the aluminum removal rate is more than 80% , zinc loss rate is less than 0.6% , and sulfuric acid loss rate ranges from 60% to 65% . The optimized conditions were applied to production practice , and the practice show that the method had the characteristics of simple operation and high stability in aluminum removal , but there are also issues such as high concentration of NH_4^+ in liquid after aluminum removal , high loss rate of sulfuric acid , difficult utilization of aluminum removal residue and high residue rate , which should be adjusted appropriately in practical applications .

Key words: zinc hydrometallurgy; high aluminium zinc sulfate; ammonium sulfate; aluminum removal process

(上接第 24 页)

[参考文献]

- [1] 蔡树型,黄超. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984.
- [2] 李悦生. 金银的火试金分析(之三)[J]. 黄金 1988 (2):60-64.

- [3] 付斌. 现代重金属冶金分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [4] 中国有色金属工业总公司标准计量研究所. 金银技术监督手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1997.
- [5] 董守安. 现代贵金属分析[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

Behaviour and Control of Base Metals during Lead Anode Slime Fire Assay

YAN Qiong-qiong

Abstract: The content of copper, arsenic and bismuth in the lead anode slime of a company is high. Lead oxide is used as the ingredient in the lead-fire gold test method, and the ability to remove impurities is limited. To address this problem, potassium nitrate was added as the oxidant to prepare the test material, and the process of melting and slagging was controlled, so that impurities were volatilized and oxidized, creating favorable conditions for the next ash blowing. In the ash blowing process, the operating furnace temperature was controlled and the auxiliary conditions were adopted to make base metals such as copper, arsenic and bismuth not affect the ash blowing process and be absorbed by the ash pan, so as to obtain accurate gold and silver analysis results.

Key words: fire assay; oxidation slagging; ash blowing; lead anode slime; impurities; precious metals; copper