

硫化铜精矿物相分析及氧化机理研究

赵伟¹ 崔灯林¹ 于力² 封亚辉¹

(1. 南京海关工业产品检测中心, 南京 210000;

2. 北矿检测技术有限公司, 北京 102628)

摘要 在海轮运输及样品的制备过程中,进口硫化铜精矿氧化的现象普遍存在,使得货物的重量和铜品位发生变化,但该种现象的机理研究不多。针对硫化铜精矿的物相进行分析,并对硫化铜精矿的氧化机理进行研究。首先,利用显微镜、扫描电子显微镜、X射线荧光光谱(XRF)、X射线衍射(XRD)等方法对两个硫化铜精矿进行物相分析,并对其中的主要元素和含铜主要物相进行定量化学分析。再次,利用热重分析(TGA)研究这两个硫化铜精矿发生氧化反应的温度,结果表明在 400 ℃时铜精矿样品重量开始增加,在约 650 ℃重量达到顶峰,随后重量开始下降。最后,分别在 400、650 和 900 ℃对两个铜精矿样品进行灼烧,并利用 XRF 和 XRD 方法进行测定,从而研究铜精矿的氧化机理,结果表明在 400 ℃时,出现了铁的氧化物和铜的硫化物,说明黄铜矿和黄铁矿开始氧化,但还没有完全氧化,在 650 ℃时,化合物中的氧含量继续增加,硫含量逐步减少,在 900 ℃时,铜和铁的化合物只剩氧化物,硫已全部被氧化。结果表明,硫化铜精矿中的铜、铁等元素在温度和时间的作用下逐步氧化,硫化物的产生为中间态,氧化物的产生为最终态。实验解释了进口硫化铜精矿氧化的原理,有助于贸易双方减少分歧,有助于海关技术中心更规范地制备样品,降低数据误差。

关键词 硫化铜精矿;物相分析;氧化机理研究;显微镜;扫描电子显微镜;X射线荧光光谱;X射线衍射;热重分析

中图分类号:O655

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)02-0080-07

Mineral Phase Analysis of Copper Sulfide Concentrate and Study on Its Oxidation Mechanism

ZHAO Wei¹, CUI Denglin¹, YU Li², FENG Yahui¹

(1. Industrial Product Testing Center, Nanjing Customs, Nanjing, Jiangsu 210001, China;

2. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China)

Abstract In the process of ship transportation and sample preparation, the phenomenon of oxidation of imported copper sulfide concentrates is widespread, causing changes in the weight and copper grade of the cargo. However, there are few studies on the mechanism of this phenomenon. This experiment analyzes the phase of copper sulfide concentrate and studies the oxidation mechanism of copper sulfide concentrate. Firstly, phase analysis of the two copper sulfide concentrates was conducted using microscope, scanning electron microscope, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), and X-ray diffraction (XRD), and

收稿日期:2020-07-30 修回日期:2020-09-04

基金项目:海关总署科技项目(2019HK083)

作者简介:赵伟,男,高级工程师,主要从事矿产品检验研究。E-mail:zhaowei0605@hotmail.com

引用格式:赵伟,崔灯林,于力,等. 硫化铜精矿物相分析及氧化机理研究[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 80-86.

ZHAO Wei, CUI Denglin, YU Li, et al. Mineral Phase Analysis of Copper Sulfide Concentrate and Study on Its Oxidation Mechanism[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 80-86.

quantitative chemical analysis of the main elements and copper-containing main phases were also tested. Secondly, the thermogravimetric analysis (TGA) was used to study the temperature for the oxidation reaction of the two copper sulfide concentrates. The results showed that the weight of the copper concentrate samples began to increase at 400 °C and reached its peak at about 650 °C, then the weight starts to drop. Finally, the two copper concentrate samples were burned at 400, 650 and 900 °C, and analyzed by XRF and XRD to study the oxidation mechanism of copper concentrate. The results showed that iron oxides and copper sulfur oxides appeared at 400 °C, indicating that chalcopyrite and pyrite have begun to oxidize, but have not yet been fully oxidized. At 650 °C, the oxygen content in the compound continues to increase, and the sulfur content gradually decreases. At 900 °C, only the oxides of the copper and iron compounds remain, and all the sulfur has been oxidized. The results show that the copper and iron in the copper sulfide concentrate are gradually oxidized under the action of temperature and time, the production of sulfur oxides is an intermediate state, and the production of oxides is a final state. This experiment explains the principle of oxidation of imported copper sulfide concentrate, helps trade parties reduce differences, helps the Customs Technical Center prepare samples more standardized, and reduces data errors.

Keywords copper sulfide concentrate; phase analysis; oxidation mechanism research; microscope; scanning electron microscope; X-ray fluorescence spectrum; X-ray diffraction; thermogravimetric analysis

前言

我国是大宗资源类矿产品进口大国,进口的资源性矿产品包括铜矿、铅矿、锌矿、铁矿、镍矿、镁矿、钴矿、锡矿、煤炭等。特别是有色金属精矿,每年需要进口大量的精矿作为资源补充,例如铜精矿、铅精矿、锌精矿等。目前,仅南京口岸,每年进口精矿的数量就达到了约 360 万 t。经过几十天的海轮运输和储存,货物的重量、水分、计价元素等都有一定程度的变化,例如,部分精矿会出现氧化的情况,而在样品的制备过程中,氧化的情况同样存在。在海轮运输及样品的制备过程中,氧化导致货物的重量和品位发生变化,导致到港结算的贸易双方产生分歧,海关技术中心经常面临此问题的反馈。本文的目的就是要研究硫化铜精矿氧化的机理,证明氧化现象的存在,减少贸易双方分歧,并指导海关技术中心更规范地制备样品,防止在此过程中,样品研磨过度而导致铜品位降低。

矿物的物相分析较多^[1-4],但针对硫化铜精矿的物相分析和氧化机理研究不多^[5],本文分别选取了两个来自巴西和智利的硫化铜精矿(1# 铜精矿和 5# 铜精矿),首先,利用显微镜、扫描电子显微镜^[6-7]、X 射线荧光光谱(XRF)^[8-9]、X 射线衍射(XRD)^[10-11]对两个硫化铜精矿进行物相分析,并对其中的主要元素和含铜主要物相进行定量化学分析。再次,利用热重分析(TGA)研究这两个硫化铜精矿发生氧化反应的温度。

1 实验部分

1.1 主要仪器及参数

Leica DM 4P 研究级偏反光显微镜系统(德国 Laica 公司);扫描电子显微镜(德国 Bruker 公司);Pyris1 型热重分析仪(美国 Perkin Elmer 公司);AXIOS X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical 公司);D8 Focus X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司)。

X 射线荧光光谱仪参数:X 射线工作电压为 20 kV,工作电流为 10 mA,晶体为 LiF200;X 射线衍射仪参数为:X 射线对阴极为铜靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描速度 2°/min,发散狭缝 1°,防散射狭缝 2°,接收狭缝 0.2°,扫描范围 2 θ 为 10°~60°,探测器为 LynxEye 阵列探测器。

1.2 样品制备

按照 GB/T 2007.1~2 的规定取样和制样,在一批散装货物装卸、加工或衡量的移动过程中,按一定质量或时间间隔取份样,将取得的份样混合后经过干燥、破碎、混合、缩分而得到分析试样。研磨试样并通过 38 μ m 标准筛,于(105 $\pm$ 5) °C 下烘 1~2 h,然后置于干燥器中,冷却至室温备用。

2 结果与讨论

2.1 显微镜分析

1# 铜精矿颗粒间彼此粘结较明显,因此磨制抛光片前务必将精矿粉末用牛角勺轻轻压碎、分散,以尽可能获得适合于进行光学显微镜观察的抛光片。即使这样,也

很难避免出现一些颗粒的团聚现象,但不至于影响对金属矿物的镜下观察和识别。观察表明,该铜精矿中的铜主要矿物为黄铜矿,另见一些斑铜矿、铜蓝和黝铜矿,量不多;其它硫化物主要为黄铁矿,而在本精矿中闪锌矿和辉钼矿较少,却有少量镍黄铁矿和针镍矿。

镜下观察表明,和 1[#] 铜精矿一样,5[#] 铜精矿的主要矿物为黄铜矿,另见斑铜矿、铜蓝、黝铜矿,相对来说这三种铜矿物要比在 1[#] 铜精矿中常见一些;此外,明显有较多的闪锌矿和辉钼矿出现。重要矿物的粒度特征见图 1。

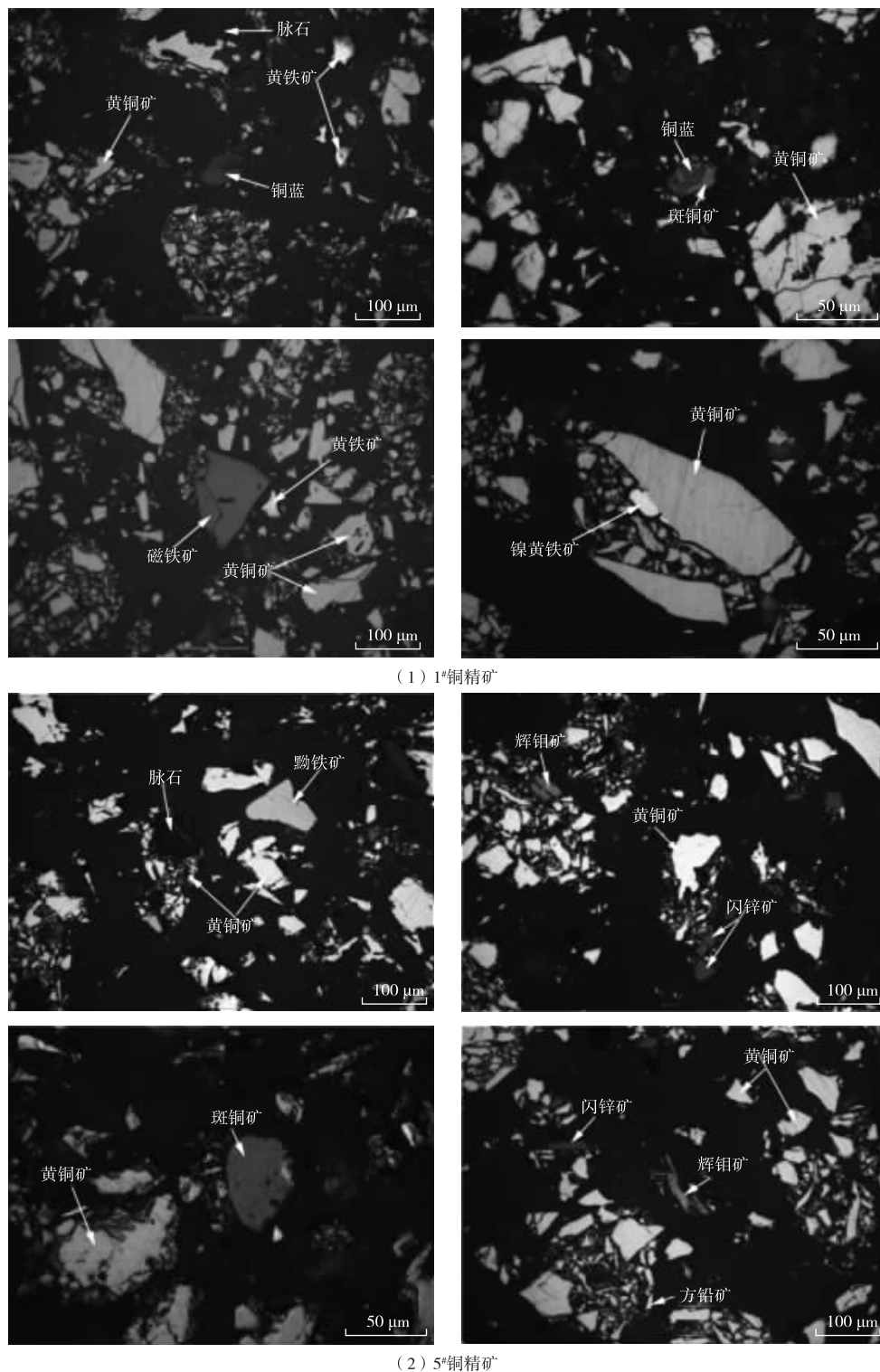


图 1 铜精矿样品显微镜下图片

Figure 1 Picture of copper concentrate sample under microscope.

2.2 扫描电镜能谱分析及定量

采用北矿检测技术有限公司开发的工艺矿物学参数自动测试系统 BPMA (BGRIMM Process Mineralogy Parameter Analyser) 对两个铜精矿进行分析,所得矿物种类和含量见表 1。和 1# 铜精矿相比,5# 铜精矿矿物种类及含量相似,唯闪锌矿、方铅矿及辉钼矿多于 1# 铜精矿。

表 1 1# 铜精矿和 5# 铜精矿的矿物组成及相对含量

Table 1 Mineral composition and relative content of No. 1 and No. 5 copper concentrate /%			
1# 铜精矿		5# 铜精矿	
矿物名称	含量	矿物名称	含量
黄铜矿	86.51	黄铜矿	82.94
斑铜矿	0.33	黝铜矿	0.56
铜蓝	0.03	斑铜矿、铜蓝	0.19
黄铁矿	2.87	闪锌矿	5.62
镍黄铁矿	0.23	黄铁矿	1.60
针镍矿	0.22	方铅矿	0.62
磁黄铁矿	0.06	辉钼矿	0.33
辉钼矿	0.02	磁黄铁矿	0.11
铁闪锌矿	0.01	磁铁矿	0.34
方铅矿	0.01	钙铁榴石	2.63
磁铁矿	0.24	透辉石	1.87
角闪石	3.37	正长石	0.94
铁绿泥石	1.47	石英	0.78
正长石	1.11	方解石	0.43
绿帘石	1.03	中长石	0.25
磷灰石	0.79	普通辉石	0.13
斜长石	0.76	黑云母	0.11
黑云母	0.41	其它	0.55
石英	0.23		
榍石	0.10		
白云母	0.07		
其它	0.14		

2.3 主要元素及主要物相的定量化学分析

对两个铜精矿中重要元素进行了定量化学分析,结果见表 2,其中表列数据加和已达 90%左右,1# 铜精矿中余者应该为少量元素 Mg、Al、Ca 等氧化物及少量 Ni 所占,而 5# 铜精矿中余者应该为少量元素 Mg、Al、Ca 等氧化物及 Zn 的化合物所占。从表 2 中可以看出,5# 铜精矿中含有明显数量的 Mo,这与显微镜和扫描电镜分析结果匹配,显微镜下辉钼矿很常见。

表 2 铜精矿中重要元素定量化学分析

Table 2 Quantitative chemical analysis of important elements in copper concentrate /%					
项目	Cu	Fe	S	Mo	SiO ₂
1# 铜精矿	27.77	26.72	29.11	0.024	7.47
5# 铜精矿	26.66	26.36	29.65	0.27	6.12

基于显微镜和扫描电子显微镜鉴定结果,对两个铜精矿中铜元素的物相进行了分析,分析结果见表 3。分析结果表明,就这两个精矿而言,铜主要以

硫化物形式存在,水溶盐及氧化物状态铜含量很低。

表 3 铜精矿中铜的物相分析结果

Table 3 Phase analysis results of copper in copper concentrate /%								
铜物相	水溶铜		氧化铜		其它铜		合计	
	含量	比例	含量	比例	含量	比例	含量	比例
1# 铜精矿	0.19	0.68	0.03	0.11	27.50	99.21	27.72	100.0
5# 铜精矿	0.008	0.03	0.026	0.10	26.30	99.87	26.334	100.0

2.4 X 射线荧光光谱(XRF)分析

两个铜精矿的 XRF 半定量结果如表 4 所示,可见其主要由铜、铁、硅和硫元素组成,还含有少量的镁、铝和钙元素,而 5# 铜精矿还有锌和铅元素,XRF 半定量结果与定量化学分析结果相符。

表 4 铜精矿 XRF 半定量分析结果

Table 4 Semi-quantitative results of copper concentrate by XRF /%									
组分	Cu	Si	Zn	Mg	S	Fe	Al	Ca	Pb
1# 铜精矿	28.7	3.02	-	0.94	18.1	26.6	0.73	0.62	-
5# 铜精矿	26.0	4.42	4.27	0.57	19.9	25.4	1.10	2.17	0.30

2.5 X 射线衍射(XRD)分析

两个铜精矿的 XRD 表征结果如图 2 所示,经检索,经过浮选的 1# 铜精矿成分较简单,为黄铜矿(CuFeS₂)、黄铁矿(FeS₂)和石英(SiO₂)。而经过浮选的 5# 铜精矿为黄铜矿(CuFeS₂)、黄铁矿(FeS₂)、石英(SiO₂)、闪锌矿(ZnS)和辉钼矿(MoS₂)。XRD 可以解析出铜精矿中主要物相构成,这些主要的金属矿物物相和少量的脉石矿物构成了铜精矿的物相属性识别的特征。

2.6 热重分析(TGA)

对两个铜精矿进行热重分析,图谱见图 3,可以看出,约 400 ℃时,重量开始增加,约 650 ℃时,重量达到顶峰,随后重量开始下降。

2.7 对铜精矿样品在不同温度灼烧后的 XRF 和 XRD 分析

根据 TGA 的实验结果,两个铜精矿在约 400 ℃重量开始增加,在约 650 ℃重量达到顶峰,为了研究这两个铜精矿的氧化机理,分别在 400、650 和 900 ℃对铜精矿样品进行灼烧,并进行 XRF 和 XRD 的分析,从而研究铜精矿的氧化机理。

在 400 ℃的马弗炉中灼烧 3 h 后得到的样品分别进行 XRF 和 XRD 的分析,出现了铁的氧化物、铜的硫化物,表明黄铜矿和黄铁矿开始氧化,但还没有完全氧化,1# 铜精矿出现了钙的硫化物,而 5# 铜精矿出现了锌的硫化物。结果如表 5、图 4 所示。

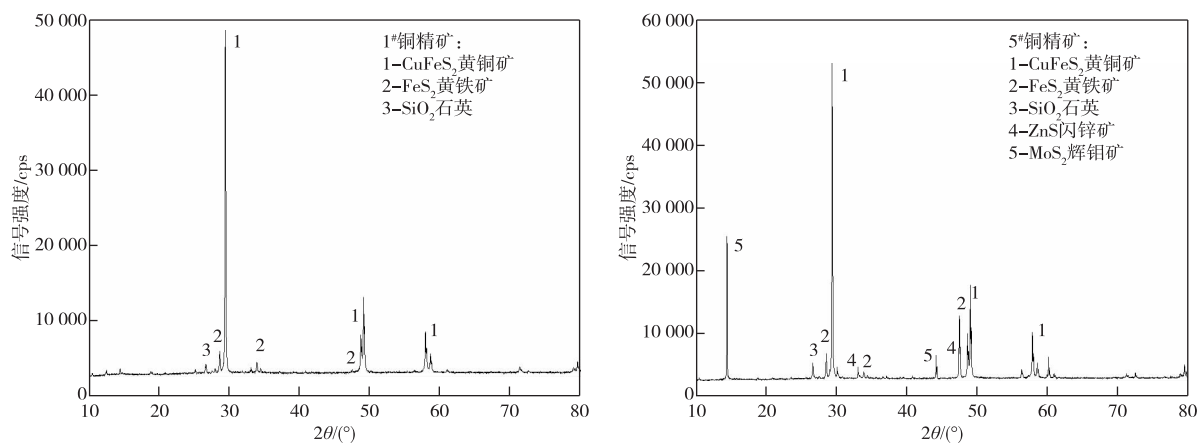


图 2 铜精矿 XRD 图谱

Figure 2 XRD pattern of copper concentrate.

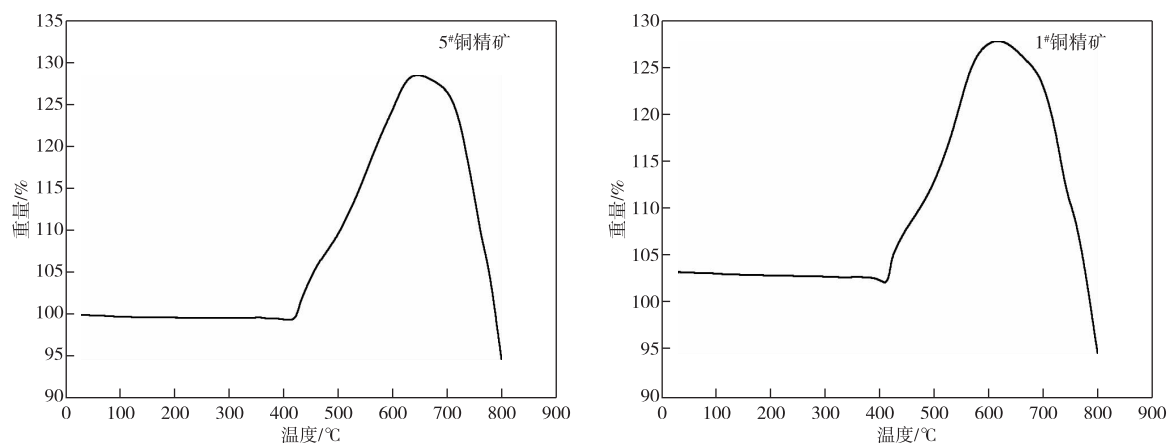


图 3 铜精矿热重分析图谱

Figure 3 TGA pattern of copper concentrate.

表 5 铜精矿 400 °C 灼烧后 XRF 半定量分析结果

Table 5 Semi-quantitative results of copper concentrate by XRF after burning at 400 °C

/%

组分	Cu	Si	Zn	Mg	S	Fe	Al	Ca	Pb
1# 铜精矿	30.2	2.32	-	0.70	9.94	28.7	0.49	0.80	-
5# 铜精矿	26.4	3.92	4.69	0.49	9.68	30.0	0.94	2.16	0.33

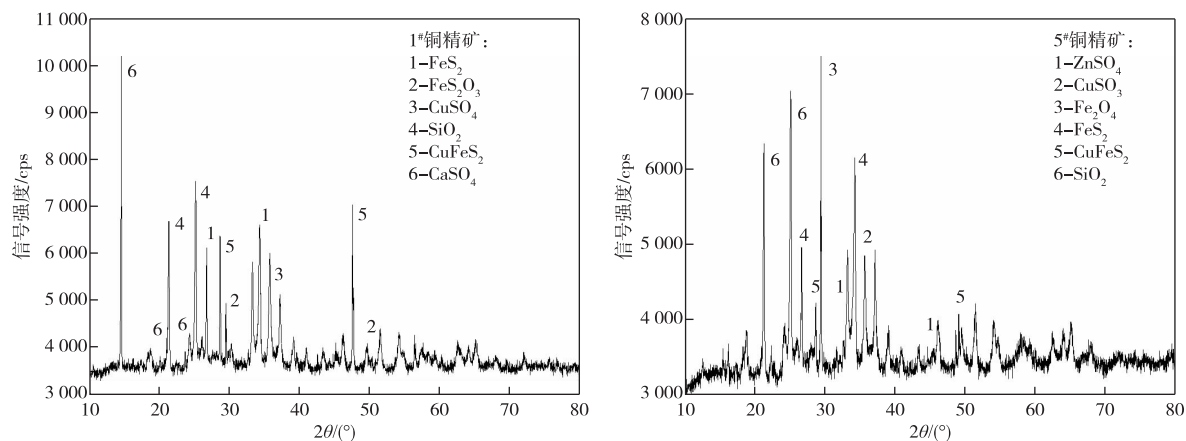


图 4 铜精矿 400 °C 灼烧后 XRD 图谱

Figure 4 XRD pattern of copper concentrate after burning at 400 °C.

在 650 ℃ 的马弗炉中灼烧 3 h 后得到的样品分别进行 XRF 和 XRD 的分析,化合物中的氧含量继续增加,硫含量逐步减少,结果如表 6、图 5 所示。

在 900 ℃ 的马弗炉中灼烧 3 h 后得到的样品分别进行 XRF 和 XRD 的分析,铜和铁的化合物只剩氧化物,硫已全部被氧化。结果见表 7、图 6。

表 6 铜精矿 650 ℃ 灼烧后 XRF 半定量分析结果

Table 6 Semi-quantitative results of copper concentrate by XRF after burning at 650 ℃									/%
组分	Cu	Si	Zn	Mg	S	Fe	Al	Ca	Pb
1# 铜精矿	25.5	2.67	-	0.60	5.78	43.5	0.60	1.06	-
5# 铜精矿	22.4	2.65	5.69	0.22	7.84	38.8	0.47	1.82	0.53

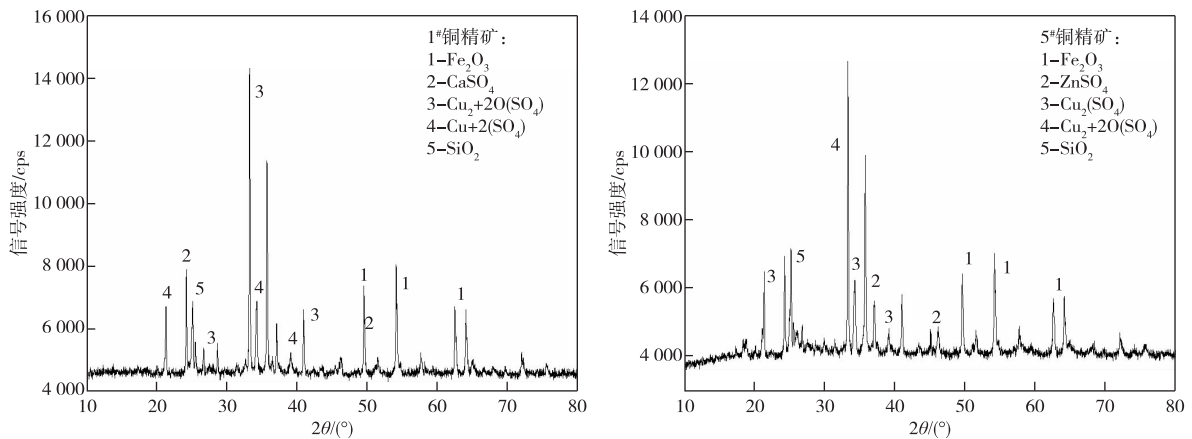


图 5 铜精矿 650 ℃ 灼烧后 XRD 图谱

Figure 5 XRD pattern of copper concentrate after burning at 650 ℃.

表 7 铜精矿 900 ℃ 灼烧后 XRF 半定量分析结果

Table 7 Semi-quantitative results of copper concentrate by XRF after burning at 900 ℃									/%
组分	Cu	Si	Zn	Mg	S	Fe	Al	Ca	Pb
1# 铜精矿	20.0	4.48	-	0.94	1.78	52.1	0.74	1.11	-
5# 铜精矿	26.2	2.94	5.26	0.34	3.62	38.2	0.54	2.09	0.58

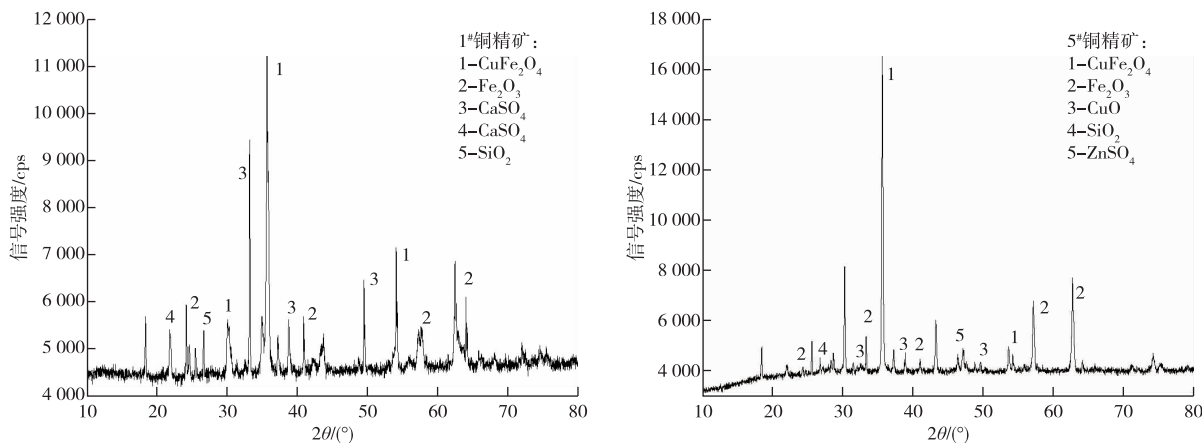


图 6 铜精矿 900 ℃ 灼烧后 XRD 图谱

Figure 6 XRD pattern of copper concentrate after burning at 900 ℃.

3 结论

随着我国经济的发展,国家大量从国外进口资源性矿产品,其中有色金属精矿的数量可观。精矿

在运输、存储的过程中存在氧化增重的现象,样品在制备过程中,氧化的现象同样存在。本文选取了两个来自巴西和智利的硫化铜精矿,利用显微镜、扫描电镜、X 射线荧光光谱、X 射线衍射对这两个硫化铜

精矿进行物相分析,并对其中的主要元素和含铜主要物相进行定量化学分析。再利用热重分析研究这两个硫化铜精矿发生氧化反应的温度,结果表明在 400 ℃时铜精矿样品重量开始增加,在约 650 ℃重量达到顶峰,随后重量开始下降。结果表明,硫化铜精矿中的铜、铁等元素在温度和时间的作用下逐步氧化,硫氧化物的产生为中间态,氧化物的产生为最终态。

该项工作对硫化铜精矿在海轮运输及样品制备等过程中发生氧化增重及品位降低现象进行了很好的说明。在运输过程中,因为硫化铜部分转化为硫酸铜而导致货物重量增加、铜品位降低。在样品制备过程中,一味的追求样品全部过筛而研磨过度,使得样品过热而发生氧化,导致样品不能代表货物本身的性质,而分析误差的绝大部分恰恰来源于样品本身,检测机构应该更加规范地制备样品。

参考文献

- [1] 《岩石矿物分析》编写组. 岩石矿物分析:1 分册[M]. 3 版. 北京:北京地质出版社,1991:150.
Compilation Group of "Analysis of Rocks and Minerals". Analysis of rocks and minerals; Volume 1[M]. 3rd Edition. Beijing: Beijing Geological Publishing House, 1991:150.
- [2] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社,1990.
Analysis Room of Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Handbook of ore and non-ferrous metal analysis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990.
- [3] 周炳炎,王琪. 固体废物特性分析和属性鉴别案例精选[M]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
ZHOU Bingyan, WANG Qi. Selection of solid waste characteristics analysis and attribute identification cases[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012.
- [4] 张庆建,丁仕兵,郭兵,等. 复杂铜物料属性的鉴别[J]. 冶金分析, 2013, 33(4): 40-43.
ZHANG Qingjian, DING Shibing, GUO Bing, et al. Identification of complex copper material properties[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(4): 40-43.
- [5] 陈少鸿,陈建国,应晓许,等. 铜精矿样品的氧化条件及其机理探讨[J]. 岩矿测试, 2005, 24(1): 47-50.
CHEN Shaohong, CHEN Jianguo, YING Xiaohu, et al. Discussion on the oxidation conditions and mechanism of copper concentrate samples[J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(1): 47-50.
- [6] 杜谷,王坤阳,冉敬,等. 红外光谱/扫描电镜等现代大型仪器岩石矿物鉴定技术及其应用[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 625-633.
DU Gu, WANG Kunyang, RAN Jing, et al. Modern large instruments such as infrared spectroscopy/scanning electron microscope and other modern large-scale instrument rock mineral identification technology and its application[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 625-633.
- [7] 王含,周征宇,钟倩,等. 电子微探针-X 射线衍射-扫描电镜研究老挝石岩石矿物学特征[J]. 岩矿测试, 2016, 35(1): 56-61.
WANG Han, ZHOU Zhengyu, ZHONG Qian, et al. Electron microprobe-X-ray diffraction-scanning electron microscopy to study the mineralogical characteristics of Laos rock[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(1): 56-61.
- [8] 吉昂,陶光仪,卓尚军. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社,2003.
JI Ang, TAO Guangyi, ZHUO Shangjun. X-ray fluorescence spectroscopy analysis[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [9] 罗立强,詹秀春,李国会. X 射线荧光光谱仪[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
LUO Liqiang, ZHAN Xiuchun, LI Guohui. X-ray fluorescence spectrometer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [10] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构[M]. 北京:科学出版社,2003.
LIANG Jingkui. Determination of crystal structure by powder diffraction method[M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [11] 朱桂兰,何崇智. 新型 X 射线衍射仪[J]. 钢铁研究学报, 2001, 21(5): 63-66.
ZHU Guilan, HE Chongzhi. New X-ray diffractometer[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2001, 21(5): 63-66.