

高频燃烧红外吸收法测定铜精矿中高含量硫

章超 郭亮 杨辉 陈贺海

宁波海关技术中心,浙江宁波,315200;

摘要: 以高纯硫酸钾为校准物质,采用高频燃烧红外吸收法测定铜精矿中的硫含量,系统地分析了助熔剂、硫检测池类型选择、氧气压力、分析时间等因素对实验结果的影响,确定了可操作的分析方案,该方法简单、快速,测定结果准确,具有较好的重复性和适用性。

关键词: 高频燃烧红外吸收法;铜精矿;高硫

DOI: 10.69979/3041-0673.26.02.054

铜精矿是铜矿石选矿产物,硫含量较原矿更高,通常是含量最高的元素之一。铜精矿的冶炼主要采用火法冶炼方式,硫化物在熔炼和吹炼过程中被氧化,会放出大量热量,是维持熔炼过程运行的主要热量来源。在熔炼阶段,铜、铁硫化物熔合形成冰铜,原料硫含量高有利于放热反应进行和冰铜品位控制。但硫也是大气主要污染物 SO_2 制造来源,随着环保政策日趋严格,现代化的铜冶炼厂设置烟气回收系统,并配套建设硫酸厂,通过接触法工艺将硫的主要产物 SO_2 转化为硫酸(重要的工业原料)。因此,铜精矿中的硫是一项非常重要的指标,对冶炼工艺、环境保护和经济效益都有着关键影响,如何准确测定铜精矿中的硫就显得尤为重要。铜精矿中硫含量普遍较高,一般为 10%~35%,而高硫铜矿或者经过特殊工艺处理的铜精矿硫含量可高达 40%。目前测定铜精矿中硫含量主要有硫酸钡重量法^[1]、燃烧滴定法^[1]、X 射线荧光光谱法^[2]、高频燃烧红外吸收法^[3]。

使用高频燃烧红外碳硫仪测定矿产品中硫含量,具有方法简单、快速、准确性好等优点,以往的碳硫仪受限于红外吸收池只限于低硫检测通道,只能用于测试铁矿、锰矿等非硫化矿,不能直接测试硫含量较高的铜精矿、铅锌矿等样品。钢研纳克 CS3500 型碳硫仪,配置高硫检测通道,可分析硫含量为 0.3%~30% 的矿产样品。

本文使用碳硫仪高硫检测池^[4],使用高纯硫酸钾进行基础校正,可快速分析铜精矿中高含量硫。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

CS3500 型碳硫仪(钢研纳克公司);LA84E 型梅特勒-托利多电子天平(精度为 0.0001g);氧气:纯度 >99.999%,压力:0.4Mpa;动力气:氮气,纯度 >99.999%,压力:0.3Mpa;硫池切换电压:0.01V;基线稳定时间:15s;冲洗时间:20s;分析时间:30s;卡博莱特 CWF 11/23 型马弗炉:最高工作温度 1600°C;宾德 FD115 型烘箱:最高工作温度 300°C。

1.2 主要试剂耗材及标准物质

高纯硫酸钾(麦克林试剂):含量 ≥99.99%,使用前在 105°C 干燥 2h;纯铁助熔剂(太钢有限公司钢铁研究所):粒度 <1.25mm, $\omega(S) < 0.0005\%$, $\omega(C) < 0.0005\%$;纯钨助熔剂(钢研纳克检测技术有限公司):粒度 0.4mm~0.8mm, $\omega(S) < 0.0005\%$, $\omega(C) < 0.0005\%$;高温陶瓷坩埚:1000°C 灼烧 4h,于干燥器中冷却备用;颗粒状无水高氯酸镁;颗粒状碱石棉。实验使用的铜精矿有证标准物质均为济南众标科技有限公司研制,具体信息如表 1 所示。

表 1 铜精矿标准样品

Table1 Certified reference material of copper concentrate

序号	国家编号	简称	标准值(%)
1	GSB04-2710-2011 (ZBK337)	ZBK337	25.05±0.40
2	GSB04-2710-2011 (ZBK338)	ZBK338	22.87±0.40
3	GSB04-2710-2011 (ZBK340A)	ZBK340A	9.53±0.15

1.3 校准曲线的绘制

在陶瓷坩埚中加入约 0.2g 纯铁助熔剂,加入硫酸钾粉末,再覆盖约 2.0g 纯钨助熔剂,选择高硫通道进行测定。选中测定数据,打开基础校正,输入硫酸钾硫含量: 18.3979%, 软件将计算硫绝对质量 (mg)。以硫绝对

质量 (mg) 为纵坐标,吸收峰面积为横坐标,绘制校准曲线 (过原点)。校准曲线包含 5 组不同质量硫酸钾校准点,质量范围: 0.02g~0.09g, 若按试样量为 $0.05g \pm 0.02g$ ^[5] 测算,可测定硫含量为 6%~55% 的铜精矿试样,可测试大部分铜精矿、冰铜试样中的硫含量,具体信息如表 2 所示。

表 2 校准曲线

Table2 Calibration curve for different quantities of K_2SO_4

序号	K_2SO_4 质量 (g)	吸收峰面积	校准曲线方程
1	0.0261	11.036	$y=44.855683*x, R=0.999763$, 线性化系数 19.900000
2	0.0392	15.962	
3	0.0441	18.602	
4	0.0617	25.245	
5	0.0895	36.440	

1.4 试样测定

试样粒度应小于 0.074mm, 在 105℃下干燥 2h, 打开仪器电源和电子天平开关, 开机预热 1h 后, 打开氧气和动力气, 并点击高频振荡管灯丝预热按钮, 约 5 分钟后可进行测试。称取 $0.05g \pm 0.02g$ 试样 (精确至 0.0001g), 放入至预先加有 0.2g 纯铁粉的陶瓷坩埚中, 混匀, 再覆盖约 2.0g 纯钨助熔剂, 选择高硫通道进行测试, 每个试样至少测试 2 次。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂选择

助熔剂是影响测试结果的一项重要因素,根据仪器操作手册指引,本实验选择铁+钨助熔剂^[6],叠放顺序依次为纯铁、样品、纯钨。纯铁助熔剂在高频感应加热条件下产生涡电流和焦耳热,有效提升样品的熔融效率,实验过程中发现,纯铁助熔剂加入量过大,坩埚壁上会粘附较多粉尘,为保护燃烧管,实验中将铁助熔剂使用量控制在刚好能铺满坩埚底即可,重量约 0.2g。纯钨助熔剂具有稳定燃烧的作用,燃烧过程中通过氧化放热提高温度,生成的氧化钨可促进 SO_2 和 CO_2 的释放。为确保样品熔融彻底,纯钨助熔剂添加量为 2.0g。

2.2 硫池检测通道选择

矿硫含量通常较高,通常情况下试样的释放信号会迅速达到硫检测池初始设置的切换电压 (9.99V),仪器将自动读取高池通道的数据,因此将硫的切换电压降至 0.01V,关闭低池通道,试样结果均使用高池通道检

测。只需将高池通道校正好即可准确测定铜精矿试样中硫含量。

2.3 称样量选择

碳硫仪检测最佳信号范围为峰值电压位于 4V~6V 区间,测试硫含量水平在 20%~30% 的不同铜精矿试样,当称样量达 0.05g 时,峰值电压位于 4V~5V 区间。增加试样量,信号进一步增强,但粉尘量也会增多,过多的粉尘会干扰测定结果,在低含量样品时尤为明显。综合考量下,试样量选择 $0.5g \pm 0.02g$ 。

2.4 分析时间

观察试样的释放曲线,在 18s~20s 出现峰值信号,在 30s 时信号基本释放完毕,因此选择分析时间为 30s,因此选择分析时间为 30s。实测结果也验证这一推断,同一试样,分析时间为 30s 较 20s 略高,再延长至 35s、40s 甚至更长时间,结果基本无变化。

2.5 氧气压力

碳硫仪测试原理为试样中的碳、硫元素,在高温下与氧气反应生成 CO_2 、 SO_2 析出,进入检测池后通过红外吸收法测定燃烧气体中的 CO_2 、 SO_2 浓度,进一步求得试样中碳、硫含量。氧气有助于反应正向进行,有助于使用充分燃烧。实验发现,其他条件不变,逐步增加氧气进口压力,信号值越强,测试结果越高。受限于仪器保护气针阀工作压力须小于 0.5Mpa,氧气压力控制在 0.2Mpa~0.4Mpa,因此设置氧气进口压力为 0.4Mpa。

2.6 检出限

采用高硫通道分析,与低硫通道相比,灵敏度会有所下降,试测若干空白样品,均未在高硫检测池检出硫信号,因此需通过测定低硫含量的样品,如低硫含量的

氧化铜矿,来计算检出限。选用硫含量为0.072%的氧化铜矿样品,称样量为0.05g±0.02g,测试11次,标准偏差SD为0.012%,以近似3倍标准偏差计算检出限,计算出检出限约为0.04%,具体数据如表3所示。

表3 检出限计算表

Table3 Calculation table for LOD

样品	11次测定结果 ω (%)	11次测定结果标准偏差 SD (%)	检出限 (%)
氧化铜矿	0.078、0.056、0.047、0.048、0.044、0.057、0.062、0.058、0.047、0.072、0.076	0.012	0.04

2.7 准确度和精密度

按以上测试条件对ZBK337、ZBK338、ZBK340A分别测定2次,取平均值,其测定结果均与标准值相符。准确度结果如表4所示。

表4 准确度结果

Table4 Results of accuracy

序号	简称	标准值 (%)	2次测定结果平均值 ω (%)
1	ZBK337	25.05±0.40	25.04
2	ZBK338	22.87±0.40	22.90
3	ZBK340A	9.53±0.15	9.52

对ZBK338、ZBK340A再分别测定6次,共测定8次,精密度结果见如5所示。试验结果表明,方法精密度满足测试需要。

表5 精密度结果

Table4 Results of precision

序号	简称	8次测定结果 ω (%)	RSD (%)
1	ZBK338	9.64、9.41、9.60、9.38、9.59、9.72、9.68、9.60	1.27
2	ZBK340A	22.78、23.02、23.20、23.29、22.90、23.08、23.28、23.12	0.78

3 结语

实验结果表明,使用CS3500型碳硫仪,以不同质

量的高纯硫酸钾建立校准曲线,可快速测定铜精矿中的高含量硫,该方法操作简便,具有良好的精密度和准确度。

参考文献

- [1] GB/T 3884.3-2012 铜精矿化学分析方法 第3部分:硫量的测定 重量法和燃烧-滴定法 [s].
- [2] GB/T 3884.21-2018 铜精矿化学分析方法 第21部分:铜精矿化学分析方法 第21部分:铜、硫、铅、锌、铁、铝、钙、镁、锰量的测定 波长色散X射线荧光光谱法 [s].
- [3] SN/T 4363-2015 铜精矿中硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法 [s].
- [4] 于汀汀,王玮,许俊玉等.红外碳硫仪测定矿石中高含量硫[J].分析实验室,2016,35(6):695-699.
- [5] 王小松,陈曦,王小强等.高频燃烧-红外吸收光谱法测定钼矿石和镍矿石中的高含量硫[J].岩矿测试,2013,32(4):581-585.
- [6] 赵淑云,王成,葛钰玮等.高频燃烧-红外吸收仪快速测定铜烧结物料中的高含量硫[J].岩矿测试,2011,30(3):353-356.