

影响铅冰铜中铜品位测定因素研究

姜求韬^{1,2}

(1. 北矿检测技术有限公司,北京 102628;2. 北京矿冶科技集团有限公司,北京 102628)

摘要 针对铅冰铜中计价元素 Cu 品质容易发生变化,进而影响货物价值判定,通过比对实验,找出了关键影响因素,提出了真空保存样品的办法,为贸易摩擦从技术上指明了操作方式。

关键词 铅冰铜; 真空包装; 碘量法

中图分类号:O65 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2020)04-0009-04

Study on the Factors Affecting the Determination of Copper in Lead Matte Copper

JIANG Qiutao^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China; 2. BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China)

Abstract The quality of Cu in the lead matte is easy to change, which affects the value judgment of the goods. Through the comparison experiment, the key influencing factors were found, and a method of preserving samples in vacuum was proposed, which points out the solution for the trade friction from the technical way.

Keywords lead-matte; vacuum packing; iodine quantity method

前言

铅冰铜是铅冶炼过程中,加硫除铜过程时产生的浮渣,是一种价值高的冶炼副产品,成分主要有 PbS、CuS、Cu₂S、FeS、ZnS 等硫化物熔体,含有大量的 Fe、Pb、Cu 及 Au、Ag 等贵金属^[1-3]。密度在 4.4~4.7 g/cm³。铅冰铜作为主要铜冶炼的原料,由于目前的冰铜价格高,有的含铜在 20% 以上,Au 含量大于 2 g/t,有部分 Ag 含量在 2 000 g/t 以上。受回收工艺影响,部分冶炼厂需要外卖该副产物^[4]。但在实际操作交易过程中,其中铜金银含量品质波动较大,其中 Cu 的差异能达到 5% 以上,品质波动尤其明显,影响货物价值的真实判定,在多宗货物鉴定案件中,发现同一样品密封后,随时间增长,品质

发生变化,为了解其变化原因,用刚刚生产出的冰铜样品,经过长时间的对比研究,发现了其中的变化规律,找到了影响因素,提出了样品稳定性是关键因素,指出取样制样分析三个过程需要特殊控制,不能用常压密封方式保存样品,需要真空保存,才能获得满意的分析结果,来表征货物的真实品质。

1 实验部分

1.1 取制样

布点取某冶炼厂刚刚生产的铅冰铜样品 4 kg,混匀后,缩分至 2 kg,用振动磨样机研磨至 0.1 mm,手工三次以上转堆法混匀后,分成 40 份,每份约 40 g,用铝箔包装。

收稿日期:2019-06-24 修回日期:2020-01-05

作者简介:姜求韬,男,高级工程师,主要从事冶金分析、矿石中无机元素分析、标准化研究。E-mail:13681430878@qq.com

本文引用格式:姜求韬. 影响铅冰铜中铜品位测定因素研究[J]. 中国无机分析化学,2020,10(4):9-12.

JIANG Qiutao. Study on the Factors Affecting the Determination of Copper in Lead Matte Copper[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 9-12.

1.2 实验方法

在 40 份样品中随机抽取 20 份样品, 编成 lot1-lot20 序列, 剩下的样品编成 lot21-lot40 样品序列。

Lot1-lot20 序列中每个样品按照铜测定方法进行 2 次平行测定, 检验样品均匀性特性, 结果见表 1。

完成铜测定后 lot1-lot10 样品不封口, 自然放置于样品存储间, lot11-lot40 抽真空保存于相同地方。

第 14 d 后, 对 lot1-lot20 样品拆封进行相同操作测定。Lot21-40 保持真空原状保存。

第 28 d 后测定 lot1-lot30 号样品, lot31-lot40 保持真空原状。

第 42 d 后测定全部 40 个样品, 结果见表 2。

1.3 测定方法

称取 0.20 g(精确至 0.000 1 g)样品至于 400 mL 缩口烧杯中, 加少许水润湿, 加入 10 mL 浓盐酸, 低温加热 5 min 后, 加入 10 mL 硝硫酸混合酸(7 : 3),

摇匀, 先低温加热 5 min 后, 升温加热蒸发至硫酸烟冒尽, 冷却。

加入 0.5 g 尿素, 用 25 mL 水吹洗杯壁, 加热溶解盐类, 冷却, 滴加氨水至氢氧化铁沉淀完全, 用氟化氢铵饱和溶液调至沉淀消失并过量 1 mL, 加入 2 g 碘化钾, 摆匀后立即用硫代硫酸钠标准溶液(0.05 mol/L)滴定至浅黄色, 加入 2 mL 淀粉溶液(5 g/L), 滴定至浅蓝色, 加入 5 mL 硫氰酸钾溶液(100 g/L), 振摇至蓝色加深, 在滴定至蓝色消失即为终点, 根据消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积计算铜含量^[5]。

2 结果与讨论

2.1 样品均匀性检验

为确保实验比对效果, 所用样品采用《CNAS-GL03-2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》进行一致性检验, 选取 20 份样品, 每份样品同时测定两次, 采用单因子方差分析法对检验中的结果进行统计处理, 数据见表 1。

表 1 样品均匀性检验
Table 1 The sample uniformity test

样品	Cu 测定值 x_{ij} / %	样品平均值 \bar{x}_i / %	样品内平方和 $\sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	总体平均值 \bar{x} / %	样品间平方和 $n_i(\bar{x}_i - \bar{x})^2$
lot1	43.13	43.09	43.11	0.000 8	0.000 5
lot2	43.17	43.17	43.17	0	0.004 0
lot3	43.12	43.10	43.11	0.000 2	0.000 5
lot4	43.11	43.09	43.10	0.000 2	0.001 3
lot5	43.15	43.09	43.12	0.001 8	0.000 1
lot6	43.15	43.13	43.14	0.000 2	0.000 4
lot7	43.14	43.16	43.15	0.000 2	0.001 2
lot8	43.13	43.12	43.13	0	0
lot9	43.17	43.10	43.14	0.002 5	0.000 2
lot10	43.15	43.09	43.12	0.001 8	0.000 1
lot11	43.12	43.14	43.13	0.000 2	0
lot12	43.11	43.09	43.10	0.000 2	0.001 3
lot13	43.11	43.16	43.14	0.001 2	0.000 2
lot14	43.16	43.11	43.14	0.001 2	0.000 2
lot15	43.11	43.16	43.14	0.001 2	0.000 2
lot16	43.12	43.13	43.13	0	0
lot17	43.13	43.09	43.11	0.000 8	0.000 5
lot18	43.11	43.12	43.12	0.000 1	0.000 2
lot19	43.15	43.12	43.14	0.000 4	0.000 2
lot20	43.15	43.07	43.11	0.003 2	0.000 5

$m=20$ 水平, 每个水平做 $n=2$ 次, 共 40 个数据, $N=40$ 。自由度 $f_1 = m-1 = 19$, $f_2 = N-m = 40-20=20$

$$\text{样品间平方和 } SS_1 = \sum_{i=1}^m n_i(\bar{x}_i - \bar{x})^2 = 0.016 4,$$

均方 $MS_1 = \frac{SS_1}{f_1} = 0.000 82$, 样品内平方和 $SS_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 = 0.011 4$, 均方 $MS_2 = \frac{SS_2}{f_2} = 0.000 599$, 统计量: $F = \frac{MS_1}{MS_2} = 0.73$

在显著性水平 $\alpha = 0.05$ 下,临界值 $F_{0.05}(19, 20) = 2.14$,本实验 $F < F_{0.05}(19, 20)$,所以整批样品铜的检测结果不存在显著性差异,样品是均匀的,可以做样品平行实验。

2.2 对比实验结果

对系列样品用相同方法进行平行测定,测定结果见表 2。

表 2 试验结果

Table 2 The test results /%

样品号	初始结果	14 d 后结果	28 d 后结果	42 d 后结果
lot1	43.11	42.85	42.10	41.88
lot2	43.17	42.92	42.08	41.78
lot3	43.11	42.74	41.96	41.90
lot4	43.10	42.83	42.03	41.94
lot5	43.12	42.90	42.18	41.96
lot6	43.14	42.94	41.85	41.80
lot7	43.15	43.01	42.24	41.99
lot8	43.13	42.87	42.09	42.02
lot9	43.14	42.84	42.35	42.10
lot10	43.12	42.87	42.38	42.15
lot11	43.13	43.04	42.78	42.65
lot12	43.10	43.07	42.88	42.78
lot13	43.14	43.09	42.79	42.56
lot14	43.14	43.12	43.00	42.85
lot15	43.14	43.12	42.89	42.88
lot16	43.13	43.09	43.00	42.78
lot17	43.11	43.02	42.75	42.74
lot18	43.12	43.06	42.74	42.65
lot19	43.14	43.12	42.88	42.76
lot20	43.11	43.11	43.04	42.89
lot21			43.09	42.98
lot22			43.12	42.14
lot23			43.12	42.16
lot24			43.08	42.88
lot25			43.09	42.85
lot26			43.14	42.78
lot27			43.06	42.69
lot28			43.10	42.84
lot29			43.11	42.78
lot30			43.14	42.88
lot31				43.08
lot32				43.10
lot33				43.09
lot34				43.08
lot35				43.08
lot36				43.12
lot37				43.14
lot38				43.19
lot39				43.10
lot40				43.12

2.3 每组均值统计分析

将 lot1-lot40 每 10 个样品自然分为一组,将 4 组保存方式不一样的进行统计分析,结果见表 3。

表 3 统计分析

Table 3 Statistical analysis /%

组别	初始均值	14 d 后均值	28 d 后均值	42 d 后均值
第一组	43.13	42.88	42.13	41.95
第二组	43.12	43.08	42.88	42.75
第三组			43.11	42.70
第四组				43.11

根据表 3 分析,样品在真空包装中保存,经过 42 d 后,4 组样品的分析结果极差在 0.05%,分析结果在允许的误差范围内(YS/T 990.1—2014, $r = 0.21\%$),而打开的样品在空气中放置保存,就与初始值发生了较大的差异,最大的极差到达 1.18%,超出方法误差范围(0.21%),说明样品已经发生了变化,从第 14 d 到第 42 d,数据均值在下降,后期下降幅度较小,样品变化幅度降低,这与实际交易过程中冰铜货物堆放几个月后采集样品,品质稳定一致相符,属于容易发生变化的样品,保存于真空状态的样品,分析结果与初始测定值没有显著性差异,极差为 0.05%,说明样品没有发生显著性变化。

2.4 样品中易氧化硫元素的变化规律

跟踪了易氧化的硫元素,对前 10 个样品采用燃烧中和法测定样品中总硫和 850 °C 有效硫,结果见表 4。

表 4 数据表明,总硫和有效硫元素含量有所不同程度降低,总硫在从开始的 22.28% 降低到 21.69%,有效硫从 21.79% 降低到 21.06%。二者的降低比率均在 1.03 倍,说明样品氧化程度一致,有效硫与总硫的比值从开始的 0.9780 到 42 d 后下降到 0.9708,说明样品中硫化物硫发生了氧化。在真空状态下保存的样品 lot31-lot40,总硫平均值为 22.22%,有效硫平均值为 22.14%,变化较小,说明该样品不易常压密封保存。

表4 硫测定结果

Table 4 The test results of sulfur

样品号	初始结果/%		14 d 后结果/%		28 d 后结果/%		42 d 后结果/%	
	全硫	有效硫	全硫	有效硫	全硫	有效硫	全硫	有效硫
lot1	22.27	21.77	22.14	21.47	21.76	21.28	21.65	21.00
lot2	22.30	21.80	22.18	21.54	21.75	21.29	21.60	21.04
lot3	22.27	21.77	22.09	21.48	21.69	21.20	21.66	20.95
lot4	22.27	21.77	22.13	21.50	21.73	21.30	21.68	21.03
lot5	22.28	21.78	22.17	21.62	21.80	21.33	21.69	21.01
lot6	22.29	21.79	22.19	21.49	21.74	21.20	21.61	21.45
lot7	22.29	21.89	22.22	21.48	21.83	21.10	21.71	20.89
lot8	22.28	21.78	22.15	21.56	21.76	21.32	21.72	21.12
lot9	22.29	21.79	22.14	21.46	21.89	21.22	21.76	21.04
lot10	22.28	21.78	22.15	21.60	21.90	21.37	21.79	21.02
Lot1-lot10 平均值	22.28	21.79	22.16	21.52	21.79	21.26	21.69	21.06
lot31						22.21	22.13	
lot32						22.24	22.16	
lot33						22.21	22.13	
lot34						22.21	22.13	
lot35						22.22	22.14	
lot36						22.23	22.15	
lot37						22.23	22.15	
lot38						22.22	22.14	
lot39						22.23	22.15	
lot40						22.22	22.14	
Lot31-lot40 平均值						22.22	22.14	

3 结论

通过实验比对,充分说明刚生产的铅冰铜产品,处于不稳定状态,通过研究铅冰铜的物质组成,由于有硫化亚铁等易氧化物质的存在,在后期保存过程中,接触空气发生氧化,冰铜样品由于研磨至10.1 mm,粒度小,表面积加大,样品较产品更易氧化,该类型的样品不易在常压状态密封保存,需通过制样后将样品真空包装保存,一定程度上抑制了氧化的进行,打开包装后,迅速称样测定,可以最大程度地还原取样时铅冰铜的品质特性,该方法在实际操作中简单、方便,已经广泛应用于铅冰铜取制样化验生产过程中,取得良好的社会实践指导意义。

参考文献

- [1] 沈承胜. 祥光铜业冰铜磨产量提升的实践[J]. 有色金属(冶炼部分),2011(2):34-37.
SHEN Chengsheng. Practice of increasing matte milling capacity in Xiangguang Copper Smelter[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2011(2):34-37.

- [2] 吕茜茜. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定冰铜中砷和汞[J]. 中国无机分析化学,2019,9(4):24-26.
LYU Qianqian. Determination of arsenic and mercury content in copper matte by microwave digestion-ICP-AES[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(4):24-26.
- [3] 彭淑源. 从高铅冰铜中提取铜[J]. 云南冶金,1978,7(3):58.
PENG Shuyuan. Extraction of copper from high lead matte[J]. Yunnan Metallurgy,1978,7(3):58.
- [4] 黄永敬. 铅冰铜反射炉富集熔炼[J]. 有色金属(冶炼部分),1965(1):50.
HUANG Yongjing. Enrichment and melting of lead matte reflex furnace [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),1965(1):50.
- [5] 孔凡丽,袁梦梅,杨欣,等. 碘量法测定铜冶炼烟尘中铜[J]. 中国无机分析化学,2019,9(5):56-62.
KONG Fanli, YUAN Mengmei, YANG Xin, et al. Determination of copper in Cu smelting dust by iodine method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(5):56-62.