

铜精矿及其冶炼过程中相关固体废物的综合表征

严文勋, 封亚辉, 徐宏平, 张 秀, 戴东情, 郑建明

(江苏出入境检验检疫局, 江苏南京 210001)

摘 要:采用 X 射线荧光光谱(XRF)、红外光谱(IR)以及偏光显微(PM)分析联用技术对进口铜精矿及其冶炼过程中产生的相关固体废物冰铜渣和阳极炉渣进行鉴别。XRF 对元素组成及其大致含量进行表征, IR 对其中的脉石矿物物相进行识别, PM 对其中的非脉石矿物物相进行识别。3 种表征手段的联用, 可以对其中的物相进行全面的识别。结果表明, 铜精矿、冰铜渣和阳极炉渣的物相组成基本无交叉。通过物相分析可以准确判定其物相归属, 从而实现铜精矿及其冶炼过程中产生的相关固体废物进行有效鉴别。

关键词:铜精矿; 固体废物; 红外光谱; 偏光显微; X 射线荧光光谱

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2017)08-0033-05

铜精矿作为资源性矿产品, 在国民经济和社会发展中起到了极其重要的作用。近年来, 我国铜精矿的进口量稳中有升。中国不仅是铜精矿的进口大国, 也是铜冶炼生产大国。目前, 全世界大约有铜冶炼厂 110 座。铜冶炼的各个环节都会不同程度产生各种固体废物, 主要包括冰铜渣和阳极炉渣^[1-2]。随着铜冶炼的进行, 产生的含铜固体废物将逐渐增加、累积。全世界每年产生的铜冶炼渣约为 0.246 亿 t。不法企业将铜冶炼产生的含铜固体废物尤其是铜含量相对较高的冰铜渣和阳极炉渣掺入铜精矿中进行非法转移并牟利的现象时有发生。这给出入境执法部门的监管出了难题, 也给类似固体废物的鉴别提出了更严格的要求^[3]。在固体废物鉴别领域, 传统的手段为 X 射线衍射法(XRD)^[4]。该法对鉴别某些物相组成简单的固体废物能够起到积极的作用, 然而由于 X 射线衍射法的局限性以及多数固体废物物相组成的复杂性, 应用 X 射线衍射法得到的物相组成信息显得捉襟见肘, 很多对鉴别有较大帮助的特征物相无法通过 X 射线衍射图谱进行识别。为弥补 X 射线衍射法的不足, 本文采用 X 射线荧光(XRF)、红外光谱(IR)和偏光显微(PM)分析技术进行固体废物的鉴别, 可全方位对物料中所含的物相进行识别, 有利于判别物料的属性, 提高鉴别的准确性。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

AXIOS 型 X 射线荧光光谱仪(PANalytical, Holland); Axion Scope A1 pol 型高分辨率光学显微镜(Zess, Germany); Nicolet6700 红外光谱仪(PE, US); CS844 型碳硫仪(LECO, US)。

1.2 样品制备

X 射线荧光光谱、红外光谱分析样品的制备: 按抽样方法^[5]取出一定量的试样, 平摊于托盘中, 于(105±5) °C 的烘箱中烘干至恒重, 取出冷却。烘干试样用粉碎机粉碎, 置于 150 目(104 μm)标准筛过筛, 筛上物再粉碎, 过筛, 直至全部过筛为止, 将过筛样混匀并缩分, 保存于干燥器中备用。

偏光显微分析样品的制备: 块状样品直接研磨、抛光, 粉状样品经环氧树脂固化后再进行研磨抛光, 保存于干燥器中。

1.3 红外光谱分析

采用溴化钾压片法进行红外光谱的表征^[6]。

1.4 偏光显微分析

将制备好的偏光显微分析样品置于物镜下, 插入起偏器产生偏光, 通过目镜观察样品物相结构, 对感兴趣区域进行拍照保存。

收稿日期: 2016-12-09

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2013IK006)

作者简介: 严文勋(1980—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为矿产品相关检测; E-mail: wenxunyan@126.com

2 结果与讨论

2.1 铜精矿的鉴别

2.1.1 铜精矿的 X 射线荧光光谱(XRF)表征

铜精矿的 XRF 无标样半定量分析结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,典型铜精矿中所含主要元素为 Cu、S、Fe、Si 和 O,除此以外,还含有少量的 Mg、Ca 和 Al。

表 1 典型铜精矿的 XRF 无标样分析结果
Table 1 Semi-quantitative results of typical copper concentrates by XRF $w/\%$

组分 Component	CuO	SiO ₂	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO
含量 Content	29.83	6.90	1.85	38.18	20.02	1.08	1.27

2.1.2 铜精矿的偏光显微(PM)表征

对上述铜精矿进行 PM 表征,如图 1 所示。经查询相关文献及经过比对^[7-9],图 1(a)中亮黄色的主体区域为黄铜矿(CuFeS₂),为铜精矿的主要物相,棕黄色区域为黄铁矿(FeS₂),亮白色区域为斑铜矿(Cu₅FeS₄),黄铁矿和斑铜矿的含量相对黄铜矿较少,蓝色的区域则为蓝铜矿(Cu₃(CO₃)₂(OH)₂),但出现的数量很少,在铜精矿中的含量较低。除此以外,还观察到了图 1(b)中所所示的极少量的灰色长条形的辉钼矿(MoS₂)。黄铜矿(CuFeS₂)、黄铁矿(FeS₂)和斑铜矿(Cu₅FeS₄)构成了铜精矿的单偏光主体物相的显微特征,而蓝铜矿(Cu₃(CO₃)₂(OH)₂)和辉钼矿(MoS₂)构成了铜精矿的少数物相的偏光显微特征。

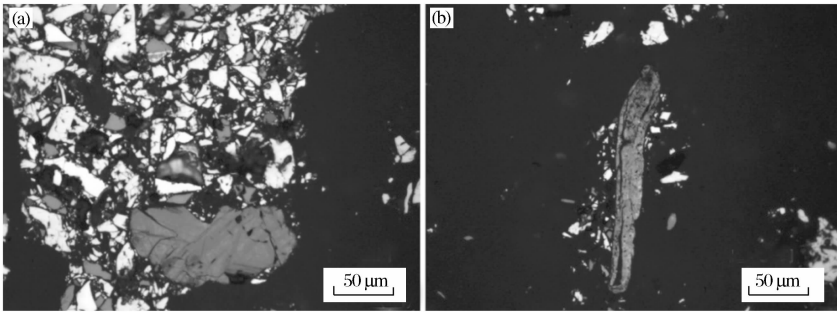


图 1 典型铜精矿的单偏光显微图

Fig. 1 Pictures of typical copper concentrates by PM

2.1.3 铜精矿的红外光谱(IR)表征

对上述铜精矿进行 IR 的表征,如图 2 所示。

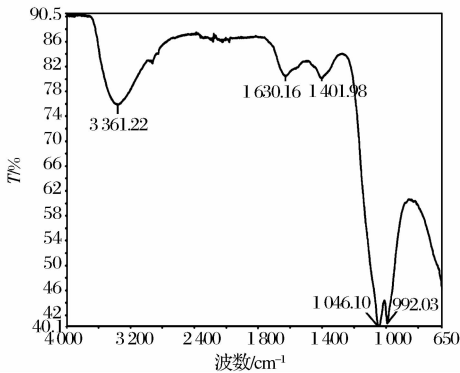


图 2 典型铜精矿的 IR 图谱

Fig. 2 IR spectrum of typical copper concentrates

结合表 1 中的元素分析结果,对图 2 所得的 IR 图谱进行检索^[10],发现谱图中出现了钙质角闪石(Ca₂SiO₄(OH)₂)(3 361 和 1 401 峰)和辉沸石(Al₄(SiO₄)₃)(1 630 和 1 046 峰)的吸收峰。由于

铜精矿中主含量物质如黄铜矿(CuFeS₂)、黄铁矿(FeS₂)和斑铜矿(Cu₅FeS₄)在中红外区无活性,因此,铜精矿的红外谱图是其中所含少量的脉石矿物的吸收峰,红外谱图与偏光显微表征结果互补。

2.1.4 小结

通过 XRF、IR 和 PM 技术联用,对铜精矿的物相属性进行识别。PM 表征结果表明,铜精矿主要由黄铜矿(CuFeS₂)、黄铁矿(FeS₂)和斑铜矿(Cu₅FeS₄)等物相组成,还含有少量的蓝铜矿(Cu₃(CO₃)₂(OH)₂)和辉钼矿(MoS₂)。IR 表征结果表明,铜精矿中所含的脉石矿物主要有钙质角闪石(Ca₂SiO₄(OH)₂)和辉沸石(Al₄(SiO₄)₃)。IR 和 PM 的联用,可以解析出铜精矿中主要和次要物相构成,尤其是 PM 的应用,可以直观的将物相呈现出来,而 IR 可将铜精矿中所含的少量脉石矿物特征解析出来,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指纹特征。

2.2 冰铜渣的鉴别

2.2.1 冰铜渣的 XRF 表征

冰铜渣的 XRF 无标样半定量分析结果如表 2

所示。从表 2 可以看出,冰铜渣中所含主要元素为 Fe、Cu、Zn、Si、Ca 和 O,此外,还含有少量的 S、Ti 和 P 等。

表 2 冰铜渣的 XRF 半定量分析结果

Table 2 Semi-quantitative results of typical matte residues by XRF

组分 Component	Fe	Cu	ZnO	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	As ₂ O ₃	S	TiO ₂
含量 Content	42.72	5.47	6.44	13.62	2.35	0.612	1.16	1.25	1.10	0.84	0.21

2.2.2 冰铜渣的 PM 表征

典型冰铜渣的单偏光显微照片如图 3 所示。经查询相关文献及经过比对^[7-9],图 3(a)中亮白色点状物为冰铜,冰铜为主体矿物,同时还观察到了如图

3(b)所示的矿物分布情形,大的圆斑状为辉铜矿(Cu₂S),其中夹杂有小的圆点状的黄铜矿(CuFeS₂)。而图 3(c)显示,冰铜渣中还含有少量的磁铁矿(Fe₃O₄)(图中亮白色无规则分布区域)。

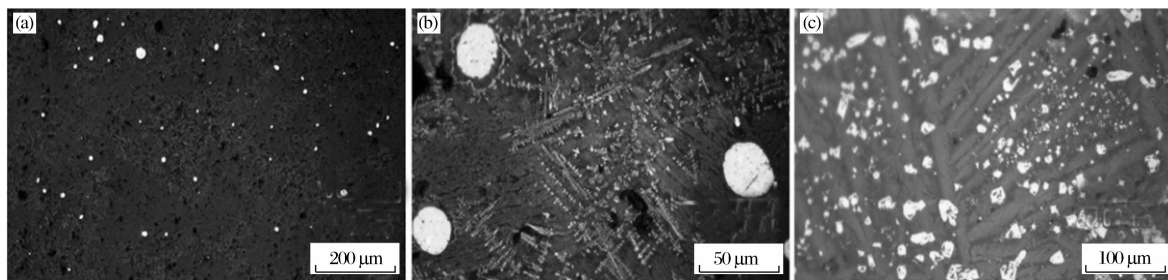


图 3 冰铜渣的单偏光显微图

Fig. 3 Pictures of typical matte residues by PM

2.2.3 冰铜渣的 IR 表征

冰铜渣的 IR 表征结果如图 4 所示。

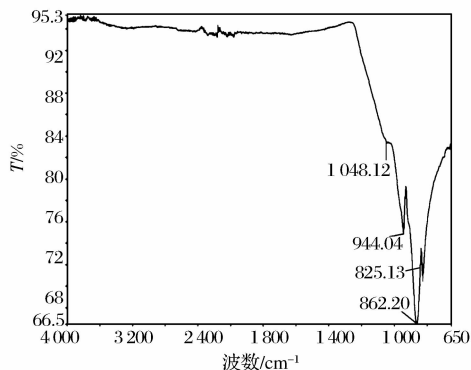


图 4 冰铜渣的 IR 图谱

Fig. 4 IR spectrum of typical matte residues

经检索^[10],谱图中出现了铁橄榄石(2FeO·SiO₂)(1 048、944、862 和 865 峰)的吸收峰。天然矿物中仅有可能存在镁橄榄石(Mg₂[SiO₄]),不可能存在铁橄榄石,只有经过人工冶炼后的矿物渣中可能出现铁橄榄石^[8]。因此,冰铜渣的 IR 光谱中铁橄榄石的解析,可以认定此样品绝非天然矿物,

而是经过人工冶炼后的某种物质。铁橄榄石的出现,是冰铜渣样品被认定为矿渣类固体废物的指纹识别特征。

2.2.4 小结

通过 XRF、IR 和 PM 技术联用,对冰铜渣的物相属性进行识别。PM 表征结果表明,冰铜渣中主体矿物为冰铜,此外,还含有少量的辉铜矿(Cu₂S)和黄铜矿(CuFeS₂),且黄铜矿共生于辉铜矿中,同时,冰铜渣中还含有少量的磁铁矿(Fe₃O₄)。IR 表征结果表明,冰铜渣中含有铁橄榄石,而铁橄榄石的出现是冰铜渣区别于天然矿物的决定性特征。通过与铜精矿的物相组成比对可发现,冰铜渣的物相与铜精矿基本无交叉。这些物相成为冰铜渣的指纹识别特征,也是其区别于铜精矿的识别特征。

2.3 阳极炉渣的鉴别

2.3.1 阳极炉渣的 XRF 表征

阳极炉渣的 XRF 无标样半定量分析及碳含量分析结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,阳极炉渣中所含主要元素为 Cu、Fe、Pb、Zn、Si、C 和 O 等。

表 3 阳极炉渣的 XRF 无标样分析及碳含量表征结果

Table 3 Semi-quantitative results by XRF and carbon content of typical anode slags

组分 Component	Fe	Cu	PbO	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	As ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO	SnO ₂	C
含量 Content	4.29	64.61	2.21	2.79	0.46	0.61	1.39	0.33	1.34	1.27	5.33

ω/%

2.3.2 阳极炉渣的 PM 表征

阳极炉渣的偏光显微表征结果如图 5 所示。经查询相关文献及经过对比^[7-9],图 5 中亮黄色物质有金属光泽,与单质铜在偏光下的显微特征一致,确定为单质铜,灰色条纹状物质为石墨。

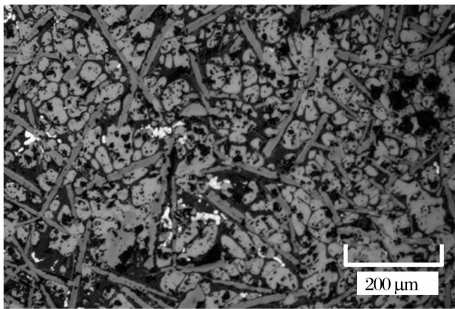


图 5 阳极炉渣的单偏光显微图

Fig. 5 Pictures of typical anode slags by PM

2.3.3 阳极炉渣的 IR 表征

阳极炉渣的 IR 表征结果如图 6 所示,经检索及对比^[10],谱图中出现了羟基磷灰石(Ca₅(PO₄)₃(OH)) (1 048 和 801 峰)的吸收峰。而羟基磷灰石(Ca₅(PO₄)₃(OH))的解析成为 PM 解析结果的补充。

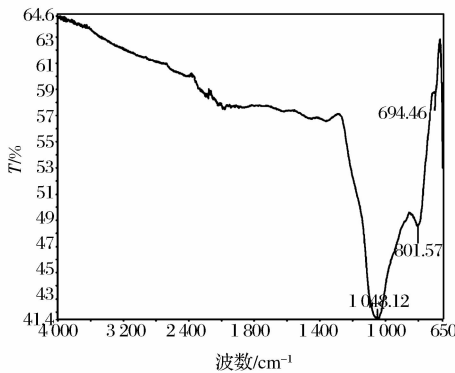


图 6 阳极炉渣的 IR 图谱

Fig. 6 IR spectrum of typical anode slags

2.3.4 小结

通过 XRF、IR 和 PM 技术联用,对阳极炉渣的物相属性进行识别。PM 表征结果表明,阳极炉渣中含有少量的单质铜和石墨。IR 表征结果表明,阳极炉渣中含有羟基磷灰石(Ca₅(PO₄)₃(OH))。通

过与铜精矿和冰铜渣的物相组成对比可发现,阳极炉渣的物相组成与铜精矿和冰铜渣基本无交叉,这些物相成为阳极炉渣的指纹识别特征,也是其区别于铜精矿和冰铜渣的识别特征。

3 结语

为弥补 X 射线衍射法在固体废物鉴别方面的不足,本文研发了 XRF、IR 和 PM 联用技术应用于铜精矿及其冶炼过程中产生的固体废物冰铜渣和阳极炉渣的鉴别,其鉴别流程如图 7 所示。其中,XRF 可对元素组成及其大致含量进行表征,IR 可对其中的脉石矿物物相进行识别,PM 可对其中的非脉石矿物物相进行识别。3 种表征手段的联用,可以对其中的物相进行全面的识别。鉴别结果表明,铜精矿中的主要物相为黄铜矿(CuFeS₂)、黄铁矿(FeS₂)和斑铜矿(Cu₅FeS₄),还含有少量的蓝铜矿(Cu₃(CO₃)₂(OH)₂)和辉钼矿(MoS₂),其中所含脉石矿物主要有钙质角闪石(Ca₂SiO₄(OH)₂)和辉沸石(Al₄(SiO₄)₃);冰铜渣中主体矿物为冰铜,还含有少量的辉铜矿(Cu₂S)、黄铜矿(CuFeS₂)和磁铁矿(Fe₃O₄),且黄铜矿共生辉铜矿(Cu₂S)中,其中的脉石矿物主要为铁橄榄石(2FeO·SiO₂);阳极炉渣中含有少量的单质铜和石墨,其中脉石矿物主要为羟基磷灰石(Ca₅(PO₄)₃(OH))。通过对比,铜精矿、冰铜渣和阳极炉渣的物相组成基本无交叉,通过物相分析可以准确判定其物相归属,达到对这些物质有效鉴别的目的。

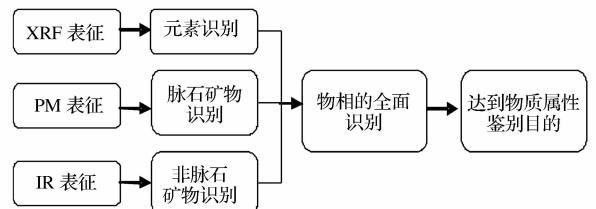


图 7 铜精矿及其相关固体废物鉴别流程图

Fig. 7 Flow chart for identification of copper concentrates and solid wastes in the copper smelting process

参考文献:

- [1] 马普利,张析.以铜灰为原料直接生产氯化亚铜工艺研究[J].湿法冶金,2000,19(3):59-63.
MA Pu-li,ZHANG Xi. Direct production of cuprous chloride from copper ash[J]. Hydrometallurgy of China,2000,19(3):59-63.
- [2] 肖顺华.含铜废料及氧化铜矿制备硫酸铜的工艺[J].矿产综合利用,2003(4):23-27.
XIAO Shun-hua. On the technology for preparing copper sulfate from copper-containing scraps and copper oxidized ores[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2003(4):23-27.
- [3] 赵伟,严文勋,封亚辉.精矿冶炼过程中固体废物的鉴别[J].冶金分析,2016,36(10):57-61.
ZHAO Wei,YAN Wen-xun,FENG Ya-hui. Identification of solid wastes in the concentrate smelting process[J]. Metallurgical Analysis,2016,36(10):57-61.
- [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 Qing-jian,DING Shi-bing,GUO Bing,et al. Identification of the characteristics of complex copper material[J]. Metallurgical Analysis,2013,33(4):40-43.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T2007. 2—1987 散装矿产品取样、制样通则 手工制样方法[S].北京:中国标准出版社,1987.
- [6] 刘密新,罗国安,张新荣,等.仪器分析[M].2版.北京:清华大学出版社,2008.
- [7] 卢静文,彭晓蕾.金属矿物显微镜鉴定手册[M].北京:地质出版社,2010.
- [8] 常丽华,陈曼云,金巍,等.透明矿物薄片鉴定手册[M].北京:地质出版社,2006.
- [9] 张庆建,岳春雷,郭兵.固体废物属性鉴别及案例分析[M].北京:中国质检出版社,中国标准出版社,2015.
- [10] 彭文世,刘高魁.矿物红外光谱图集[M].北京:科学出版社,1982.

Identification of copper concentrate and solid waste in the copper smelting process

YAN Wen-xun,FENG Ya-hui,XU Hong-ping,ZHANG Xiu
DAI Dong-qing,ZHENG Jian-ming
(Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau,Nanjing 210001,China)

Abstract: X-ray fluorescence spectrometry (XRF), infrared spectroscopy (IR) and polarizing microscopy (PM) were applied to identify copper concentrates and solid wastes of matte residue and anode furnace slag produced in the copper smelting process. XRF, IR and PM were used to characterize elemental composition, gangue minerals, and non-gangue minerals, respectively. With the three methods combined, the phases could be indentified. The results showed that there was no overlapping in phase composition of copper concentrate, matte residue and anode furnace slag, and phase retrieval could be accurately determined through phase analysis, so that copper concentrate and solid waste produced in smelting process could be indentified effectively.

Key words: copper concentrate; solid waste; infrared spectroscopy; polarizing microscopy; X-ray fluorescence spectrometry