

多金属矿石检测样品前处理

王智

云南黄金矿业集团贵金属检测有限公司, 云南昆明, 650309;

摘要: 本文详细论述了多金属矿石检测样品的前处理过程, 包括样品采集、破碎、干燥、消解等各个环节, 并借助以往的研究成果探讨每个步骤的重点及关键影响因素, 旨在为多金属矿石准确检测提供可靠的样品前处理方法参考。

关键词: 多金属矿石; 样品前处理

DOI: 10.69979/3041-0673.26.05.002

多金属矿石中蕴含多种有价值的金属元素, 如铜、铅、锌、金、银等, 对其进行准确检测具有重要的经济和科研价值。而样品前处理是多金属矿石检测的重要基础环节, 直接影响着最终检测结果的准确性和可靠性。一个合理、完善的前处理流程能够确保后续分析测试工作顺利进行。

1 样品采集

1.1 采样目的与代表性

采样的目的是获取能够代表整体多金属矿石性质的代表性样品, 如果采样不具有代表性, 可能导致后续检测结果偏差巨大。例如, 在一个富含铜和锌的多金属矿脉中, 若采样仅仅集中于矿脉表面某一局部区域, 可能无法准确反映整个矿脉中铜、锌的真实含量以及其他伴生金属元素的情况。

根据大型矿区的研究, 应按照矿石的种类、品位变化、矿化均匀程度等来确定采样方案。例如, 对于矿化均匀的大面积矿区, 可以采用网格法均匀布置采样点; 而对于矿化不均匀的矿区, 则需要重点在矿化富集区域、矿脉交汇点等特殊部位增加采样点^[1]。

1.2 采样工具与误差控制

使用的采样工具要合适, 如钻探采样时, 钻头的类型和规格至关重要。如果钻头磨损严重, 可能会导致采集的矿石样品混入过多的岩石碎片, 影响样品的准确性。研究发现, 采用钨钢合金钻头并定期检查和更换钻头, 能够有效减少这种误差。

在地表采集样品时, 应避免样品受到周围土壤、杂质等污染。例如, 人工采集散矿样品时, 要先清除矿石表面的浮土和松散杂质, 采用专门的采样铲或锤子、凿子等工具进行采集。

2 样品的破碎

2.1 粗碎的意义与设备选择

多金属矿石多数情况下以块状存在, 粗碎是为了减小矿石颗粒大小, 便于后续的进一步处理, 常用的粗碎设备有颚式破碎机, 根据力学原理, 颚式破碎机通过动颚相对于定颚的周期性运动来挤压矿石, 实现破碎。在实际应用中, 颚式破碎机的进料口尺寸、破碎腔的形状等因素对粗碎效果有影响^[2]。进料口尺寸应该根据最大矿石块径进行合理选择, 以避免堵塞。

操作过程中要控制好破碎速率, 如果破碎速率过快, 可能会导致大颗粒未充分破碎就被排出, 影响后续分析结果。一般情况下, 按照矿石的硬度和性质, 将颚式破碎机的颚板间距、曲柄转速等参数进行优化, 可以提高粗碎效果。需要注意的是, 如果样品潮湿时, 在破碎前需对样品进行烘干处理, 以免直接进料后样品堵塞排矿口。

2.2 中碎与细碎的要求

中碎常常采用圆锥破碎机、对辊破碎机或圆盘破碎机; 与粗碎相比, 中碎需要更加精细地控制颗粒大小, 在圆锥破碎机中, 通过调整破碎壁和轧白壁之间的间隙, 可以控制破碎后颗粒的大小范围, 这个间隙一般设置在10-30mm之间, 取决于矿石的硬度、初始颗粒大小及样品需要检测的元素和留样的多少来确定中碎粒度, 来调节排矿口大小, 这样能够更有效地实现中碎^[2]。在样品制备中常用对辊破碎机, 也可以用对辊破碎机和圆盘破碎机组合一起实现中碎, 这样能更好控制样品粒度, 尤其对于硬度较大的矿石能减少对辊破碎机两个对辊间的磨损和卡矿现象, 提高了设备使用寿命及工作效率。

通常在样品中碎完以后要对样品混匀及缩分, 这个过程采用缩分器, 即把样品平铺在盘子后匀速倒入缩分器, 把样品均匀的一分为二, 这样重复4—5次样品即可混匀, 然后根据检测需要留下另一份即可, 那么在样品缩分时要满足每次缩分后两部分试样的质量不能大于缩分前试样3%, 即满足缩分质量差公式: 缩分质

量差(%) = (留样重-弃样重)/缩分前样重 × 100% ;

这里需要注意的是,样品留样的最低可靠质量,要根据切乔特公式、即 $Q=Kd^2$, K 是缩分系数,它和矿石种类、测定元素含量、分析精密度、准确度的要求等因素有关,测定元素含量变化越大、分布越不均匀、分析精密度要求越高则样品 K 值越大,如石灰岩、白云岩的缩分 K 值为 0.05-0.1 之间,铝土矿的缩分 K 值则为 0.3-0.5 之间。

细碎通常采用棒磨机或圆盘破碎机等设备;棒磨机或圆盘破碎机各有优缺点,实验室可根据工作需要进行选择;按每件样品留样需要细碎的量为 120g,每台棒磨机可以放 30 个滚筒,细碎 180 目需要用时 1.5h,细碎 200 目需要用时 2.0h,那么棒磨机和圆盘破碎机细碎处理量如表 1 所示:

表 1 棒磨机、圆盘破碎机细碎处理量

	棒磨机 (件/h)	圆盘破碎机 (件/h)
180 目	20	10-12
200 目	15	7-10

通过表 1 可以看出有大批量样品可选择棒磨机,可以批量加工,用时少、工作效率高。

棒磨机在细碎过程中,研磨介质(如铁棒)的大小、数量和转速对细碎效果影响明显,对于硬度较大的多金属矿石,选择较大直径的铁棒,并且增加铁棒的填充率,可以提高细碎效率;同时,棒磨机的转速要控制在临界转速以下,避免铁棒因离心力过大而无法研磨矿石。

样品研磨后的粒度大小根据样品需要检测的元素进行确定,如测定元素为 Au、Ag 时,样品粒度为 200 目,测定元素为 Cu 时粒度为 180 目。需要注意的是有些岩矿样品需要做物相且粒度要求很高时,如果选择圆盘破碎机,磨盘间隙调得太紧会导致磨盘温度升高,从而改变矿石性质和组份(如硫化矿),进而影响检测结果;这种情况下可以选择研磨棒研磨后过筛,粒度达不到的再进行研磨再过筛,反复多次后把样品混匀即可。

那么在样品制备过程中,粗碎、中碎即细碎阶段都有样品损失,尤其是样品在破碎机中跳动或散出接样器外,除尘风机也会带走部分样品等原因,所以在样品制备过程中应尽量减少样品损失,调整的措施如给颚式破碎机和对辊破碎机进料口加盖、增加排矿口和接样器的密封性、适当调节除尘风机风力等。通常在粗碎过程中损耗率控制在 3% 以下、中碎过程中损耗率控制在 5% 以下、细碎过程中损耗率控制在 7% 以下。

3 样品的干燥

3.1 干燥目的与影响因素

干燥的主要目的是去除矿石样品中的水分,不同的多金属矿石在干燥过程中受到多种因素的影响。例如,对于含有硫化物的多金属矿石,要注意干燥温度不能过高,否则可能会引起硫化物氧化^[3]。根据热学理论,干燥过程中热量传递的效率对于干燥速度和效果有着至关重要的影响,热空气的温度、湿度和流速等因素需要根据矿石的性质进行优化,对于一般的多金属矿石,干燥温度控制在 100-110°C 左右较为合适,可以在有效去除水分的同时避免矿石中成分的变化。

3.2 干燥设备的选择

常用的干燥设备有烘箱。在使用烘箱干燥多金属矿石样品时,要注意样品的放置方式,应将样品均匀平铺在烘箱中的托盘上,并且保证托盘之间有足够的间距,便于热空气流通,同时,烘箱需要具备良好的控温系统,能够精确控制干燥温度;对于大量的样品干燥,也可以采用隧道式干燥机,隧道式干燥机能够连续干燥样品,提高干燥效率,然而,在使用过程中,需要校准各区段的温度和风速,确保干燥均匀性。

4 样品的消解

4.1 酸消解法的原理与应用

酸消解法是多金属矿石消解中最常用的方法,不同的酸具有不同的消解能力。如硝酸具有强氧化性,能够氧化矿石中的低价金属离子,比如在消解含有硫化亚铁的多金属矿石时,硝酸可以将硫化亚铁氧化为硫酸铁和氮氧化物^[4]。但是单独使用硝酸有时不能完全消解矿石,往往需要与盐酸等非氧化性酸配成王水使用,王水反应方程式为 $(HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + Cl_2 + NOCl)$,王水能与多种金属氧化物和金属反应,升高反应温度和延长反应时间能增强消解效果。

但在具体的实验操作和检测分析过程中,根据所检测的元素及检测方法不同,消解方式也是有差异的。如用原子吸收测定矿石中的 Cu、Pb、Zn、Ag 含量时,应先加盐酸消解,待样品煮沸 4-5 分钟后再加入硝酸;但在用原子吸收测定矿石中的 Au 含量时在消解过程中就可以直接加入配好的王水;又比如全铁含量的测定三氯化钛还原滴定法中,采用硫-磷混酸消解的同时还应加入少量的硝酸进行除硫。

4.2 微波消解法的特点与关键参数

微波消解技术应用在化学工作中,始于 20 世纪 80 年代,其原理是通过分子极化和离子导电两个效应对物

质直接加热,促使固体样品表层快速破裂,产生新的表面与溶剂作用,在数分钟内完全分解样品^[5]。

微波消解法利用微波辐射产生的热量加快消解反应速度,微波能够穿透样品内部及不同深度,同时产生热效应,使样品整体快速升温,相比传统的加热消解方法,具有消解速度快、消解完全等优点,它比传统加热方法要快 10-100 倍,很大程度上缩短了加热时间。

目前,微波消解前处理技术与 ICP 测试技术已经开始进入普通实验室,被广泛用于食品检测、环境分析、矿物检测等领域中,深受检测人员的欢迎,被誉为“绿色化学反应技术”。微波消解技术集合了高压消解和微波快速加热的性能,因其具有省时节能、操作简便、成本低廉、环境污染小、消解效果好、试剂用量少、空白低、避免了分析元素的挥发损失、回收率高等特点,而被世界上许多实验室采用主要用于样品的前处理环节^[6]。

微波消解仪的功率、消解时间和消解温度是关键参数。例如,在消解含有重金属的多金属矿石时,对于功率为 1000-1200W 的微波消解仪,消解时间设定在 20-30min,消解温度控制在 200-220°C 时,能够得到很好的消解效果,由于微波消解在密闭容器中进行,容器内的压力变化需要密切关注,如果压力过高,可能会导致容器破裂,造成样品损失和危险,因此,微波消解仪需要具备良好的压力监测和控制功能。

4.3 高压消解法的操作要点

高压消解法通过高温高压的气体或液体环境下使矿石样品与试剂反应实现消解;高压能够加速反应速度、提高反应效率,并能够更好地控制反应条件,从而实现更好的溶解和消解效果。高压消解法具有消解速度快,前期安全投入少,操作容易,样品及试剂用量少,空白值低等优点。如在食品科学领域,高压消解罐可用于提取天然色素、保鲜剂等,它能够快速、准确地分析出食品中的各种成分,为食品科学研究提供了有力的支持。

聚四氟乙烯制成的容器是常用的高压消解容器,它具有良好的耐腐蚀性;在操作过程中,要严格控制加热温度和压力;例如,将温度控制在 130-150°C 之间,压力保持在对应的合理范围内,可以有效地消解多金属矿石样品^[7]。高压消解前要确保容器密封良好,防止消解

过程中试剂泄漏或样品被污染;同时,消解完成后,要缓慢降压,避免因压力骤降导致样品喷溅或损失。由于高压消解是在高温增压下进行,且多数反应液具有强腐蚀性,其加热安全性至关重要^[8]。

5 结论

多金属矿石检测样品前处理是一个复杂而又关键的环节,涵盖了样品采集、破碎、干燥、消解等多个步骤;每个步骤都有其重要性和关键的操作要点,并且受到多种因素的影响;在实际的多金属矿石检测工作中,依循科学合理的前处理流程,参考已有的研究成果并根据不同矿石的具体性质进行适当调整,是确保检测结果准确、可靠的重要保证;这不仅有助于准确评估多金属矿石的价值,也为地质勘探、矿业开采、选矿和冶金等相关行业提供了必要的支撑。

参考文献

- [1] 张明远,李华锋. 多金属矿石样品采集与制备技术研究进展[J]. 矿业工程, 2018, 16(3): 45-50.
- [2] 陈志强,王磊. 颚式破碎机在多金属矿石粗碎中的应用与优化[J]. 矿山机械, 2019, 47(5): 78-82.
- [3] 黄建国,周海洋. 多金属矿石干燥过程中水分控制与温度优化[J]. 矿产综合利用, 2022, 44(1): 89-94.
- [4] 刘伟,赵静. 微波消解技术在矿石样品前处理中的应用[J]. 分析测试学报, 2020, 39(6): 112-118.
- [5] 张磊,王晓艳,李波. 微波消解技术在金属分析中的应用[J]. 光谱实验室, 2010, v. 27(03).
- [6] 白杨,刘善江,姚志东,卯丹,孙昊,田野,马良,王彦龙,薛畅. 微波消解与 ICP 检测技术在分析领域中的发展与应用[J]. 安徽农业科学, 2010, v. 38: No. 324(35).
- [7] 孙立群,吴晓峰. 高压消解法处理复杂矿石样品的关键参数研究[J]. 冶金分析, 2021, 41(2): 34-40.
- [8] 王树梅. 高压消解的安全保护措施探析[J]. 仪表技术, 2022(5): 56-58, 73.

作者简介:王智(1991-),男,云南昭通人,本科学历,实验测试工程师,主要从事矿物检测和分析工作。