

На правах рукописи

ШВЕЦОВ Владимир Алексеевич

**ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ РАЗВЕДКЕ
ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Иркутск 2006

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования – Камчатском государственном
техническом университете

- Научный консультант: заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
Смагунова Антонина Никоновна
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна
доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Петров Лев Львович
заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
Минеев Геннадий Григорьевич
- Ведущая организация: Северо-Восточный комплексный научно-
исследовательский институт ДВО РАН

Защита диссертации состоится 22 марта 2006 г., в 10 часов, на заседании
диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном
университете по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, к. 430.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского
государственного университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу:
664003, Иркутск-3, К. Маркса, 1, ИГУ, химический факультет,
ученому секретарю Скорниковой С.А.

Автореферат разослан «15» февраля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н., с.н.с.

Скорн

Скорникова С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Геологическое изучение недр и разведка золоторудных месторождений являются приоритетными государственными задачами. Повышение эффективности геологоразведочных работ и технологий переработки золотосодержащего минерального сырья невозможно без совершенствования химического опробования золоторудных месторождений. Используемые в настоящее время методики подготовки проб к анализу и методики пробирного анализа вследствие недостаточного развития научно-методических основ и несовершенства технических средств характеризуются значительной трудоемкостью, низкой экспрессностью, большим расходом огнеупорных материалов и электроэнергии, неэффективным контролем качества выполнения различных этапов опробования. Стоимость подготовки проб к пробирному анализу постоянно возрастает без повышения экспрессности и улучшения метрологических характеристик результатов анализа, поэтому необходимо кардинально улучшить технико-экономические характеристики методик пробирного анализа и подготовки проб к нему.

Цель настоящей работы состояла в развитии научно-методического и технического обеспечения, повышающего экспрессность и экономичность опробования золотосодержащих руд.

В соответствии с этим предстояло решить следующие задачи:

- исследовать динамику неоднородности материала геологических проб золотосодержащих руд в процессе его измельчения и сокращения;
- разработать на единой методологической основе комплексную систему организации и контроля подготовки геологических проб золотосодержащих руд к анализу от генеральной (начальной) пробы до аналитической навески;
- с помощью теоретических и экспериментальных исследований выявить направления совершенствования операций пробирного анализа и контроля качества их выполнения;
- разработать комплекс методик анализа и технических средств, необходимых для повышения экспрессности опробования золотосодержащих руд и снижения его стоимости;

- разработать способы оперативного контроля качества выполнения операций пробоподготовки и пробирного анализа золотосодержащего минерального сырья.

Научная новизна работы:

1. В результате исследования операций подготовки геологических проб золотосодержащих руд к пробирному анализу выявлены направления их совершенствования: разработаны способы подготовки партии проб, отдельной пробы и аналитической навески к пробирному анализу, основанные на оперативном оценивании представительности их массы, что позволило повысить экспрессность пробоподготовки и снизить ее стоимость примерно в два раза. Новизна разработок защищена авторским свидетельством СССР и тремя патентами РФ.
2. Предложены модели процессов плавления навески руды с шихтой, которые позволили установить факторы, влияющие на метрологические и технико-экономические характеристики этапов пробирной плавки.
3. В результате изучения операций подготовки аналитических навесок золотосодержащих руд к пробирной плавке разработаны: способы обжига сульфидных руд и приготовления шихты унифицированного состава; вакуумная кювета для экспрессного определения химического состава руды рентгеноспектральным методом; способ подготовки к плавке руд, содержащих тонкодисперсное золото. Благодаря этому повышена экспрессность выполнения указанных операций и снижена их стоимость в 2–5 раз. Новизна разработок защищена тремя авторскими свидетельствами СССР и патентом РФ.
4. Предложена модель процессов шерберования и купелирования свинцовых сплавов. На ее основе разработаны: комплекс методик и устройств для шерберования и купелирования свинцовых сплавов; приемы для контроля качества капелей и операции купелирования. В результате удалось повысить экспрессность операций купелирования примерно в 2 раза, сократить расход магнетита на изготовление капелей в 8–10 раз, расход электроэнергии примерно в 2 раза. Новизна разработок защищена тремя авторскими свидетельствами СССР и четырьмя патентами РФ.

5. Оценены погрешности, вносимые в результаты пробирного анализа на этапе квартования и разваривания золотосеребряных сплавов – корольков, установлены их причины, предложены способы их учета и оперативного контроля качества выполнения этого этапа пробирного анализа. Новизна способа учета защищена авторским свидетельством СССР.

Практическая значимость работы. Разработано научно-методическое обеспечение химического опробования, используемое при разведке золоторудных месторождений. Внедрение его в практику геологоразведочных работ позволило повысить экспрессность пробоподготовки и пробирного анализа в 2–3 раза и снизить стоимость аналитических работ в 1,5–2 раза. Результаты исследований внедрены в производственную практику лабораторий Министерства геологии СССР и Министерства природных ресурсов РФ, использованы при проведении аттестационных анализов создаваемых стандартных образцов золотосодержащего минерального сырья различного уровня.

При опробовании золоторудных месторождений Корякско-Камчатского региона используется методика «СТП № 13–008–89. Пробирный метод. Определение золота и серебра в минеральном сырье», разработанная на основе выполненных исследований. Высокие технико-экономические показатели данной методики подтверждены лабораториями США и Канады и использованы в производственной и научной сферах деятельности США, Швейцарии, Польши и Шри-Ланки.

На защиту выносятся следующие положения:

- Методология подготовки геологических проб золотосодержащих руд к анализу: методика оценки представительной массы лабораторной, аналитической проб и аналитической навески; способ измельчения, сокращения генеральных проб золотосодержащих руд и отбора из них аналитических проб, дубликатов аналитических проб, геологических дубликатов; методики оперативного контроля качества подготовки генеральных проб к пробирному анализу, выполняемой в центральных и полевых лабораториях; способ отбора аналитических навесок.
- Комплекс приемов подготовки аналитических навесок золотосодержащих руд к пробирной плавке: способ окислительного обжига сульфидных руд; рекомендации по выбору реактивов и их содержаний для ших-

тования аналитических навесок руд; способ расчета состава унифицированной шихты с использованием результатов экспрессного рентгеноспектрального анализа; способ подготовки к пробирной плавке руд, содержащих тонкодисперсные благородные металлы.

- Модели процессов пробирной плавки и купелирования свинцовых сплавов.
- Комплекс приемов оперативного контроля качества аналитических операций пробирного анализа, включающий количественное оценивание потерь благородных металлов в ходе этих операций.
- Комплекс способов и устройств, обеспечивающих повышение экспрессности пробоподготовки и пробирного анализа и снижение их стоимости.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на расширенном заседании кафедры благородных и тяжелых металлов Северо-Кавказского горно-металлургического института (г. Владикавказ, 1986 г.); на региональном научно-производственном совещании «Состояние и перспективы развития методов определения благородных металлов в минеральном сырье Дальнего Востока» (г. Петропавловск-Камчатский, 1985 г.); на III научно-производственной конференции по основным проблемам геологии, поисков и разведки полезных ископаемых севера Камчатской области (п. Корф, Камчатская обл., 1987 г.); на семинаре-школе «Внедрение в практику работ новейших достижений в области эмиссионного спектрального анализа минерального сырья и продуктов его технологической переработки» (г. Алма-Ата, 1987 г.); на Всесоюзной школе передового опыта «Современное состояние и проблемы золотометрического анализа геологических проб» (г. Алма-Ата, 1988 г.); на Всесоюзном научно-техническом совещании «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности» (г. Иркутск, 1988 г.); на Всесоюзном совещании «Современное состояние методов определения золота в минеральном сырье» (г. Алма-Ата, 1989); на III региональной конференции «Аналитика Сибири–90» (г. Иркутск, 1990 г.); на расширенном заседании Ученого совета научно-исследовательского геотехнологического центра Дальневосточного отделения РАН (г. Петропавловск-Камчатский, 1996, 2000, 2004 гг.).

Публикации. Основные положения работы опубликованы в 40 статьях и тезисах докладов конференций и совещаний. По результатам исследований получено 9 авторских свидетельств СССР и 7 патентов РФ на изобретения и полезные модели, 3 положительных решения на выдачу патента на изобретение. Работа выполнена в соответствии с проблемным планом НИР Мингео СССР, планом тематических работ производственного геологического объединения «Камчатгеология» (№ Гос. рег. 15–85–7/41), планом НИР КамчатГТУ «Разработка научных основ повышения эффективности использования и охраны природных ресурсов» (№ Гос. рег. 0120.052657), договором с Администрацией Камчатской области (№ 1 от 17.01.2003 г.), договором с ЗАО «Корякгеолдобыча» (№ 03/005 от 26.05.2005 г.).

Структура диссертации и объем работы. Диссертация содержит введение, 6 глав, заключение, библиографию из 224 наименований и Приложение с таблицами результатов эксперимента и копиями актов о внедрении и оценке экономической эффективности. Работа изложена на 259 стр. машинописного текста, иллюстрированного 12 рисунками и 55 таблицами.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ. ТРЕБОВАНИЯ К АНАЛИЗУ

Для оценки запасов золота при разведке золоторудных месторождений требуется определять его пробирным методом. Геологические пробы золото-содержащих руд имеют сложный химический, минералогический и переменный гранулометрический составы. Нередко даже в пробах одного месторождения состав изменяется в широких пределах: например, в рудах Аметистового месторождения (Корякский автономный округ) содержание Au, Ag, S, SiO₂ изменяется в пределах (%) $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$; 0 – 4; 39 – 92 соответственно.

Несмотря на сложность химического состава золотосодержащих руд и неравномерность распределения в них благородных металлов, при разведке месторождений требуется определять благородные металлы с точностью не ниже третьей категории и в некоторых случаях (например, при бурении скважин) результат анализа должен быть выдан заказчику через 8–12 часов с момента ее отбора из рудного тела.

Пробирный анализ, удовлетворяя требованиям точности, в большинстве случаев не может обеспечить указанную экспрессность. Определение золота и серебра в единичных пробах проводится в течение 24–35 час. Из-за высокой трудоемкости, энергоемкости и материалоемкости пробирный анализ имеет высокую стоимость. Это диктует необходимость дальнейшего развития методических основ пробоподготовки и пробирного анализа золотосодержащих руд.

ПОДГОТОВКА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД К ПРОБИРНОМУ АНАЛИЗУ

Для расчета представительной массы M пробы любого уровня и аналитической навески предлагается использовать соотношение (кг):

$$M = K \cdot d^{\alpha} \cdot 98 / (P \cdot C_{Au}), \quad (1)$$

где K – коэффициент, изменяющийся от 0,02 до 1 в зависимости от гранулометрического состава частиц золота; d – диаметр наибольшей частицы руды, мм; α – параметр, зависящий от типа руды и размера ее частиц, изменяется в пределах от 0 до 3; P – допустимая погрешность пробоподготовки, %; C_{Au} – содержание золота в руде, г/т.

Представительную массу рядовой лабораторной пробы золотосодержащей руды (содержание золота в руде неизвестно), измельченной до крупности зерна менее 2,85 мм, можно оценить по формуле:

$$M = 3,5 \cdot K \cdot d^{\alpha} \quad (2)$$

приняв $\alpha = 0$.

Чтобы можно было использовать формулы (1) и (2) для расчета M , предлагается при рутинном пробирном анализе партии проб руды единичные определения золота выполнять последовательно. По результатам первого определения устанавливают ориентировочное содержание золота в пробах, классифицируют их по интервалам содержаний и готовят групповую пробу для каждого интервала содержаний, затем, анализируя материал групповых проб пробирным методом, устанавливают значение коэффициента K для исследуемой руды. После этого делают заключение о представительности массы лабораторных проб, поступивших на анализ, для каждой их них рассчитывают

представительную массу ($M_{ан}$) аналитической навески по формуле (1), приняв $\alpha = 0$. Достаточную массу ($M_{дн}$) аналитической пробы рассчитывают, опираясь на величину $M_{ан}$: увеличивают значение $M_{ан}$ в n раз, где $n \leq 6$.

Рекомендуемый прием расчета массы аналитической навески позволил уменьшить расход реактивов и огнеупорных материалов при анализе проб руд I группы и повысить точность результатов анализа проб руд I – III групп. При анализе руд I группы использование навесок расчетной массы приводит к более полному извлечению благородных металлов (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа золотосодержащих руд при навесках различной массы

Интервал содержаний, г/т	Число проб	Среднее содержание в навеске массой (г)		d_r , %	Критерий ничтожной погрешно- сти (КНП), %
		50 (традиционный)	расчет по (1)		
		$\bar{C}_1$, г/т	$\bar{C}_2$, г/т		
0,2–0,49 Au	55	0,31	0,37	-17,6	9,8
0,5–1,9 Au	30	1,10	1,13	-2,7	8,8
2,0–4,9 Au	33	2,72	2,84	-4,3	5,9
5,0–9,9 Au	27	6,67	7,17	-7,2	3,9
10,0–19,9 Au	44	13,37	13,77	-2,9	2,7
20,0–49,9 Au	44	29,05	30,50	-4,9	1,8
10,0–49,9 Ag	67	28,05	30,56	-8,6	3,9
50,0–199,9 Ag	15	76,51	85,93	-11,6	1,6
Примечание: $d_r = \frac{2(\bar{C}_1 - \bar{C}_2)}{\bar{C}_1 + \bar{C}_2} \cdot 100$, %; КНП = $0,12 \cdot D_r$;					
D_r – допустимое относительное расхождение между основным и контрольным определениями при анализе проб методами III категории, % [1]					

Изучение динамики неоднородности материала генеральных проб золотосодержащих руд в процессе его измельчения и сокращения позволило предложить усовершенствованную методику подготовки бороздовых проб к анализу, схема которой дана на рис. 1.

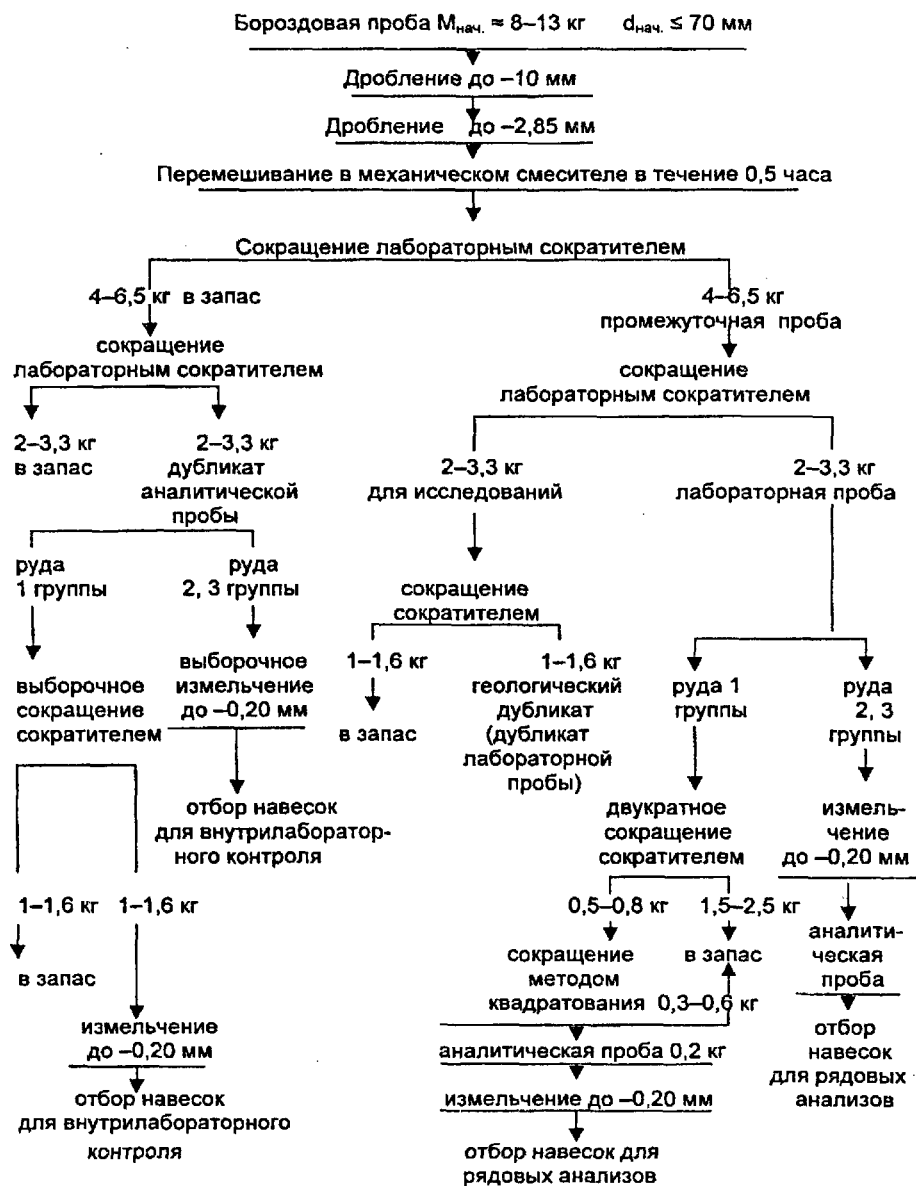


Рис. 1. Схема обработки и сокращения бороздовой пробы золотосодержащей руды

Отличие этой методики от традиционной состоит в том, что в ней предусмотрен оперативный контроль качества выполнения операции перемешивания и сокращения материала генеральной пробы. Для этого контрольные анализы рекомендуется выполнять, используя материал дубликатов аналитических проб, то есть при подготовке партии проб золотосодержащей руды к анализу в аналитической лаборатории совмещают внутрилабораторный контроль качества выполнения анализов с контролем качества пробоподготовки.

Кроме того, генеральную пробу дробят до крупности зерна менее 2,85 мм, исключают контрольное просеивание и доизмельчение материала пробы на всех стадиях ее обработки, что позволяет снизить трудоемкость и повысить экспрессность методики на 30 %.

Если подготовку к анализу проб руды первой группы выполняют в условиях полевой проборазделочной лаборатории, то оперативный контроль ее качества рекомендуется осуществлять по следующему алгоритму:

1. Формируют контрольную выборку аналитических проб и их дубликатов, используя рекомендации нормативных документов [1, 2].
2. Определяют массовые доли материала двух гранулометрических фракций с размерами зерен соответственно менее 0,104 мм (фракция 1) и более 0,104 мм (фракция 2) в аналитических пробах и соответствующих им дубликатах.
3. Для каждой аналитической пробы и соответствующего ей дубликата рассчитывают величину P_1 , равную

$$P_1 = \frac{\alpha_1^0 - \alpha_1^K}{\alpha_1^0}, \quad (3)$$

где α_1^0 и α_1^K – массовая доля фракции 1 в основной и контрольной пробах соответственно, принимая за контрольную пробу с меньшим значением α_1 .

4. Операцию подготовки единичной генеральной пробы к анализу считают бракованной при

$$P_1 > \frac{0,2D_r(1 + m\alpha_2^0/\alpha_1^0)}{(1-m)(1+0,6D_r)}, \quad (4)$$

где $m = C_2/C_1$ – отношение содержания золота в материале фракций 2 и 1.

5. В соответствии с НД [1] подготовку партии генеральных проб к анализу бракуют, если

$$N > A, \quad (5)$$

где N – число браков в партии проб; A – норматив контроля.

В результате изучения операции измельчения и перемешивания материала проб, поступающих в пробирную лабораторию, установили, что аналитическую пробу целесообразно отбирать из материала лабораторной пробы с крупностью (d) зерна менее 2,85 мм, затем измельчать ее до размера $d < 0,20$ мм, то есть предложено исключить из этапа пробоподготовки контрольное просеивание и доизмельчение. Кроме того, на большом экспериментальном материале установили, что перемешивание аналитической пробы перед отбором из нее аналитических навесок не влияет на точность результатов анализа.

На основании результатов исследований даны новые рекомендации по отбору аналитических навесок из лабораторных проб руды второй и третьей групп, которые позволили улучшить правильность результатов пробирного анализа.

ПОДГОТОВКА АНАЛИТИЧЕСКИХ НАВЕСОК ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД К ПРОБИРНОЙ ПЛАВКЕ

Подготовка аналитических навесок золотосодержащих руд к пробирной плавке включает обжиг материала навесок (при необходимости), затем его выщелачивание (при необходимости), расчет состава шихты, смешивание материала навески с шихтой.

Изучили влияние температурного режима обжига, химических составов анализируемых руд и шихты на точность результатов пробирного анализа. Установили, что сульфидную руду следует обжигать в два этапа: первый этап обжига целесообразно выполнять при температуре 250–300°C, а второй – при 450–500°C. Такая методика дала возможность исключить недостатки традиционного способа обжига руд: образование спека и необходимость постоянного контроля за ходом процесса. Кроме того, в этих условиях исключается применение крахмала (восстановителя) в составе шихты при анализе руд с содержанием серы более 2,5 %. Рекомендуемая методика обжига не ухудшает метрологические характеристики результатов пробирного анализа, что проверено

при определении Au и Ag в государственных стандартных образцах (ГСО) золотосодержащих руд (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения золота и серебра в ГСО

Шифр ГСО	μ, г/т		С, г/т		Стандартное отклонение, S,				t-критерий	
					г/т					
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
3584-86	1,2	30,7	1,3	31,8	0,28	2,64	0,32	3,66	1,43	1,67
3570-86	2,7	84,8	2,5	84,0	0,40	5,85	0,49	7,65	2,00	0,55
3585-86	13,0	16,8	13,5	17,9	0,98	2,02	1,08	2,55	2,04	2,18
1788-80	32,0	6,2	32,7	6,7	1,38	0,98	1,73	1,12	2,03	2,04
1787-80	36,0	6,7	36,0	7,2	1,02	1,12	1,95	1,21	0	1,79
3571-86	41,6	595	41,4	606	1,48	10,24	2,95	14,83	0,54	1,84
2029-79	1,6	33,0	1,7	34,1	0,42	2,94	0,43	3,93	0,95	1,50
Примечание: t(0,05, 15) = 2,13; t(0,01, 15) = 2,95										

Изучили влияние отдельных компонентов традиционных шихт на степень извлечения благородных металлов из расплава шлака в свинцовый коллектор. Подтвердили зависимость состава шихты от физико-химических свойств материала проб, но предложенный нами оптимальный состав шихты отличается от традиционного.

На основе этой информации предложили формулы для расчета состава шихты. Количество оксида свинца ($M_{Pb_nO_{m\phi}}$), используемого в качестве флюса, рассчитывали по формуле:

$$M_{Pb_nO_{m\phi}} = \frac{Q_{Pb_nO_m}}{Q_{PbO}} \cdot \left(\frac{C_{SiO_2}}{100} \right)^2 \cdot M_{ан}, \quad (6)$$

где Q – здесь и далее – молярная масса соединения, отмеченного индексом, г;
С – здесь и далее – содержание в руде компонента, отмеченного индексом, %.

Количество оксида свинца ($M_{Pb_nO_{m\kappa}}$) для получения коллектора, г:

$$10 \leq M_{Pb_nO_{m\kappa}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Q_{Pb_nO_m}}{Q_{PbO}} \cdot \frac{M_{ан}^{1/3} \cdot C_{Au}^{1/3} \cdot V^{2/3}}{\delta(1+\delta)^2} \leq \beta \cdot V_0, \quad (7)$$

где V_0 – объем расплава шлака, см^3 ; V – объем расплава шлака и свинца, см^3 ; C_{Au} – ориентировочное содержание золота в пробе, г/г; $\delta = r_{Au}/r_{Pb}$ (r_{Au} , r_{Pb} – радиус расплавленных частиц золота и свинца соответственно); β – коэффициент, г/см^3 ($\beta \approx 4$).

Общее количество оксида свинца в шихте, г:

$$M_{Pb_nO_{m\text{общ}}} = M_{Pb_nO_{m\phi}} + M_{Pb_nO_{mk}}. \quad (8)$$

Количество буры (M_b) и соды (M_c), г:

$$M_b = 1,6 \left(1 - \frac{C_{SiO_2}}{100} \right)^2 \cdot M_{ан}. \quad (9)$$

$$M_c = 7 \cdot 10^{-3} C_{SiO_2} \cdot M_{ан} \leq 0,5 \cdot M_{ан}. \quad (10)$$

Количество крахмала (г) для шихтования навески золотосодержащей руды с незначительной восстановительной (M_{1k}) и окислительной способностью (M_{2k}):

$$M_{1k} = [2,0 - 0,8(C_S + 0,3C_{As} + 0,1C_{Sb})] \cdot \frac{50}{M_{ан}}, \quad (11)$$

$$M_{2k} = (4,0 + 0,2C_{MnO} + 0,2C_{Cr_2O_3}) \cdot \frac{M_{ан}}{50}. \quad (12)$$

Количество селитры для шихтования навески руды с избыточной восстановительной способностью, г:

$$M_{NaNO_3} = [1,8(C_S + 0,3C_{As} + 0,1C_{Sb} - 2,5)] \cdot \frac{M_{ан}}{50} - 0,1 \frac{Q_{Pb_nO_m}}{Q_{PbO}} \cdot M_{Pb}, \quad (13)$$

$$M_{KNO_3} = 1,2[1,8(C_S + 0,3C_{As} + 0,1C_{Sb} - 2,5)] \cdot \frac{M_{ан}}{50} - 0,1 \frac{Q_{Pb_nO_m}}{Q_{PbO}} \cdot M_{Pb}, \quad (14)$$

где M_{Pb} – масса образующегося свинцового сплава, г.

В табл. 3 приведены составы шихты традиционные и рассчитанные по формулам (6)–(14). Как видно, они существенно различаются между собой. Использование новых составов шихты улучшает технико-экономические характеристики пробирного анализа.

Таблица 3

Традиционный и разработанный составы шихты для пробирной плавки

Анализируемый материал	Навеска, г	Состав шихты, г	
		традиционный	разработанный
Магнетитовые капли	30	сода – 30, бура (плавленая) – 60, глет – 30, мука – 5	бура – 48, глет – 10, крахмал – 2,5
Кварцевая руда (90 % SiO_2)	50	сода – 90, бура – 15, глет – 40, мука – 2-3	сода – 25, глет – 92, крахмал – 2,5
Сульфидная руда (12 % S)	50	сода – 75, бура – 3,4 глет – 150, KNO_3 – 30	сода – 25, бура – 11, глет – 60, NaNO_3 – 17
Марганцевая руда	30	сода – 30, бура – 30, глет – 45, кварц – 20, мука – 5	сода – 15, бура – 35, глет – 40, крахмал – 8
Гематитовая руда (обожженная)	50	сода – 30, бура – 30, глет – 50, стекло – 25, кварц – 30, мука – 7	сода – 9, бура – 62, глет – 90, крахмал – 3

Информацию о химическом составе золотосодержащих руд, необходимую для расчета шихты, предложили получать с помощью экспрессного рентгенофлуоресцентного метода (РФА) на рентгеновском спектрометре с модернизированной подачей образцов. Нами предложена конструкция кюветы,

которая дает возможность помещать «насыпные» излучатели в вакуумную систему спектрометра (рис. 2).

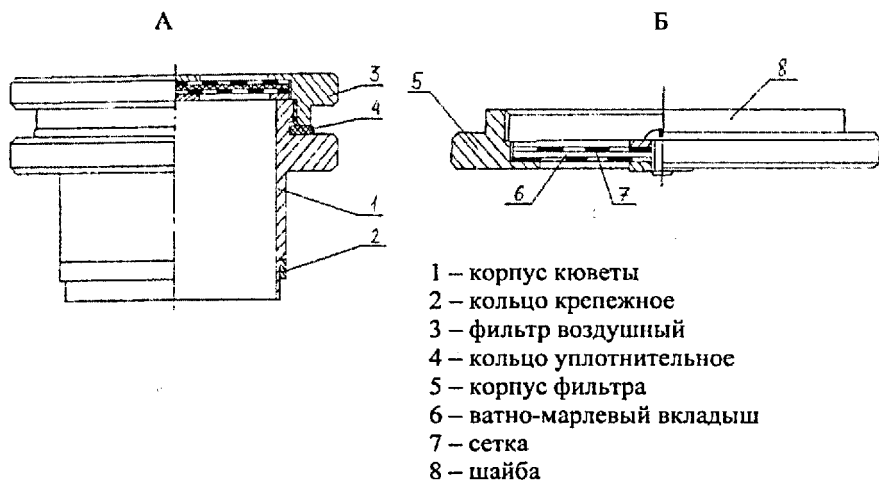


Рис. 2. Конструкция вакуумной кюветы для РФА (А) и ее фильтра (Б)

Установили, что в отдельных случаях точность результатов пробирного анализа руд, содержащих тонкодисперсное золото, зависит от концентрации в них оксида кремния (снижается при увеличении C_{SiO_2}), поэтому предложено на этапе подготовки аналитической навески руды к пробирной плавке удалять SiO_2 с помощью HF .

При изучении влияния качества выполнения операции смешивания навески руды с шихтой на результаты пробирного анализа установили, что при плавлении негетерогенной смеси систематическая погрешность определения золота изменяется в пределах 6–14% в зависимости от его содержания. Эти исследования позволили предложить способ контроля качества гомогенности указанной смеси, основанный на использовании значений величины массы свинцовых сплавов (веркблеев), образующихся при выполнении холостых опытов: относительное расхождение между массами веркблеев не должно превышать 4%.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКИ И РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ, ПОВЫШАЮЩИХ ЕЕ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

Моделирование процессов пробирной плавки. Классическую пробирную плавку можно разделить на два этапа. На первом из них (время этапа – t_1) происходят следующие процессы: образование частиц свинцового коллектора в результате восстановления оксидов свинца; образование жидкого расплава флюсов; разложение навески пробы в расплаве флюсов с выделением в него частиц благородных металлов; коллектирование частиц благородных металлов на поверхности капелек расплавленного свинца; коалесценция частиц металлов, обусловленная газовой флотацией частиц и столкновением их в процессе турбулентного движения в расплаве; адгезия частиц металлов и продуктов их взаимодействия к внутренней поверхности тигля (процесс, определяющий потери благородных металлов в тиглях); взаимодействие благородных металлов со шлаком (процесс, определяющий потери благородных металлов в шлаке). На втором этапе плавки (время этапа – t_2) происходят следующие процессы: осаждение частиц металлов и продуктов их взаимодействия в донную фазу; формирование свинцового сплава – веркблея.

Время t_1 зависит от степени измельчения материала пробы, составов шихты и пробы, температуры плавления и составляет 15–20 мин. Время t_2 можно оценить, изучив движение частиц золота, свинца или продуктов их взаимодействия в шлаке под действием силы тяжести.

Частицы благородных металлов извлекаются из расплава шлака в донную фазу за счет следующих процессов: самопроизвольного осаждения (c_1) достаточно крупных частиц (частиц «критического размера»); коалесценции мелких частиц с образованием частиц не менее «критического размера» и их осаждения (c_2); коллектирования тонкодисперсных частиц благородных металлов поверхностью частиц свинца, образующихся в процессе пробирной плавки и осаждающихся в донную фазу (c_3).

Следовательно, динамику скорости извлечения золота ($c = c_1 + c_2 + c_3$) из расплава шлака в донную фазу можно описать уравнением:

$$dc/dt = dc_1/dt + dc_2/dt + dc_3/dt, \quad (15)$$

где dc/dt – общая скорость извлечения золота из расплава шлака в донную фазу; dc_1/dt – скорость осаждения крупных частиц золота («критического» раз-

мера и более) в донную фазу; dc_2/dt – скорость извлечения золота в донную фазу, обусловленная укрупнением частиц золота до «критического» размера в процессе коалесценции частиц и осаждением их в донную фазу; dc_3/dt – скорость извлечения золота в донную фазу, обусловленная коллектированием тонкодисперсных частиц золота на поверхности частиц свинца.

«Критический» размер частиц золота (r_{Au}^{kp} , м) можно оценить, используя систему неравенств:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{Au}^{kp} \geq \left[\frac{9\eta_2}{2(\rho_{Au} - \rho_0) \cdot g(t_n - t_1)} \cdot \left(\frac{3V}{\pi \cdot \tan^2 \gamma / 2} \right)^{1/3} \right]^{1/2}, \end{array} \right. \quad (16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{Au}^{kp} \geq \left(\frac{3F_{ад}}{4\pi\rho_{Au}g} \right)^{1/3}, \end{array} \right. \quad (17)$$

где η_2 – динамическая вязкость шлака на втором этапе плавки, Нс/м²; g – ускорение свободного падения, м/с²; ρ_{Au} и ρ_0 – соответственно плотности частицы золота и шлака, кг/м³; V – объем расплава шлака и коллектора, м³; γ – угол при вершине конуса внутренней поверхности тигля; t_n и t_1 – нормативное время плавки и время первого этапа плавки соответственно, с; $F_{ад}$ – сила адгезионного взаимодействия частицы золота с поверхностью тигля, Н.

Из соотношений (16) и (17) следует важный вывод: при размере частицы золота меньше «критического» вероятность (W) самопроизвольного осаждения ее в донную фазу мала. Значение W слабо зависит от времени, поэтому не возрастает при сверхнормативном времени плавки. При экспериментальной проверке формул (16) и (17) получили, что «критический» размер частиц золота составляет $r_{Au}^{kp} \approx 0,2$ мм.

Продолжительность второго этапа плавки t_2 можно оценить из соотношения:

$$t_2 = \frac{9\eta_2}{2(\rho_{Pb} - \rho_0) \cdot g \cdot r_{Pb}^2} \cdot \left[\frac{3}{\pi \cdot \tan^2 \gamma / 2} \cdot \left(\frac{M_0}{\rho_0} + \frac{M_{Pb}}{\rho_{Pb}} \right) \right]^{1/3} \cdot \frac{2\eta_2 + 3\eta_{Pb}}{3(\eta_2 + \eta_{Pb})}, \quad (18)$$

где M_0 , M_{Pb} – соответственно масса шлака и свинца в расплаве, кг.

С помощью формулы (18) для реальных условий анализа рассчитали время плавки t_2 , равное 32 мин, что соответствует практическому опыту вы-

полнения пробирного анализа. Оптимальная плотность шлака ρ_0 для второго этапа плавки находится в области значений:

$$\frac{\rho_{\text{Pb}}}{4} \cdot \left(1 - \frac{3}{16} \cdot \frac{M_{\text{Pb}}}{M_0} \right) < \rho_0 < \frac{\rho_{\text{Au}}}{4} \cdot \left(1 - \frac{3}{16} \cdot \frac{\rho_{\text{Au}}}{\rho_{\text{Pb}}} \cdot \frac{M_{\text{Pb}}}{M_0} \right). \quad (19)$$

Для условий рутинного анализа $2,5 < \rho_0 < 3,8 \text{ г/см}^3$, что соответствует плотности шлаков, образующихся в пробирном анализе.

Теоретические исследования позволили выявить взаимосвязь между массой глета (M_{PbO} , г), необходимого для образования коллектора, массой аналитической навески ($M_{\text{ан}}$, г), а также содержанием золота в руде (C_{Au} , г/т), объемом расплавленных шлака и свинца (V , см^3) и отношением $\delta = r_{\text{Au}}/r_{\text{Pb}}$ (r_{Au} , r_{Pb} — соответственно размер частицы золота и свинца, мм):

$$M_{\text{PbO}} \leq 1 \cdot 10^{-2} \cdot M_{\text{ан}}^{1/3} \cdot C_{\text{Au}}^{1/3} \cdot V^{2/3} / \delta. \quad (20)$$

Показано, что для расчета массы свинцового коллектора при пробирном анализе руд первой группы, содержащих частицы золота размером $r_{\text{Au}} \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ целесообразно использовать соотношение:

$$M_{\text{PbO}} = \beta \cdot V_0, \quad (21)$$

где V_0 — объем шлака, см^3 ; $\beta \approx 4 \text{ г/см}^3$.

Динамику извлечения тонкодисперсного золота из расплава шлака можно описать соотношением:

$$\frac{dc}{dt} \approx - \left(\frac{A \cdot S \cdot v^{1/2} \cdot \rho_0^{3/2}}{\eta_1^{3/2} \cdot d_{\text{Pb}}^{1/2} \cdot V_0} + \frac{K_1 \cdot v \cdot \sigma_{\text{м-ш}} \cdot C_{\text{Au}}}{\eta_1} \right) \cdot C_{\text{Au}}, \quad (22)$$

где A — постоянная величина; S — площадь поверхности коллектора; v — скорость движения конвективных потоков в расплаве шлака; K_1 — коэффициент пропорциональности, зависящий от размера частиц золота; $\sigma_{\text{м-ш}}$ — межфазное натяжение на границе раздела фаз металл — шлак.

Из соотношения (22) следует, что ограничивать температуру плавки на первом ее этапе нецелесообразно, так как температурный режим и шихта должны обеспечить минимальное значение η_1 , V_0 и максимальное значение v , $\sigma_{\text{м-ш}}$, ρ_0 .

Рекомендации по выбору оптимальных условий плавки. В результате теоретических и экспериментальных исследований процессов пробирной плавки показано, что потери благородных металлов в тигле и шлаке примерно равны (табл. 4). Разработаны методические приемы, существенно снижающие эффект заражения металлами тиглей, основанные на использовании навески расчетной массы и «очистке» тиглей от благородных металлов.

Таблица 4

Потери золота в тиглях и шлаках

Содержа- ние Au в пробе, г/т	Обнаружено Au, г/т				Содер- жание Au в пробе, г/т	Обнаружено Au, г/т			
	в тигле		в шлаке			в тигле		в шлаке	
	1	2	1	2		1	2	1	2
19,3	0,4	0,4	0,5	0,2	161,2	0,4	0,6	0,2	0,4
17,8	0,6	0,7	0,4	<0,2	134,8	1,8	2,6	2,8	2,2
18,8	0,6	0,6	0,1	0,2	104,1	0,1	<0,2	0,2	0,2
18,3	0,6	0,6	1,2	1,0	146,4	0,2	0,4	0,1	0,1
18,0	0,6	0,4	1,2	0,6	154,9	0,4	0,2	0,1	0,1
19,0	0,4	0,4	0,8	0,4	192,7	0,4	0,4	0,4	0,4
10,8	0,2	0,2	0,8	0,4	190,2	1,2	0,4	0,1	0,2
11,1	0,4	0,4	<0,2	0,3	104,4	0,2	0,2	0,2	0,4
11,8	0,2	0,2	0,3	0,3	111,3	0,2	0,8	<0,2	0,2
10,6	0,4	0,2	0,2	0,2	108,6	0,6	0,8	0,6	1,4
10,7	0,2	0,2	<0,2	<0,2	126,3	0,4	0,6	2,0	0,4
9,9	0,4	0,4	0,4	0,2	121,4	1,2	1,0	0,2	0,6
15,0	0,2	1,0	0,2	0,2	162,6	0,4	0,4	0,1	0,4
Примечание: 1, 2 – обозначают последовательность получения результатов анализа пробы									

При изучении зависимости необходимого выхода коллектора от размера частиц материала аналитической навески установили, что можно плавить руду с крупностью частиц менее 1 мм, если внести в методику расчета шихты следующие изменения: количество оксида свинца – флюса увеличить в два раза, добавку крахмала для объектов, характеризующихся окислительной или восстановительной способностью, уменьшить на 30–40%.

Вследствие изучения влияния гидродинамического режима пробирной плавки на извлечение золота в донную фазу рекомендовано плавить невысушенный материал лабораторной пробы при условии последующего учета содержащейся в нем влаги (В) по формуле:

$$C_{mc} = (M_{mc} \cdot 10^3) / [M_{an} \cdot (1 - B)], \quad (23)$$

где M_{mc} – масса металла (мг), содержащегося в золотосеребряном корольке.

Теоретическое исследование и практический опыт дали возможность предложить визуальный способ контроля хода процесса плавления смеси навески руды и шихты по высоте H_p (м) кипящего слоя расплава шлака и свинца. Границы допустимых значений H_p определяются из соотношения:

$$\left[\frac{1,9}{\lg^2 \gamma / 2} \cdot \left(\frac{M_{ш}}{\rho_{ш}} + \frac{M_{Pb}}{\rho_{Pb}} \right) \right]^{1/3} \leq H_p \leq 0,9 H_T, \quad (24)$$

где H_T – глубина тигля, м.

Если не выполняется условие (24), то либо корректируется шихта по ходу плавки, либо анализ пробы повторяется.

ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕРЬ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ КУПЕЛИРОВАНИЯ И ИЗЫСКАНИЕ СПОСОБОВ ИХ СНИЖЕНИЯ

Изучили зависимость потерь благородных металлов на этапе шерберования и купелирования свинцовых сплавов от массы металлов (Au, Ag, Pb) в сплаве-коллекторе, степени сокращения последнего, температурного режима указанных процессов, характеристик капель и других факторов.

Потери золота и серебра можно разделить на две составляющие: Π_1 – потери, обусловленные извлечением металлов в шлак, образующийся при купелировании свинцового сплава; Π_2 – потери, обусловленные поглощением сплава металлов материалом капли. Используя основное уравнение массопередачи для конкретной степени сокращения коллектора, зависимость величины Π_1 от условий купелирования можно описать уравнением

$$\Pi_1 = \frac{4 \cdot K_p \cdot \bar{S}_1 \cdot M_{mc} \cdot \left(1 + \frac{1}{1 - \varepsilon} \right) \eta \cdot \ell}{P_x \cdot r^2}, \quad (25)$$

где K_p – коэффициент распределения Au и Ag между веркблшем и шлаком; $\bar{S}_1$ – средняя поверхность массопередачи; ε – массовая доля окислившегося

свинца; η – динамическая вязкость шлака (глетя); ℓ , r – соответственно длина и радиус капилляра в материале капли; P_x – давление шлака в капилляре; M_{Me} – масса благородного металла в веркблее.

Потери Π_2 на втором этапе купелирования можно описать с помощью формулы:

$$\Pi_2 = \bar{K}_1 \cdot \bar{S}_2 \cdot \bar{C}_{Me}^* \cdot \tau_2 \cdot F \cdot r, \quad (26)$$

где $\bar{K}_1$ – среднее значение коэффициента, характеризующего потери сплава вследствие смачивания и поглощения его капелью; $\bar{S}_2$ – средняя площадь контакта сплава с материалом капли; $\bar{C}_{Me}^*$ – среднее содержание благородных металлов в сплаве на конечной стадии купелирования; τ_2 – продолжительность конечной стадии купелирования; F – пористость капли.

Изучение зависимости скорости купелирования свинцовых сплавов от характеристик капелей и печей, а также от температуры процесса показало, что общее время купелирования τ можно оценить с помощью соотношения:

$$\tau = \frac{K_T \cdot K_K \cdot K_t \cdot M_{Pb}}{F}, \quad (27)$$

где K_T , K_K , K_t – коэффициенты, зависящие от «топографического» фактора печи, конфигурации капли, температуры процесса соответственно; M_{Pb} – масса свинца в веркблее.

На основе моделей (25) – (27) разработана эффективная технология изготовления капелей из разнородного материала с использованием отходов производства. На рис. 3А изображена капель традиционной конфигурации, изготовленная из разнородного материала, позволяющая снизить расход магнетита в 10 раз; на рис. 3В – капель оптимизированной конфигурации, позволяющая сократить время купелирования в 2 раза, не ухудшая метрологические характеристики результатов пробирного анализа (табл. 5).

Экспериментальная оценка влияния массы свинца в веркблее и температурного режима процесса купелирования на продолжительность этой операции и метрологические характеристики результатов пробирного анализа подтвердили адекватность моделей (25) – (27) и позволили разработать способ, сокращающий время анализа, основанный на использовании повышенной температуры на начальной стадии купелирования.

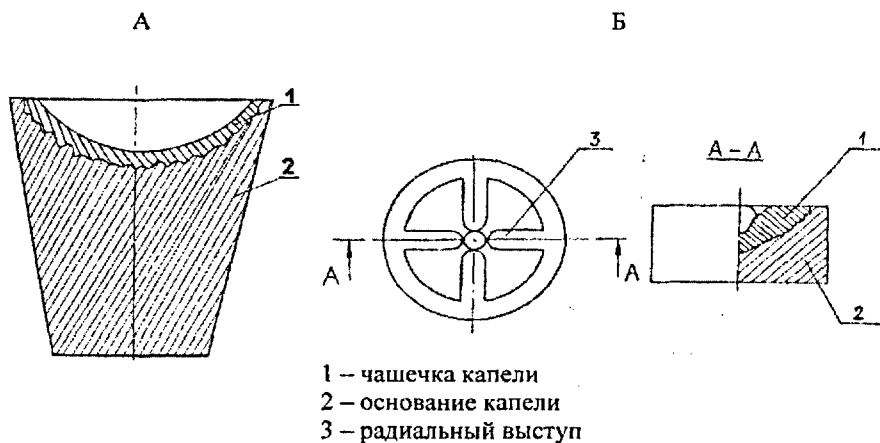


Рис. 3. Капель обычной (А) и оптимальной (Б) конфигурации

Таблица 5

Метрологические характеристики анализа
при использовании различных капель

Интервал содержаний, г/т	Объем выборки проб	Коэффициент вариации, %, для капель		d, %	КНП, %
		предлагае- мых	традицион- ных		
0,2–1,9 Au	43	22,3	21,8	+1,0	8,8
2,0–9,9 Au	25	5,9	6,1	+0,2	3,9
10,0–49,9 Au	41	3,6	3,5	+1,7	1,8
50,0–199,9 Au	28	1,5	1,5	+0,5	1,6
5,0–9,9 Ag	17	17,0	16,7	+7,5	5,9
10,0–49,9 Ag	47	5,6	5,4	+1,3	3,9
50,0–199,9 Ag	22	3,1	2,9	+0,5	2,2

Модернизирована лабораторная печь СНОЛ-1,6-2,5 I/II-M IV, 4,2 с целью регулирования ее газодинамического режима. Использование модернизи-

рованной печи и корундовых тиглей при исследовании процесса шерберования свинцовых сплавов позволило разработать способ управляемого сокращения веркблея, основанный на регулировании газодинамического режима печи.

Выявлена связь между качеством выполнения операции купелирования свинцовых сплавов и размером ($d_{изм}$) пятна оксида серебра, образующегося на чашечке капли. Показано, что при оптимальном ходе процесса купелирования размер этого пятна должен соответствовать условию:

$$d_{изм} \leq k_2 \cdot M_{Ag}^{1/4}, \quad (28)$$

где k_2 – коэффициент пропорциональности, зависящий от материала капли, например, для магнетитовой капли $k_2 = 1,5 \text{ мм/мг}^{1/4}$. Если условие (28) не выполняется, анализ пробы следует повторить.

Экспериментально оценили влияние «замерзания» свинцового сплава на точность результатов пробирного анализа. Установили, что величина относительной систематической погрешности, обусловленная этим эффектом, изменяется от 14 до 160 %. Следовательно, исключена возможность корректирования результатов анализа: традиционно считается, что анализ пробы следует повторить. Нами предложен способ, позволяющий продолжать купелирование «замерзшего» свинцового сплава: разработаны рекомендации для завершения операции купелирования этих сплавов с учетом того, на какой стадии сокращения веркблея произошло его «замерзание».

Предложен способ оценки качества капелей с использованием свинца квалификации «ч» вместо традиционно используемого серебра квалификации «хч», что снижает стоимость пробирного анализа.

Для пробирного анализа предложен методический прием оценивания предела обнаружения и предела определения Au и Ag с помощью купелирования сплавов-«чек» различной массы, которые готовили из свинца (квалификации «ч») и золота (квалификации «хч»). Установили, что указанные метрологические характеристики, в основном, определяются качеством используемых капелей и методикой купелирования.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПЕРАЦИЙ КВАРТОВАНИЯ И РАЗВАРИВАНИЯ ЗОЛОТОСЕРЕБРЯНЫХ КОРОЛЬКОВ

Изучение операции квартования золотосеребряных корольков позволило предложить методические приемы, повышающие ее эффективность. Эти приемы основаны на последовательном выполнении единичных определений золота и серебра пробирным анализом. С помощью первого единичного определения металлов в пробе на стадии купелирования свинцовых сплавов или разваривания золотосеребряных корольков выявляют корольки, в которых необходимо корректировать соотношение $\text{Ag}:\text{Au}$. К ним добавляют металлическое серебро в количестве, превышающем в 3-4 раза массу королька, и оценивают относительные потери серебра Π_{Ag1} , %:

$$\Pi_{\text{Ag1}} \approx \frac{(M_{\text{кор1}}^* - M_{\text{кор1}} - M_{\text{Ag3}}) \cdot 100\%}{M_{\text{Ag1}} + M_{\text{Ag3}} + M_{\text{Ag4}}}, \quad (29)$$

где $M_{\text{кор1}}^*$, $M_{\text{кор1}}$ — масса королька, образовавшегося в ходе операции соответственно квартования и купелирования, мг; M_{Ag3} — масса добавки серебра при первом определении благородных металлов, мг; M_{Ag1} , M_{Ag4} — масса серебра, содержащегося в первой навеске руды и шихте соответственно, мг.

При оптимальных условиях выполнения операции квартования значение Π_{Ag1} не должно превышать 1–2%. При втором единичном анализе пробы серебро добавляют в аналитическую навеску руды при ее шихтовании в таком количестве, чтобы соблюдалось соотношение $\text{Ag}:\text{Au} = 10:1$. Благодаря этому исключается операция квартования королька. По завершению анализа оценивают потери серебра Π_{Ag2} , %, образующиеся на этапе пробирной плавки и купелирования свинцовых сплавов:

$$\Pi_{\text{Ag2}} \approx \frac{(M_{\text{кор2}} - M_{\text{Ag1}} - M_{\text{Ag3}}^* - M_{\text{Ag4}} - M_{\text{Au2}}) \cdot 100\%}{M_{\text{кор2}} - M_{\text{Au2}}} \approx \frac{\Delta_{\text{Ag2}} \cdot 100\%}{M_{\text{кор2}} - M_{\text{Au2}}}, \quad (30)$$

где $M_{\text{кор2}}$, M_{Au2} , M_{Ag3}^* — для второго определения благородных металлов соответственно масса золотосеребряного королька, золотой короточки, добавляемого серебра, мг.

При отсутствии значимого систематического расхождения между результатами первого и второго определения благородных металлов величина Π_{Ag2} не должна превышать 4–5%.

По завершению рутинного анализа партии проб (50–150 шт.) следует установить соответствие рассчитанных значений Π_{Ag2} нормальному закону распределения случайных величин. Если принимается нуль-гипотеза, то результат расчета искомого содержания Ag (C_{Ag}) в руде целесообразно откорректировать по формуле:

$$C_{Ag} = \frac{M_{Ag1} \cdot (1 + \Pi_{Ag2} \cdot 10^{-2}) \cdot 10^3}{M_{ан}}. \quad (31)$$

Если нуль-гипотеза опровергается, то следует выявить результаты анализов, нарушающие нормальность закона распределения, и эти пробы вновь проанализировать. Для примера в табл. 6 приведены результаты проверки нормальности закона распределения измерений потерь серебра ($\Pi_{отн}$) для двух партий проб руд. Результаты первой из них подчиняются указанному закону, а для второй партии – только после исключения двух проб. Пробы № 11 и № 23 были повторно проанализированы.

Таблица 6

Проверка соответствия результатов измерения потерь серебра
нормальному закону распределения

Параметры	Партия проб		
	первая	Вторая	
	n = 21	n = 27	n = 25 (без проб 11 и 23)
Среднее относительное значение потерь $\bar{\Pi}_{отн}$, %	0,44	2,14	1,80
Стандартное отклонение	0,33	1,7	1,29
Асимметрия A	1,495	1,78	1,4
Критерий $3\sqrt{D(A)}$	1,65	1,44	1,50
Экссесс E	-0,266	-0,88	-0,51
Критерий $5\sqrt{D(E)}$	0,824	0,69	0,73
Примечание	$A < 3\sqrt{D(A)}$	$A > 3\sqrt{D(A)}$	$A < 3\sqrt{D(A)}$
	$ E < 5\sqrt{D(E)}$	$ E > 5\sqrt{D(E)}$	$ E < 5\sqrt{D(E)}$

Количественное оценивание механических потерь золота, образующихся при разваривании золотосеребряных корольков показало, что их значение варьирует от 0,02 до 3,4% в зависимости от типа руды и квалификации аналитика (табл. 7).

Таблица 7

Потери золота при разваривании золотосеребряных корольков различных руд

Интервал золота в руде, г/т	Количество проб руды			Относительные потери золота, %		
	1	2	3	1	2	3
0,1–0,49	81	30	35	2,14	0,02	0,04
	–	30	–	–	0,9	–
	–	35	–	–	0,5	–
	–	40	–	–	1,96	–
0,5–1,9	–	30	37	–	0,43	0,55
	–	30	33	–	< 0,02	0,66
2,0–4,9	37	30	61	0,49	0,13	0,13
	37	30	–	3,40	0,02	–
5,0–9,9	40	30	134	0,52	< 0,02	0,03
	40	30	–	2,71	< 0,02	–
10,0–19,9	41	30	145	0,59	0,07	0,05
	41	30	–	0,07	0,02	–
	41	30	–	3,01	0,04	–
20,0–49,9	35	30	–	0,06	0,04	–
	35	30	–	0,28	0,02	–
	35	30	–	0,72	0,06	–
50,0–99,9	–	15	–	–	0,03	–
	–	15	–	–	0,06	–
	–	15	–	–	0,007	–
Примечание: 1 – Ag:Au = 8:1, 2 – Ag:Au = 3:1, 3 – Ag:Au = 10:1						

Для оперативного контроля качества выполнения операции разваривания предлагается при втором определении благородных металлов в партии проб руды корольки группировать в выборки, соответствующие установлен-

ным интервалам содержаний Au в руде. Растворы, образующиеся при разваривании корольков, принадлежащих одной выборке из n проб, рекомендуется слить на один плотный фильтр, который после высушивания анализируют пробирным методом. Используя полученный результат анализа ($M_{Auф}$) фильтра, рассчитывают средние относительные потери золота $\bar{P}_{Au}$ для данной выборки корольков по формуле:

$$\bar{P}_{Au} = \frac{M_{Auф}}{\sum_{i=1}^n M_{Aui}} \cdot 100\% . \quad (32)$$

где M_{Aui} — масса золота в i-ом корольке.

Если величина потерь золота $\bar{P}_{Au}$ при разваривании превышает допустимую величину «засады» серебра в корольке, то в результаты определений золота целесообразно ввести соответствующую поправку.

При изучении зависимости величины «засады» серебра в золотых корточках от концентрации азотной кислоты ее разбавляли в пределах от 1:0,5 до 1:10 и получили, что увеличение концентрации кислоты практически не влияет на содержание серебра в корточках. На основе этих исследований рекомендовали использовать в рутинном анализе азотную кислоту, разбавленную в соотношении 1:3, независимо от концентрации золота в корточке.

Разработанное научно-методическое и техническое обеспечение для химического опробования золотосодержащих руд успешно используется в ряде производственных лабораторий, в частности, в Центральной лаборатории ФГУП «Камчатгеология». В табл. 8 приведена количественная информация по оперативному контролю точности результатов анализа, полученных в указанной лаборатории с использованием стандартизированной методики «СТП № 13-008-89. Пробирный метод. Определение золота и серебра в минеральном сырье», разработанной нами. Чтобы исключить влияние фактора «привыкания» на объективность результатов анализа, образцами для контроля служили смеси ГСО золотосодержащих руд. Как видно из табл. 8, во всех случаях запас точности превышает единицу.

Таблица 8

Контроль точности результатов пробирного анализа с помощью смесей ГСО

Проба ГСО	Элемент	Содержание, г/т		$\frac{c-\mu}{\mu} \cdot 100, \%$	КНП, %	Запас точности
		μ	C			
2002 год						
1	Au	12,76	12,83	+0,52	3,96	9,4
2	Au	4,82	4,92	+2,03	8,91	6,9
3	Au	1,01	1,02	+0,25	9,90	2,6
4	Ag	16,61	16,79	+1,07	4,95	4,2
5	Ag	26,75	25,48	-4,94	3,96	1,7
6	Ag	5,14	5,02	-2,39	5,94	1,5
2003 год						
7	Au	12,69	12,96	+2,57	3,96	2,5
8	Au	4,77	5,05	+5,94	8,91	4,5
9	Au	6,32	6,33	+0,16	5,94	2,1
10	Au	0,96	0,98	+1,84	9,90	3,0
11	Ag	16,82	16,58	-1,41	4,95	1,2
12	Ag	25,52	24,89	-2,45	3,96	1,9
13	Ag	5,6	5,6	0	5,94	1,2
2004 год						
14	Au	13,42	13,06	-2,63	3,96	1,9
15	Au	4,90	4,90	0	8,91	13,2
16	Au	6,27	5,95	-5,04	5,94	3,0
17	Au	0,87	0,89	-12,06	9,90	2,9
18	Ag	25,43	25,46	+0,1	3,96	3,4
19	Ag	4,95	5,07	+2,41	5,94	2,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам теоретических и экспериментальных исследований в диссертации развиты научно-методические основы химического опробования золоторудных месторождений с целью повышения его достоверности, снижения стоимости и повышения экспрессности; тем самым решена крупная прикладная проблема аналитического контроля в области разведки золоторудных месторождений.

Настоящей работой завершен этап создания научно-методического обеспечения пробирного анализа золотосодержащего минерального сырья. Этот этап был начат с изучения операций пробоподготовки от генеральной пробы до аналитической навески золотосодержащих руд при пробирном анализе, продолжен разработкой теоретических основ и технических средств, необходимых для создания оптимальных условий пробоподготовки и анализа, завершен апробацией созданного обеспечения и внедрением его в практику геологоразведочных работ. В продолжение развитых в диссертации исследований целесообразно расширить ассортимент анализируемых руд, включив в него руды, содержащие металлы платиновой группы.

Основные результаты работы, полученные при совершенствовании последовательных этапов химического опробования золоторудных месторождений, сводятся к следующему.

1. *Совершенствование подготовки генеральных проб золотосодержащих руд к пробирному анализу.* Разработана комплексная система подготовки геологических проб золотосодержащих руд к пробирному анализу и контроля ее качества, пригодная для рутинного анализа: предложены формулы для расчета представительной массы лабораторной и аналитической проб и аналитической навески; установлена нестандартность зависимости неоднородности материала проб и навесок от размера его частиц; показано, что дубликаты аналитической и геологической проб целесообразно отбирать из материала генеральной пробы, выводимого в запас и для исследований. Для руд первой группы выявлена количественная взаимосвязь между правильностью результатов пробирного анализа и массой аналитической навески. Даны рекомендации по выбору условий подготовки геологических проб золотосодержащих руд к пробирному анализу.

2. *Совершенствование подготовки аналитических навесок золотосодержащих руд к пробирной плавке.* Оценено влияние компонентов шихты на извлечение благородных металлов в свинцовой сплав-коллектор (веркблей), что позволило разработать обобщенный подход к выбору компонентов шихты и расчету ее состава. Усовершенствован способ обжига аналитических навесок, состоящий в неполном удалении серы. Выявлена количественная взаимосвязь между правильностью результатов пробирного анализа и концентрацией оксида кремния в рудах, содержащих тонкодисперсное золото, что позволило предложить способ подготовки аналитических навесок к пробирной плавке. Разработана методика экспрессного рентгенофлуоресцентного анализа золотосодержащих руд, результаты которой используются при расчете оптимального состава шихты для пробирной плавки. Оценено влияние неоднородности смеси материалов аналитической навески и шихты на результаты пробирного анализа и предложен способ контроля качества их смешивания.
3. *Совершенствование пробирной плавки.* Предложена модель процессов пробирной плавки, позволяющая оценивать ее основные технологические параметры: продолжительность плавки, оптимальную плотность шлака, массу свинцового сплава-коллектора. Дано математическое описание зависимости массы коллектора от массы аналитической навески с учетом содержащегося в ней золота и крупности его частиц. На основе этого даны рекомендации по расчету оптимальной массы веркблея и выбору температурного режима плавки. Оценено влияние крупности частиц материала аналитической навески на необходимую массу коллектора, на основе этой информации разработан способ плавки с пониженным выходом коллектора. Установлена зависимость скорости извлечения золота в донную фазу в процессе пробирной плавки от вязкости, плотности, поверхностного натяжения шлака и гидродинамического режима плавки, что позволило оптимизировать температурный режим плавки. Разработаны устройство для пробирной плавки, повышающее ее экспрессность, и способ оперативного контроля качества выполнения этой операции.

Изучена адгезия частиц золота к внутренней поверхности тигля в процессе плавки, даны рекомендации для оценивания массы коллектора при анализе руд, содержащих тонкодисперсное золото.

Установлена зависимость потерь благородных металлов в шлаке и тигле от ряда факторов: массы аналитической навески, массы коллектора и состава шихты. Разработаны способ учета и устранения заражения тиглей благородными металлами, способ оперативного контроля качества выполнения операции пробирной плавки.

4. *Совершенствование операции выделения благородных металлов из свинцового коллектора*

Предложена модель процессов шерберования и купелирования свинцовых сплавов, которая связывает потери благородного металла с его массой в коллекторе, техническими характеристиками капелей, степенью сокращения массы коллектора в процессе купелирования. Установлено, что масса свинцового коллектора не влияет на величину этих потерь.

Разработана эффективная технология изготовления капелей, использующая разнородный материал, включая отходы производства, что снижает стоимость изготовления капелей. Оценено влияние конфигурации капелей и температурного режима процесса купелирования на его продолжительность и метрологические характеристики, что позволило сократить время купелирования в 1,5-2 раза. Исследован процесс шерберования свинцовых сплавов в корундовых тиглях при регулируемом поступлении воздуха в печь, что дало возможность разработать методические приемы и устройства, позволяющие управлять сокращением массы веркблея и снизить количество свинца, поступающего в окружающую среду.

Выявлена зависимость качества процесса купелирования свинцовых сплавов от размера пятна оксида серебра, образующегося на чашечке капли. Указанную зависимость применили для оперативного контроля качества выполнения данной операции. Установлены причины влияния «замерзания» свинцового сплава на потери благородных металлов при купелировании, что позволило разработать способ, устраняющий данный эффект. Разработан способ контроля качества капелей, который дал возможность заменить применение химически чистого

серебра на свинец квалификации «ч». Оценено влияние квалификации реактивов на чувствительность пробирного анализа. Установлено, что в пробирном анализе рудных проб при квартовании золотосеребряных корольков целесообразно использовать единое соотношение Au:Ag, равное 1:10, позволяющее частично или полностью компенсировать потери золота.

На основе проведенных исследований разработан комплекс методик и устройств, которые внедрены в практику пробирного анализа на предприятиях Мингео СССР и Министерства природных ресурсов РФ, что обеспечивает экономический эффект суммой около 12 млн. руб. в год, подтвержденный актами.

Нормативные документы

1. ОСТ 41–08–214–82. Управление качеством аналитической работы. Оперативный лабораторный контроль воспроизводимости результатов количественных анализов минерального сырья. – М.: ВИМС, 1982. – 28 с.
2. ОСТ 41–08–262–86. Управление качеством аналитической работы. Внутрिलाбораторный контроль правильности результатов рядовых количественных анализов твердых негорючих полезных ископаемых и продуктов их переработки. – М.: ВИМС, 1986. – 42 с.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Швецов В.А. Элементы теории пробирного анализа. Купелирование свинцовых сплавов, содержащих золото и серебро // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1988. – № 4. – С. 64–68.
2. Швецов В.А., Пахомова В.В., Чичева В.П. Устранение факторов, влияющих на потери благородных металлов в тиглях пробирной плавки // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 44, № 6. – С. 1066–1068.
3. Швецов В.А., Пахомова В.В., Сиротенко Л.Г. Оценка качества капелей и квалификации исполнителей операции купелирования в пробирном анализе // Колыма. – 1988. – № 1. – С. 10–11.
4. Швецов В.А., Пахомова В.В., Чичева В.П. Влияние топографического фактора на результаты пробирного анализа // Колыма. – 1988. – № 8. – С. 6–8.

5. Швецов В.А., Олейник В.Г., Пахомова В.В. Определение чистоты золотых корточек в пробирном анализе // Тез. докл. Всес. совещ. «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности». – Иркутск, 1988. – С. 18–19.
6. Швецов В.А., Пахомова В.В., Стафеева Н.И. Введение поправки на потери серебра в результате пробирного анализа геологических объектов // Тез. докл. Всес. совещ. «Совершенствование аналитического контроля на предприятиях золотодобывающей промышленности». – Иркутск, 1988. – С. 14–15.
7. Швецов В.А., Логинов А.И., Пахомова В.В. Элементы теории пробирного анализа. Оценка технологических параметров пробирной плавки // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1989. – № 6. – С. 73–79.
8. Швецов В.А., Пахомова В.В. Потери золота при разваривании золотосеребряных корольков в азотной кислоте // Заводская лаборатория. 1989. – Т. 55, № 7. – С. 29–31.
9. Швецов В.А., Щелканова Л.М., Пахомова В.В. Использование результатов холостого опыта в пробирном анализе // Заводская лаборатория. – 1989. – Т. 55, № 8. – С. 11.
10. Швецов В.А., Олейник В.Г., Пахомова В.В. Определение чистоты золотых корточек в пробирном анализе // Тез. докл. всес. совещ. «Современное состояние методов определения золота в минеральном сырье». – Алма-Ата, 1989. – С. 29.
11. Швецов В.А., Стафеева Н.И. Оценка и контроль представительной массы лабораторных проб и аналитических навесок золотосодержащих материалов геологических объектов // Тез. докл. всес. совещ. «Современное состояние методов определения золота в минеральном сырье». – Алма-Ата, 1989. – С. 32.
12. Швецов В.А., Пахомова В.В., Стафеева Н.И., Лончих С.В. О повышении эффективности контроля качества пробирного анализа // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1990. – № 1. – С. 92–94.
13. Швецов В.А., Пахомова В.В., Стафеева Н.И. О новых методических приемах шерберования и купелирования свинцовых сплавов // Заводская лаборатория. – 1990. – Т. 56, № 1. – С. 19–20.
14. Швецов В.А., Стафеева Н.И. Отбор и измельчение золотосодержащих аналитических проб // Разведка и охрана недр. – 1990. – № 9. – С. 6–8.

15. Швецов В.А., Плахова Т.Г., Головина Т.П., Куликова Т.Н., Пахомова В.В., Башкирова Т.В. Опыт пробирно-химико-спектрального атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного определения благородных металлов в геологических объектах // Тез. докл. конф. «Аналитика Сибири-90». Часть 1. Методы анализа. – Иркутск, 1990. – С. 4–5.
16. Швецов В.А. Совершенствование технологии изготовления капелей, используемых в процессе купелирования свинцовых сплавов // Журн. "Огнеупоры". – 1991. – № 4. – С. 18–21.
17. Швецов В.А., Пахомова В.В., Чичева В.П. Совершенствование и унификация процесса шихтования золотосодержащих материалов в пробирном анализе // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 7. – С. 1376–1384.
18. Швецов В.А., Пахомова В.В. Способы подготовки к пробирной плавке золотосодержащих материалов // Заводская лаборатория. – 1991. – Т. 57, № 7. – С. 16–18.
19. Швецов В.А., Пахомова В.В. Совершенствование и унификация процесса шихтования золотосодержащих материалов в пробирном анализе // Заводская лаборатория. – 1991. – Т. 57, № 9. – С. 13–16.
20. Швецов В.А., Башкирова Т.В., Пахомова В.В., Чичева В.П. Определение серы в горных породах рентгенофлуоресцентным методом // Заводская лаборатория. – 1991. – Т. 57, № 11. – С. 24–25.
21. Швецов В.А., Башкирова Т.В. Способ сокращения времени купелирования в пробирном анализе // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 8. – С. 5–6.
22. Швецов В.А., Башкирова Т.В., Пахомова В.В., Чичева В.П. Методы оценки предела обнаружения и нижней границы количественных определений золота и серебра в пробирном анализе // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 11. – С. 9–10.
23. Швецов В.А., Башкирова Т.В. Оптимизация температурного режима процесса купелирования в пробирном анализе // Заводская лаборатория. – 1992. – Т. 58, № 12. – С. 16–17.
24. Швецов В.А., Башкирова Т.В., Пахомова В.В., Чичева В.П. Оценка потерь золота и серебра, возникающих при замерзании свинцовых сплавов в ходе купелирования и способ их устранения // Заводская лаборатория. – 1993. – Т. 59, № 1. – С. 20–21.

25. Швецов В.А., Адельшина Н.В. Совершенствование операций измельчения геологоразведочных золотосодержащих проб и отбора аналитических навесок для пробирного анализа // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 3. – С. 230–235.
26. Швецов В.А., Адельшина Н.В. О контроле качества капелей и потерь благородных металлов при купелировании свинцовых сплавов в пробирном анализе // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 5. – С. 466–470.
27. Швецов В.А., Адельшина Н.В. Исследование процесса извлечения золота из расплава шлака в донную фазу при пробирной плавке // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 7. – С. 709–714.
28. Швецов В.А., Адельшина Н.В. О совершенствовании коллектирования тонкодисперсного золота в пробирном анализе // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 929–936.
29. Швецов В.А., Адельшина Н.В., Кошелева Н.Б., Пахомова В.В., Кравченко В.В. Совершенствование контроля аналитической работы при химическом опробовании золоторудных месторождений // Журн. аналит. химии. – 2006. – *принята к печати (13.08.2005 г.)*.
30. Швецов В.А., Адельшина Н.В., Зайцев В.П., Пахомова В.В., Кошелева Н.Б., Кравченко В.В. О совершенствовании пробоподготовки при химическом опробовании золоторудных месторождений // Журн. аналит. химии. – 2006. – *принята к печати (01.09.2005 г.)*.
31. Швецов В.А., Пахомова В.В., Адельшина Н.В., Кошелева Н.Б., Кравченко В.В. Оценка систематических погрешностей пробирного анализа, формирующихся в процессе шихтовки проб // Журн. аналит. химии. – 2006. – *принята к печати (30.09.2005 г.)*.
32. А.с. № 1543314 СССР. Кювета для рентгеноспектрального анализа / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1990. – № 6.
33. А.с. № 1576584 СССР. Капель и способ ее изготовления / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1990. – № 25.
34. А.с. № 1666562 СССР. Капель для купелирования свинцовых сплавов / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1991. – № 28.
35. А.с. № 1695168 СССР. Способ определения благородных металлов / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1991. – № 44.

36. А.с. № 1712825 СССР. Способ приготовления образцов для рентгеноспектрального анализа / Швецов В.А., Чичева В.И. // Бюлл. изобретений. – 1992. – № 6.
37. А.с. № 1721108 СССР. Способ подготовки пробы к пробирному анализу / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1992. – № 11.
38. А.с. № 1745773 СССР. Способ контроля качества капель в пробирном анализе / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1992. – № 25.
39. А.с. № 1756799 СССР. Способ определения золота и серебра в золото-серебряных корольках в пробирном анализе / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1992. – № 31.
40. А.с. № 1759926 СССР. Способ шерберования свинцовых сплавов в пробирном анализе / Швецов В.А. // Бюлл. изобретений. – 1992. – № 33.
41. Св-во на полезную модель № 26558 Россия. Устройство для купелирования свинцовых сплавов / Швецов В.А., Семенов С.В., Адельшина Н.В. // Бюлл. изобретений. – 2002. – № 34.
42. Св-во на полезную модель № 27087 Россия. Установка для купелирования свинцовых сплавов в пробирном анализе / Швецов В.А., Семенов С.В., Адельшина Н.В. // Бюлл. изобретений. – 2003. – № 1.
43. Патент на изобретение RU № 2213950. Способ подготовки пробы к пробирному анализу / Швецов В.А., Адельшина Н.В. // Бюлл. изобретений. – 2003. – № 28.
44. Патент на изобретение RU № 2224805. Способ предварительного обжига сульфидных руд и продуктов их переработки, содержащих золото и серебро, в пробирном анализе / Швецов В.А., Адельшина Н.В., Семенов С.В. // Бюлл. изобретений. – 2004. – № 6.
45. Патент на изобретение RU № 2232824. Способ контроля обработки золотосодержащих проб / Швецов В.А., Адельшина Н.В., Семенов С.В. // Бюлл. изобретений. – 2004. – № 20.
46. Патент на изобретение RU № 2232825. Способ определения благородных металлов / Швецов В.А., Адельшина Н.В., Семенов С.В. // Бюлл. изобретений. – 2004. – № 20.
47. Патент на изобретение RU № 2237734. Способ купелирования свинцовых сплавов, содержащих золото и серебро, в пробирном анализе /

Швецов В.А, Башкирова Т.В., Адельшина Н.В. // Бюлл. изобретений. – 2004. – № 28.

48. Устройство для пробирной плавки / Швецов В.А., Адельшина Н.В. // Положительное решение по заявке № 2003117905/22(019108).
49. Способ подготовки партии проб к пробирному анализу / Швецов В.А., Адельшина Н.В. // Положительное решение по заявке № 2004122193/12 (023766).
50. Способ контроля качества пробирной тигельной плавки / Швецов В.А., Адельшина Н.В. // Положительное решение по заявке № 2003123877/02(025387).

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Швецов Владимир Алексеевич

**ПРОБИРНЫЙ АНАЛИЗ ПРИ РАЗВЕДКЕ
ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

*Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук*

В авторской редакции
Технический редактор Е.Е. Бабух
Набор текста В.А. Швецов
Верстка В.А. Швецов, Е.Е. Бабух
Оригинал-макет Е.Е. Бабух

Подписано в печать 27.01.2006 г.
Формат 61*86/16. Печать офсетная. Гарнитура Times New Roman
Авт. л. 2,07. Уч.-изд. л. 2,25. Усл. печ. л. 2,42
Тираж 100 экз. Заказ № 565

Редакционно-издательский отдел
Камчатского государственного технического университета

Отпечатано полиграфическим участком РИО КамчатГТУ
683003, г. Петропавловск-Камчатский, ул. Ключевская, 35

