

铜精矿属性鉴别过程中的思考 —以某进口铜精矿为例

付强 于力 汤集刚 王辉 贾木欣 王清 温利刚

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要 随着我国铜精矿进口量的日益增加及物料性质趋于复杂,有必要采用科学高效的方法对矿产品开展属性鉴别,来规避矿产品进口贸易中潜在的风险。对某疑似“掺杂明铜”的进口铜精矿开展物性鉴定,采用矿物自动分析仪(BPMA)、光学显微镜、X射线衍射仪等综合手段查明了产品中的物质组成和结构特征,并从矿床成因、冶金机理、选矿工艺等多角度对该铜精矿的产出来源和生产工艺进行了深入研究和探讨,论证产品中未掺杂有冶金组分,最终确定其为天然铜精矿。从而协助了海关部门对该货源顺利通关,也保障了贸易双方的权益,实现境外战略资源的有效利用。

关键词 铜精矿;属性鉴别;矿床成因;冶金机理;选矿工艺;BPMA

中图分类号:O657.34 TH742

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)06-0096-07

Thinking of Characteristic Identification of Copper Concentrate: A Case Study of an Imported Copper Concentrate

FU Qiang, YU Li, TANG Jigang, WANG Hui, JIA Muxin, WANG Qing, WEN Ligang

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract With the increasing import volume of copper concentrate and the complexity of material properties, it is necessary to use scientific and efficient methods to carry out attribute identification of mineral products to avoid potential risks in the import trade. The physical property discrimination of an imported copper concentrate suspected of ‘doped metallic copper’ was studied. The material composition and structural characteristics in the product were identified by comprehensive means such as mineral automatic analysis system (BPMA), optical microscope and XRD. The origin and production process of the copper concentrate were discussed from the aspects of ore genesis, metallurgical mechanism and beneficiation process. It was demonstrated that the product was natural copper concentrate without doping metallurgical components. The results of this study assisted customs to pass the goods smoothly, ensured the rights and interests of trade parties, and realized the effective utilization of overseas strategic resources.

Keywords copper concentrate; attribute identification; ore genesis; metallurgical mechanism; beneficiation process; BPMA

收稿日期:2021-08-09 修回日期:2021-09-29

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAB19B01);国家自然科学基金项目(51734005)

作者简介:付强,男,高级工程师,主要从事工艺矿物学研究及矿产资源可利用性评价工作。E-mail:fuqiang192020@163.com

引用格式:付强,于力,汤集刚,等.铜精矿属性鉴别过程中的思考—以某进口铜精矿为例[J].中国无机分析化学,2021,11(6):96-102.

FU Qiang, YU Li, TANG Jigang, et al. Thinking of Characteristic Identification of Copper Concentrate: A Case Study of an Imported Copper Concentrate: A Case Study of an Imported Copper Concentrate[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6): 96-102.

前言

中国是矿业开发大国,也是矿产品消费大国,随着国内经济快速持续发展,对矿产资源的需求越来越大,但是由于我国自身资源禀赋较差,加之近年来国内矿业政策的收紧,如地勘资金投入的持续减少,环保准入门槛的抬高,我国把矿业开发的重心逐渐转向境外,对外依存度越来越高,矿产品的进口量也呈逐年增长趋势^[1]。其中,铜在金属材料消费中仅次于钢铁和铝,成为国计民生和国防工程乃至高新技术领域中不可缺少的基础材料和战略物资,在电气、电子、机械制造、建筑、国防等领域都具有广泛的用途,但我国铜资源先天贫乏,每年都需要通过进口大量铜精矿来弥补国内资源的不足,近年来对外依存度高达70%以上^[2],2020年中国铜矿砂及其精矿进口数量为2 178.7万t。

随着铜精矿进口量的大幅增长,有一些不法供应商采用瞒报、虚报的方式,将一些含铜固废直接以“铜矿砂”或者“铜精矿”的名义或者掺杂到天然铜矿石、铜精矿的方式进口至国内^[3]。这些含铜固废种类繁多,常见的有铜冶炼渣、铜烟灰、酸泥、含铜电镀污泥、铜屑及铜废料等,其物性非常复杂,由于是二次资源,其利用难度往往较天然铜精矿要高很多^[4],而且伴生有多种有害物质,一旦非法入关,被当成正常铜精矿进入到冶炼工序,将会严重影响生产,同时带来不可预测的环境风险^[5]。此外,伴随着近年来混矿业务的发展^[6],有一些供应商为实现利益最大化,会将不同产地、不同工艺的铜精矿按一定的比例配成达到预期品位的混合铜精矿,也使得铜精矿产品呈现多样化特点。面对进口量日益增加以及属性趋于复杂的铜精矿,采购商和海关部门在进行属性判别时变得更为谨慎。而要进行精准的属性鉴别,除了要确定铜精矿中的物质组成外,还要追溯产品形成的原始物料是什么、生产工艺是什么、生产目的是什么,搞清楚这些来龙去脉,方能实现对矿产品属性的精确把控。本次以某进口铜精矿为例,从工艺矿物学的角度对其开展属性鉴别和探讨分析。

1 样品制备及分析方法

1.1 样品外观特征

本次研究对象为中亚某进口铜精矿。样品为粉末状,整体呈灰黑色,内部有少许结块的颗粒;同时可见样品中零星分布有粗粒的亮黄色“明铜”,也是本次委托方和海关部门关注的焦点,即是否为铜精

矿中掺杂的冶炼产物,将关系到该批货物能否顺利通关。

1.2 试样制备

首先对来样进行烘干,然后对结块的颗粒进行碾压分散,再进行混匀缩分,取一部分用环氧树脂嵌埋制备砂光片,经过磨抛露出平整光滑的截面,用于开展光学显微镜鉴定、BPMA测试以获取样品中的物质组成及结构信息;另取部分样品进行研磨、混匀、缩分等过程制备成有代表性的综合样,用于X射线荧光光谱分析及X射线衍射分析。

1.3 实验方法

1.3.1 BPMA矿物自动测试

BPMA矿物自动测试在矿冶科技集团有限公司(BGRIMM)矿冶过程自动控制技术国家重点实验室完成。BPMA由TESCAN VEGA 3扫描电子显微镜、Bruker QUANTAX 200双探头能谱仪和工艺矿物学自动分析软件(BPMA V2.0)组成^[7]。在开展测试前,首先设置电镜的测量参数:高真空分辨率模式,背散射电子探头,加速电压20 kV,束流强度16,工作距离15 mm。BPMA采用全颗粒测量模式,设置单个能谱采集时间为80 ms,在放大倍率300X下对样品开展自动测试获取样品中的物质组成信息。

1.3.2 X射线衍射分析

试样研磨成75 μm 以下的粉末,填入制样框中,用载玻片压平,放入日本Rigakud公司Ultima IV X射线衍射仪的样品室中,采集样品的X射线粉晶衍射图。测试条件:X射线对阴极为Cu靶,工作电压40 kV,工作电流40 mA,扫描速度 $15^\circ/\text{min}$,发散狭缝 1° ,防散射狭缝 2° ,扫描角度范围为 $5^\circ\sim 70^\circ$ 。

1.3.3 光学显微镜鉴定

将磨抛好的环氧树脂片放置在德国Leica DM2700 M型金相显微镜下,调节适中的光源亮度,通过手动控制载物台,在反射光下对各视域中常见金属矿物种类及结构特征进行识别,对于未知矿物进行圈定,以备后续在扫描电镜下进一步鉴定。

1.3.4 X射线荧光光谱分析

称取11.00 g样品(75 μm),用低压聚乙烯镶边衬底,用粉末压样机在32 MPa压力下保压30 s,压制外径为40 mm,直径为32 mm的圆片,置于干燥器中,备用Axios4.0型X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)分析其化学成分。实验条件为:功率4 kW,工作电压60 kV,工作电流120 mA,铑靶X光管。

2 实验结果

2.1 样品的化学成分

为对精矿化学组成有更全面的了解,进行了 X 射线荧光光谱分析,结果见表 1。

2.2 样品的物质组成

产品中的铜矿物主要为黄铜矿、辉铜矿-蓝辉铜矿、斑铜矿,以及黝铜矿等硫化铜矿物,另有少量的

自然铜、赤铜矿,未见硫酸铜和孔雀石-硅孔雀石等表生盐类矿物;其它金属矿物主要为黄铁矿;脉石矿物主要有钠长石、钾长石、绿泥石、石英、方解石等;见有少量磁铁矿及其氧化产物赤铁矿。产品中未发现任何炉渣中常出现的铁酸盐及铁橄榄石或水淬炉渣等冶炼组分和具有熔炼产品结构构造特征的颗粒。样品的 X 射线衍射结果见图 1,矿物组成及含量见表 2,矿物分布情况见图 2。

表 1 矿样的 X 射线荧光光谱分析结果

Table 1 X-ray fluorescence analysis results of the samples

组分	Cu	Fe	Zn	Ti	Mn	Pb	Co	S	As	Sb
含量/%	29.06	18.39	0.24	0.13	0.04	0.02	0.06	25.71	0.72	0.17
组分	Sr	Cl	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	
含量/%	0.01	0.18	1.22	1.48	4.25	12.44	0.10	0.45	1.23	

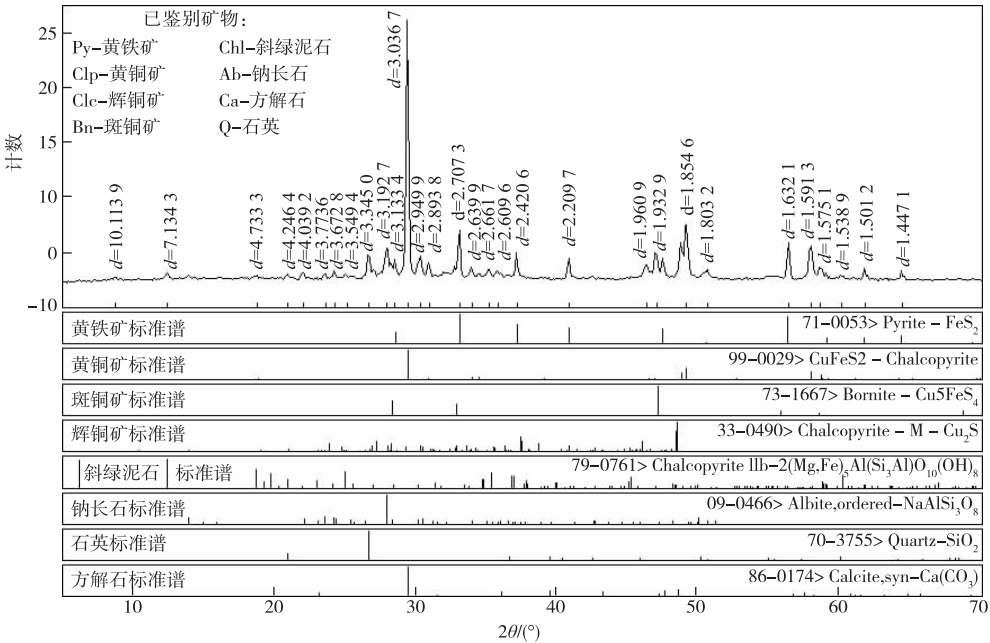


图 1 矿样的 X 射线衍射图

Figure 1 X-ray diffraction pattern of ore samples.

表 2 样品的矿物组成及相对含量

Table 2 Major mineral composition of the samples

矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%
黄铜矿	32.30	阳起石	1.97
斑铜矿	11.22	白云母	1.85
辉铜矿	4.81	铁绿泥石	1.14
黝铜矿	3.50	黑云母	0.69
自然铜	1.91	透辉石	0.60
赤铜矿	1.06	绿帘石	0.49
黄铁矿	17.87	磷灰石	0.12
闪锌矿	0.06	金红石	0.12
磁铁矿	0.67	楣石	0.09
钠长石	7.37	滑石	0.06
正长石	4.98	高岭石	0.04
石英	3.65	其它	0.41
方解石	3.04	合计	100.0

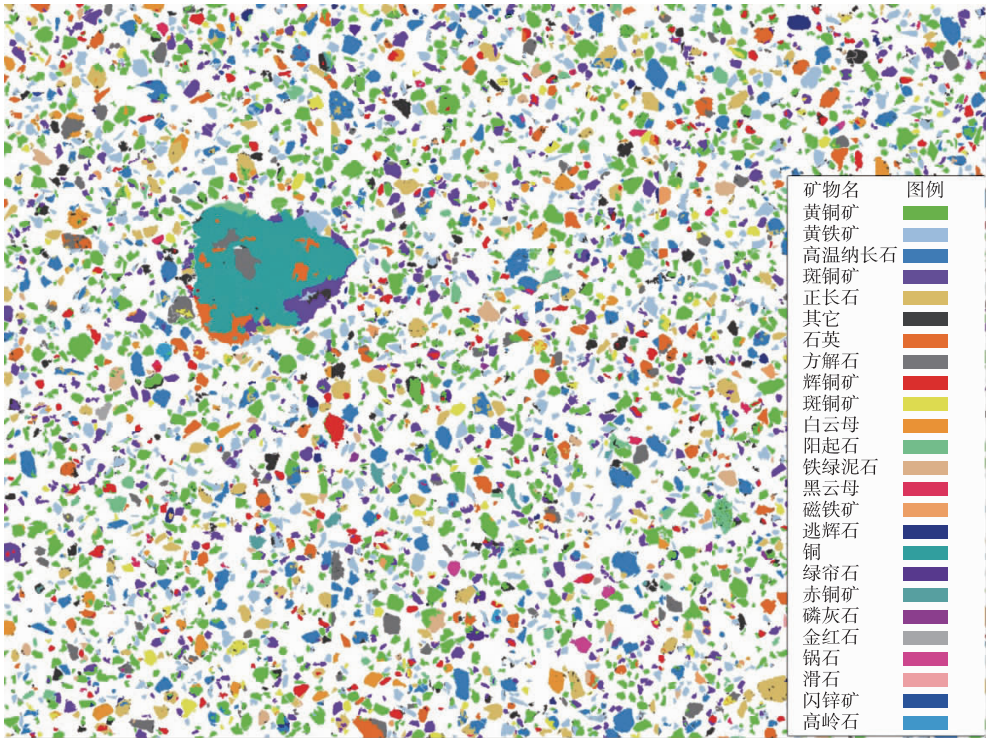


图 2 矿样中的矿物分布图,可见粗粒“金属铜”分布其中
Figure 2 Coarse metal copper can be seen in ore samples.

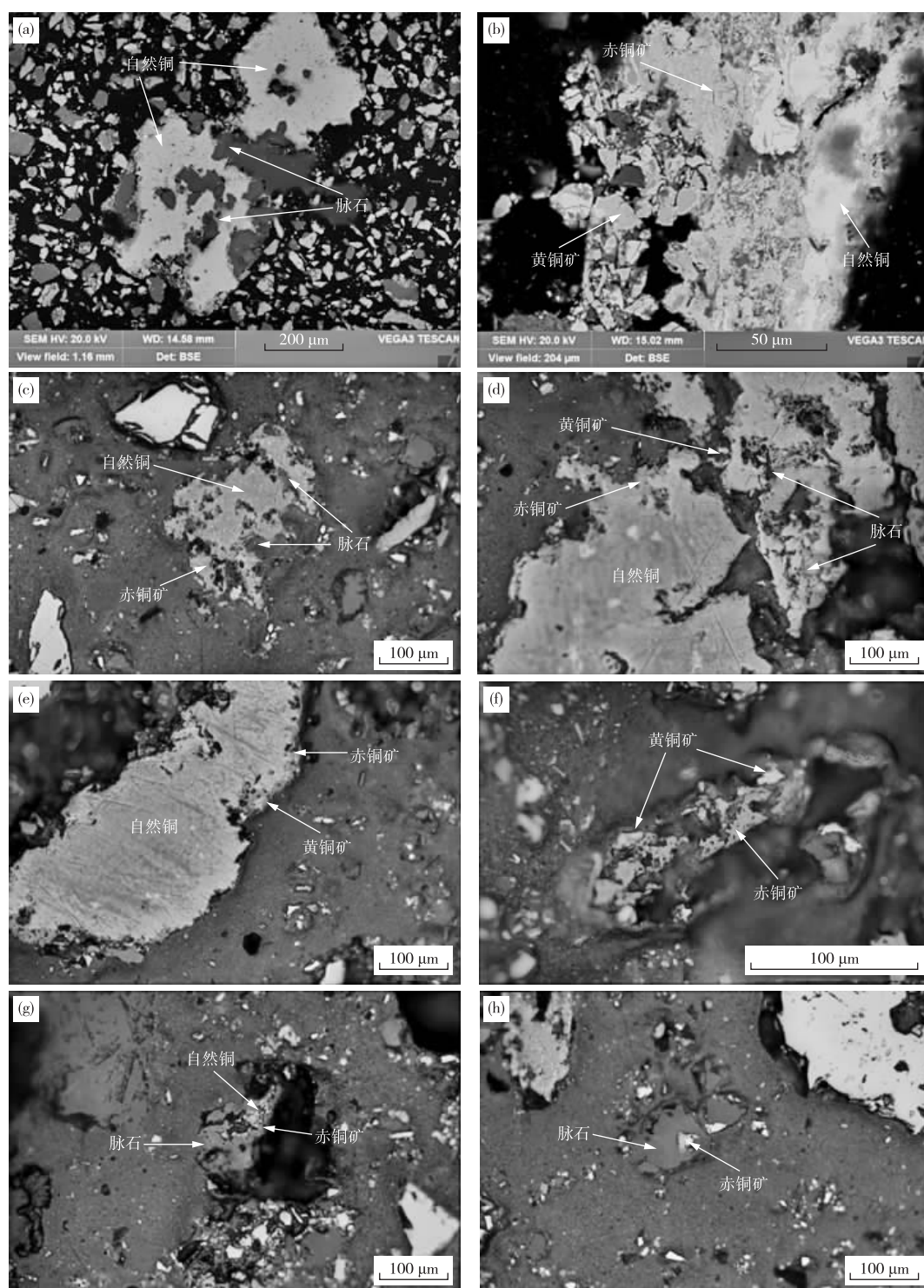
2.3 矿物的产出特征

产品中的硫化铜矿物绝大部分为单体,少量与粗粒脉石连生,且粒度普遍较细,主要分布于 0.050 mm 以下。而“金属铜”的粒度明显较粗,大部分分布于 0.1 mm 以上,与细粒硫化铜矿物粒度形成鲜明对比,个别粗粒者能达到 1 mm 以上;“金属铜”常呈不规则状产出,其裂隙及边缘常被氧化铜交代,有时可见“金属铜”与石英等脉石矿物连生。氧化铜含量较少,除了常交代“金属铜”外,也见少量沿硫化铜矿物边缘产出,有时可见其与脉石连生或包裹于脉石中。该产品中还发现少量的金颗粒,主要为自然金及银金矿,常呈细粒状或呈单体,或与脉石连生产物。产品中主要矿物的产出特征见图 3。

3 样品属性判断

天然矿石与冶炼产物的形成具有一定相似性,二者都是高温熔体在冷却过程中结晶分异形成。不同的是天然矿物是在漫长的地质作用过程中形成,

由熔浆或者流体从地幔或者地壳深处沿构造经过长距离的运移,与各类围岩发生复杂的混染、交代作用,最终在地壳浅部侵位成岩成矿,所以岩(矿)石中的矿物常常具有结晶程度较好、种类较多的特点。而冶炼产物常常是在相对封闭的条件下形成,且物料及熔剂组分比较稳定,经过熔炼后快速结晶形成,所以生成的产物一般组分比较简单,分异效果不及天然矿石,且结晶程度往往较差。这种形成条件的异同也决定了矿石与冶炼产物既有一定的相似性,也存在一定的差异,区别天然矿石与冶炼产物的关键在于寻找二者的差异,然后确定属性。但是矿产品是天然矿石经过破碎、细磨以及分选得到的产物,原始结构特征被破坏,增加了鉴别的难度,但无论如何,由于其天然属性没有改变,总是和冶炼产物存在一定的差异,只要在鉴别时谨慎认真,抓住微观细节,不放过任何“蛛丝马迹”,同时密切结合地质成因、选冶工艺等知识,就可以对矿产品进行准确鉴定。



(a) 自然铜与脉石共生；(b) 赤铜矿浸蚀交代自然铜和黄铜矿；(c) 自然铜被赤铜矿沿边缘及孔隙交代；
(d) 自然铜被赤铜矿沿边缘及孔隙浸蚀；(e) 赤铜矿沿自然铜及黄铜矿边缘交代；(f) 黄铜矿被赤铜矿交代呈残余结构；
(g) 自然铜被赤铜矿交代，且一并包裹于脉石中；(h) 赤铜矿包裹于脉石中

图 3 矿样中金属铜与氧化铜的产出特征

Figure 3 Output characteristics of copper and copper oxide in ore samples.

3.1 物料来源分析

产品中的矿物种类较多，但都是硫化铜矿床及其次生富集带中常见的矿物组合和常见的结构构造特征。根据产品中脉石矿物主要为石英、斜长石和

钾长石，还可以推断原矿石为斑岩型铜矿，该类矿石是我国储量最大的一类矿石，其中著名的有江西德兴斑岩铜矿、西藏玉龙斑岩铜矿^[8]。斑岩铜矿上部原生矿石遭受氧化-淋滤富集便形成“次生富集带铜

矿”,它是由铜矿石经风化形成可溶铜随酸性表层水往下渗透到下部,与其它硫化物发生反应得以富集形成斑铜矿、次生辉铜矿、蓝辉铜矿及自然铜、赤铜矿等^[9]。所以,“金属铜”是可以在天然条件下形成的,矿物学上称之为“自然铜”。

产品中未见到任何铜熔炼产物所具有的特征,如炉渣相组成及结构构造特征、水淬渣的组成与结构构造特征等。铜冶炼渣主要由铁酸盐(磁铁矿)、铁橄榄石和钙铁硅酸盐相组成,由于渣流分离不彻底,冶炼渣中总是夹带有“硫”粒或金属铜粒,且发育明显的炉渣相结构,如锥晶结构、出溶结构等(图4),上述这些特征在产品中均未出现,说明产品中未掺杂铜冶炼组分。

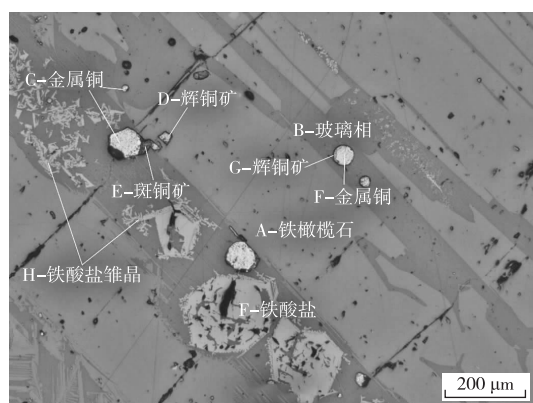


图4 铜精矿闪速熔炼炉渣反光镜下照片,显示硅酸盐渣相(铁橄榄石)中金属铜珠粒和铁酸盐,金属铜外围有少量的辉铜矿(高冰铜)

Figure 4 Output characteristics of metallic copper beads in flash smelting slag.

对于产品中见到的“明铜”,其粒度有时能达到0.5 mm以上,明显较产品中的其它矿物颗粒要粗,主要呈粒状、不规则状产出,少量呈长条状产出,这些“金属铜”颗粒绝大部分被氧化铜沿边缘及裂隙交代呈残余结构,且有部分与脉石矿物连生,尤其是在一些颗粒中,可同时见到“金属铜”与氧化铜、黄铜矿及其它天然脉石矿物的组合类型,其结构特征完全符合天然矿物的产出特征,进而确定其为天然矿物自然铜,不可能是冶炼炉渣中选出的金属铜,因为冶炼过程中产出的金属铜是经过高温熔炼后的产物,其内不可能混杂有天然矿物。

也不可能是废铜,因为铜金属的二次料或具有由金属铁置换产出的海绵状特征^[10],或作为铜合金切削的片状特征,且化学组成中应该含有合金成分(Zn、Sn等)。也不会是纯铜(从元素共生组合规律

上看,可能含有g/t级的Au、Ag),该产品中的金含量经分析为22.12 g/t,但经过鉴定含金矿物为自然金及银金矿,常呈细粒单体产出,少量与天然脉石连生产出,而在“金属铜”中并未检测到Au的成分,这种情况在铜冶炼产品中是不可能产出的,因为铜冶炼是熔炼过程,熔融状态下金会溶解于铜合金或“硫”中,而本物料中没有见到任何由 $\text{FeS-Cu}_5\text{FeS}_4\text{-Cu}_2\text{S-FeCuS}_2$ 呈共结结构的硫粒,Au也没富集到“金属铜”中,很好地证明Au和“金属铜”均与冶炼产品无关。

产品中的氧化铜主要与“金属铜”镶嵌在一起,但也有部分与黄铜矿及其它天然脉石矿物密切连生,也可判断氧化铜为天然矿物,特别是从产品中还能见到氧化铜包裹于脉石中的现象(图3g、图3h),可以肯定这部分氧化铜是没有与外界环境介质接触的,不是运输途中氧化的产物。因此氧化铜不是高温烧蚀的产物,也非在运输途中产生,而是地质作用过程中形成的赤铜矿。至于产品中见到的赤铜矿为什么与金属铜的嵌布关系更为密切,是因为金属铜更接近氧化带,同时产品中的硫化铜矿物是细磨后的产品,表面即便氧化成赤铜矿,在磨矿过程也绝大部分脱落。

3.2 生产工艺推断

硫化铜矿石的常用选矿工艺为破碎-磨矿-浮选,该产品中硫化铜矿物粒度多分布于0.10 mm以下,且主要以单体形式产出,与浮选铜精矿的工艺流程相符合。但产品中的自然铜粒度明显要粗,多分布于0.5 mm以上,部分超过1 mm,且自然铜表面常包覆有氧化铜薄膜,常规的浮选工艺是很难进行回收的,由于自然铜密度较大,重选是回收粗粒铜的有效途径^[11]。因此,可以判断,该铜精矿不是来源于一个流程,那么这个矿产品是怎么产生的?大部分自然铜粒度较粗,且未见明显碾压痕迹,说明这部分自然铜应该未经磨矿,而是在破碎后直接重选富集得到重选铜精矿,重选尾矿再磨浮选得到浮选铜精矿,将两种不同类型铜精矿按一定的比例配成达到预期品位的混合铜精矿,就是本次送检的样品。

至于为什么要将浮选的硫化铜精矿和重选的自然铜精矿混合在一起,这个可以认为是供应商为了追求利益最大化,将高品位的自然铜精矿加入到品位较低的硫化铜精矿中来提升铜精矿的品质,该混合铜精矿中铜的品位为26.36%,刚好超过二等品铜精矿的品位(25%),其价值较混合前也上升了一

个档次。

4 结论

随着我国铜精矿进口量的日益增加以及物料属性趋于复杂,对其开展精准高效的鉴别显得尤为必要,在准确区分“铜精矿”是天然矿产品、中间产品还是固废的同时,也要从可利用性及环境风险的角度进行评价,既坚决抵制洋垃圾非法入境,也要积极利用好这些境外资源。

从工艺矿物学的角度对疑似“掺杂明铜”的铜精矿进行属性鉴别,查清了产品中的物质组成及结构特征,并紧密结合矿床成因、冶金机理与选矿工艺着重探讨了产品中“金属铜”和“氧化铜”的产出过程,确认二者实为自然界产出的“自然铜”和“赤铜矿”。同时追溯了产品的产出来源和生产工艺,最终确定产品为天然铜精矿,内部不掺杂冶炼物质,为海关部门的通关管理提供依据,也保障了贸易双方的权益,实现了境外战略矿产资源的合法有效利用。

参考文献

- [1] 徐桂芬,崔荣国,任卉,等.我国矿产品贸易形势回顾与展望[J].国土资源情报,2019(12):52-57.
XU Guifen, CUI Rongguo, REN Hui, et al. Outlook and review on the development of China's mineral commodities trade [J]. Land and Resources Information, 2019(12):52-57.
- [2] 郭佳,易继宁,张福良,等.新时期我国新兴产业所需紧缺矿产资源形势分析[J].现代矿业,2020,36(6):1-5,10.
GUO Jia, YI Jining, ZHANG Fuliang, et al. Analysis on the situation for in short supplied mineral resources in need of China's emerging industries in the new period[J]. Modern Mining, 2020, 36(6):1-5, 10.
- [3] 马楠,付强,肖仪武.工艺矿物学在进口矿产品检验中的应用[J].矿冶,2018,27(1):79-82.
MA Nan, FU Qiang, XIAO Yiwu. Application of process mineralogy in inspection of imported mineral products[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(1):79-82.
- [4] 李敏.冶金固废资源化利用现状及发展[J].世界有色金属,2019(12):14,16.
LI Ming. Present situation and development of utilization of solid metallurgical waste resources[J]. World Nonferrous Metals, 2019(12):14, 16.
- [5] 张靖.国有企业矿产品进出口贸易业务的法律风险防范[J].中国矿业,2018,27(5):28-32.
ZHANG Jing. Legal risk prevention for import and export trade of mineral products of state-owned enterprises[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(5):28-32.
- [6] 李海丰,郑丽,郝刚,等.混矿工艺在青岛港董家口码头的应用[J].港口科技,2015(12):30-32.
LI Haifeng, ZHENG Li, HAO Gang, et al. Ore mixed process in Dongjiakou terminal of Qingdao port[J]. Science & Technology of Ports, 2015(12):30-32.
- [7] 温利刚,贾木欣,王清,等.基于扫描电子显微镜的自动矿物学新技术——BPMA 及其应用前景[J].有色金属(选矿部分),2021(2):13-24.
WEN Ligang, JIA Muxin, WANG Qing, et al. A new SEM-based automated mineralogy system: BPMA and its application prospects in mining industry [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(2):13-24.
- [8] 毛景文,罗茂澄,谢桂青,等.斑岩铜矿床的基本特征和研究勘查新进展[J].地质学报,2014,88(12):2153-2175.
MAO Jingwen, LUO Maocheng, XIE Guiqing, et al. Basic characteristics and new advances in research and exploration on porphyry copper deposits [J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12):2153-2175.
- [9] 王大鹏,张乾,朱笑青,等.中国自然铜矿化类型、特点及形成机理浅析[J].矿物学报,2007,27(1):57-63.
WANG Dapeng, ZHANG Qian, ZHU Xiaoqing, et al. Types, characteristics and ore-forming mechanisms of native copper deposits in China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2007, 27(1):57-63.
- [10] 江丽,李义连,张富有.铁屑置换沉淀海绵铜动力学研究[J].环境科学与技术,2009,32(7):148-151.
JIANG Li, LI Yilian, ZHANG Fuyou. Kinetic study on cementation of copper from solution using iron filings[J]. Environ Science and Technology, 2009, 32(7):148-151.
- [11] 胡根华.澳大利亚某富含自然铜硫化铜矿石选矿工艺[J].金属矿山,2014(12):99-102.
HU Genhua. Beneficiation of a sulphide ore with high grade of native copper in Australia[J]. Metal Mine, 2014(12):99-102.