

УДК 543.056;543.422

*Ф.А. Чмиленко, В.А. Воропаев, Т.М. Деркач*

## **СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ШЛАКАХ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКИ**

**Днепропетровский национальный университет**

Рассмотрены потери благородных металлов в шлаках при пробирной плавке руд. Показано, что наибольшее влияние на коллектирование благородных металлов оказывает диоксид кремния. Для снижения потерь предложено проводить плавку под действием ультразвука.

При определении содержания благородных металлов (БМ) в рудах и продуктах их переработки основным способом концентрирования является пробирная плавка [1]. Коллектирование в свин-

цовый коллектор позволяет достаточно быстро получать концентрат БМ. Коэффициент концентрирования составляет  $10^3-10^4$ , а степень извлечения золота, серебра платины и палладия при

---

© Ф.А. Чмиленко, В.А. Воропаев, Т.М. Деркач, 2004

однократной плавке достигает 90–95% при удачном выборе состава шихты [2,3].

Однако до настоящего времени нет удовлетворительного объяснения потерь БМ в шлаках пробирной плавки. К причинам потерь БМ в шлаках относят вязкость расплавленной смеси, присутствие неблагородных примесей, температуру и время плавки, достаточную степень измельчения и качество смешения компонентов шихты. Показано [1], что лучшим флюсом для коллектирования платины и палладия является шихта, не содержащая диоксида кремния. Однако на практике избежать его присутствия редко удается, так как в состав большинства руд входит кремнезем.

Целью данной работы является выявление закономерностей потерь золота, серебра, платины и палладия в шлаках пробирной плавки и разработать способ их устранения.

### Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента использовали руды месторождений Украины и концентраты сульфидных медно-никелевых руд Норильского месторождения России. Для изучения потерь БМ опыты проводили на модельных образцах с известным содержанием БМ, приготовленных путем введения порошков металлов или растворов их солей в смесь оксидов неблагородных металлов и кварца с последующим прокаливанием в присутствии крахмала при 600°C до металлического состояния (использовали стандартные образцы состава растворов, изготовленные в физико-химическом институте НАН Украины, г.Одесса). Пробы были предварительно усреднены и доведены до размеров частиц не менее 150 меш. При пробирной плавке в качестве компонентов шихты использовали соду,

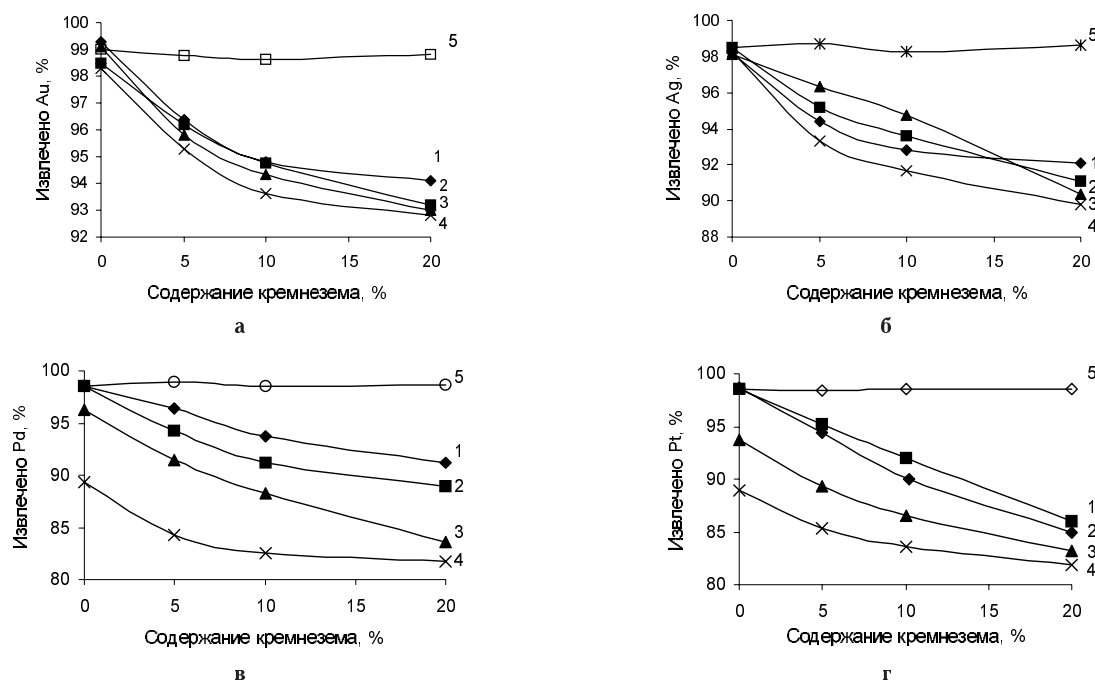
плавленную бору, измельченное стекло и ацетат свинца. В качестве восстановителя использовали крахмал.

**Методика исследования.** Пробирная плавка. В качестве компонентов шихты использовали бору, кварц, соду, окись кальция, ацетат свинца и крахмал в качестве восстановителя. Навеску 5–10 г модельной смеси или руды тщательно перемешивали с компонентами шихты, состав которых изменяли для получения шлаков с соотношением массы кислорода кислых оксидов к суммарной массе его в основных оксидах (кислотностью) от 0,5 до 2,5. Смесь плавил в муфельной печи при 1100°C и в тигельной печи при 950–1000°C с использованием ультразвука [4,5].

В полученных сплавах определение содержания БМ проводили гравиметрическим методом без купелирования, как предложено в работе [3], или атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С115-ПКС в пламени ацетилен-воздух и “Сагурн-3П-1” с комплексом для электротермической атомизации “Графит-2” с дейтериевым корректором фона [5].

### Результаты и их обсуждение

Из данных рисунка следует, что минимальные потери БМ в шлаках наблюдаются при использовании кислого флюса, не содержащего кварца. Потери золота и серебра мало зависят от кислотности шихты и составляют 4–6% для золота и до 11% для серебра. Потери платины и палладия при однократной переплавке значительны и тем больше, чем кислее шлак. Кроме того, потери БМ в шлаках возрастают с уменьшением их общего содержания и даже при благоприятных условиях плавки достигают 40–50% при содержании в на-



Зависимость степени извлечения благородных металлов от содержания диоксида кремния в шихте при кислотности шлака: 1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 1,5 под действием ультразвука

Таблица 1  
Результаты определения золота в руде месторождения Саулак пробирно-атомно-абсорбционным методом с различной степенью измельчения проб и компонентов шихты ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

Измельчение, мм	Определено золота, г/т	
	ПП (однократная плавка)	ПП с УЗ
0,074–0,104	7,92±0,32	8,59±0,37
0,104–0,147	7,65±0,30	8,91±0,33
0,200–0,350	7,23±0,47	8,83±0,34
0,500–1,000	5,12±0,67	8,78±0,33
0,074–1,500	5,01±0,64	8,56±0,38

веске на уровне микрограммов. Как показывает кривая 5 на рисунке, использование ультразвука на стадии плавки позволяет снизить потери БМ до 1–2% независимо от содержания кварца в шихте.

Одним из необходимых условий проведения плавки является качественное измельчение и смешение компонентов шихты. Как видно из табл. 1, потери золота возрастают при плавке плохо измельченных проб. Для устранения потерь БМ в шлаках, вызванных плохим смешением и измельчением компонентов шихты, также эффективно использование ультразвука.

В табл. 2 представлены результаты плавки модельных смесей в случае, когда необходимое количество свинца помещено на дно тигля и БМ могут коллектироваться только за счет диффузии через поверхность расплавленных свинца и шлака. Шихта содержит 10% кварца и имеет кислотность 1,5. Как видно из представленных данных, потери при таком способе плавки достигают ~50% в отличие от плавки под действием ультразвука.

В работе [6] строение кислого шлакового расплава рассматривается с позиций коллоидной химии. После плавления в системе образуется среда, которая состоит из шлаковых “мицелл” с упорядоченным диффузионным слоем. “Мицеллы” слабо взаимодействуют между собой, если температура и внешнее давление не изменяются. Таким образом, если частица благородного металла попадает внутрь “мицеллы”, то вероятность контакта с коллектором будет очень мала, и извлечь ее будет достаточно сложно. Наиболее вероятен захват частиц БМ в “мицеллы” для тонковкрапленных руд.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить следующий механизм воздействия ультразвука, который складывается из эффектов кавитационного разрушения твердых тел и поверхностных пленок, перемешивания шлака под действием акустических течений и ускоренного массопереноса частиц благородных металлов во внутрь массы коллектора.

На начальной стадии плавки, при температуре образования мелких капель коллектора, ультразвук позволяет получать достаточно устойчивое и гомогенное распределение коллектора в шлаке, не позволяя его мелким каплям достаточно быстро собираться в более крупные. Капли коллектора, находясь в поле ультразвука, совершают интенсивные колебательные движения, что увеличивает скорость массообмена коллектора с благородными металлами. Кроме этого, под действием ультразвука ускоряется реакция между компонентами флюса и руды. В этот период, длящийся около 6–7 минут, шлак достаточно вязкий и выделения диоксида углерода не наблюдается, хотя, несомненно, идет активное его образование и он как бы “зависает” в шлаке.

Следующий период (3–4 мин) характеризуется бурным выделением диоксида углерода. Температура поднимается до 900°C, шлак становится более жидким, и не позволяет взвеси газа и частиц коллектора быть устойчивой — частицы слипаются и, одновременно, коллектор оседает, а диоксид углерода поднимается на поверхность, вызывая дополнительное перемешивание компонентов шихты. После образования шлаковых силикатов и боратов в отсутствие ультразвука начинается активный рост шлаковых мицелл. Напротив, ультразвук разрушает мицеллярные структуры за счет вторичных эффектов (кавитация, акустические течения, радиационное давление — вызывают интенсивные турбулентные потоки во всем объеме шлака, разрушая сначала диффузионный слой мицелл, а затем и сами мицеллы), таким образом, высвобождая захваченные частицы благородных металлов. Даже при плавке со свинцом, помещенным на дно тигля эффект перемешивания ультразвуком нивелирует все диффузионные ограничения.

В табл. 3 представлены результаты плавки образцов руд обычным методом плавки и плавкой

Таблица 2  
Результаты определения золота, серебра, платины и палладия в модельной смеси, содержащей по 10 г/т каждого металла, пробирно-атомно-абсорбционным методом при различном способе контакта благородных металлов и коллектора (однократная переплавка,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

	Определено металла, г/т			
	Обычная плавка		Плавка под действием УЗ	
	Pb на дне	Pb образуется во всей шихте	Pb на дне	Pb образуется во всей шихте
Au	5,52±0,68	9,61±0,29	9,89±0,21	9,92±0,14
Ag	4,81±0,70	9,23±0,33	9,93±0,24	9,94±0,19
Pd	5,15±0,54	9,34±0,40	9,82±0,30	9,79±0,21
Pt	5,08±0,63	9,07±0,36	9,85±0,23	9,86±0,19

Результаты определения содержания благородных металлов в рудах различного типа пробирно-атомно-абсорбционным методом и пробирно-атомно-абсорбционным методом с использованием ультразвука на стадии пробирной плавки

Тип руды	Содержание, г/т							
	S <sub>r</sub>				S <sub>r</sub>			
	Пробирная плавка на Pb				Пробирная плавка на Pb с ультразвуковой обработкой			
	Au	Ag	Pd	Pt	Au	Ag	Pd	Pt
Модельная смесь, (Au-6,70, Pd-6,75, Pt-6,70 г/т)	5,74 0,04	9,11 0,10	5,34 0,11	5,91 0,11	6,51 0,02	9,68 0,10	6,33 0,06	6,60 0,10
Кварцевая, Сауляк	7,82 0,12	20,31 0,14	—	—	8,67 0,08	21,52 0,10	—	—
То же, отвал Бобриковское	1,67 0,09	18,68 0,14	—	—	2,48 0,02	19,54 0,10	—	—
Карбонатная	0,005 0,16	—	—	—	0,013 0,07	—	—	—
Сульфидная медно-никелевая, концентрат № 2487	3,36 0,12	73,26 0,16	93,01 0,20	2,65 0,14	4,95 0,08	74,38 0,10	98,77 0,13	2,95 0,11
То же № 2488	6,22 0,11	51,43 0,16	132,88 0,21	4,02 0,20	9,45 0,07	53,25 0,09	141,53 0,13	4,12 0,08
То же № 3547	0,31 0,13	18,49 0,13	115,02 0,19	5,89 0,19	4,97 0,08	19,72 0,10	117,78 0,08	6,25 0,07
Сульфидная № 1022	0,15 0,23	—	30,99 0,06	следы	0,20 0,19	—	33,25 0,03	следы
Сульфидная № 1125	0,20 0,27	—	20,20 0,14	следы	0,39 0,09	—	23,58 0,06	следы
Сульфидная № 1184	0,17 0,17	—	27,17 0,06	0,03 0,20	0,23 0,11	—	30,63 0,04	0,03 0,06
Карбонат-алюмосиликат, Сергеевское	7,54 0,21	5,34 0,19	2,03 0,22	—	8,42 0,07	6,21 0,11	2,31 0,10	0,03 0,06
То же № 178	4,98 0,15	20,78 0,17	0,90 0,20	—	5,58 0,08	21,34 0,11	1,21 0,04	—
Сульфидная Клинцы	20,08 0,19	5,83 0,17	1,34 0,12	—	23,84 0,07	6,12 0,12	2,12 0,10	—

под действием ультразвука. Как видно из приведенных данных, методика пробирно-атомно-абсорбционного определения БМ с использованием ультразвука оказывается более эффективной с точки зрения уменьшения затрат труда для достижения большей степени их извлечения благородных металлов и при этом не уступает по воспроизводимости и правильности стандартным методикам.

Таким образом, потери благородных металлов в шлаках можно объяснить образованием в расплаве дискретных группировок (шлаковых “мицелл”), которые затрудняют их контакт с коллектором. Наиболее вероятно образование “мицелл” в шлаках, содержащих диоксид кремния. Похожими свойствами обладает, вероятно, оксид алюминия. Применение ультразвука на стадии плавки позволяет устранить потери благородных металлов, обусловленных присутствием диоксида кремния.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных ме-

таллов. — М.: Мир, 1969. — 296 с.

2. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. — М.: Наука, 1988. — 268 с.

3. Пробироотбирание и анализ благородных металлов / Справочное руководство для лабораторий / Под ред. И.Ф. Барышникова. — М.: Наука, 1978. — 427 с.

4. Атомно-абсорбционное определение содержания золота в рудах месторождений Украины с использованием ультразвука в концентрировании пробирной плавкой / Ф.А. Чмиленко, В.А. Воропаев, Т.М. Деркач, А.Н. Бакланов // Вісник ДНУ. Хімія. — 2001. — № 6. — С.34-39.

5. Пробирно атомно-абсорбционное определение содержания благородных металлов в рудах с использованием ультразвука / Ф.А. Чмиленко, В.А. Воропаев, Т.М. Деркач, А.Н. Бакланов // Журн. аналитической химии. — 2002. — Т.57. — № 9. — С.929-932.

6. Особенности строения высококремнеземистых и высокоглиноземистых шлаковых систем (сварочных флюсов) / Сокольский В.Э., Шовский В.А, Казимиров В.П. и др. // Расплавы. — 1993. — № 6. — С.18-20.

Поступила в редакцию 26.09.2003