

## 铜阳极泥选冶富集金银的粗选研究

陈国宝, 杨洪英, 郭 军, 李雪娇  
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

**摘要:** 铜阳极泥含有大量的贵金属和稀有元素, 是提取贵金属的重要原料。对铜阳极泥原料进行预处理后, 用自制的不同浮选捕收剂以选冶工艺流程分离富集贵金属, 考察了不同条件铜阳极泥的浮选行为。结果表明, 经预处理后, 采用自制药剂 C, pH 控制在 2 时进行粗选, 粗选精矿中金、银的富集比接近 4.5, 银品位达到 45%~50%, 金品位由 0.2% 提高到 0.8%~1.0%, 可直接熔铸成板, 节省了传统工序的贵铅炉熔炼并降低了成本, 有利于后续处理。

**关键词:** 冶金技术; 铜阳极泥; 选冶技术; 捕收剂; 贵金属

**中图分类号:** TF831, TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)03-0032-05

### The Rougher Flotation Process of Copper Anode Slime for Collecting Gold and Silver

CHEN Guobao, YANG Hongying, GUO Jun, LI Xuejiao

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The copper anode slime, which contains a lot of precious metals and rare element, is an important raw material for the recovery of precious metals. The rougher flotation process of copper anode slime, applying some home-made collectors, was discussed, which followed by a pre-treatment process. And different operating conditions were studied in detail. The results showed that, after pre-treatment process, if the home-made collector C had been used and pH value controlled at 2, then the grade of gold and silver in flotation concentrate would reach 0.8%~1.0% and 45%~50%, respectively. And the concentration ratios of precious metal can achieve 4.5. The flotation concentrate will be allowed to turn into the smelting process directly, saving the traditional process of lead smelting and reducing the cost, which is helpful for subsequent processing.

**Key words:** metallurgical technology; copper anode slime; flotation process; collector; precious metal

铜阳极泥是铜电解精炼的副产品, 是回收贵金属的重要原料。在铜电解精炼过程中铜阳极泥是由三方面形成的组合体, 即: 铜电解阳极本身存有的不溶物和不进行电化学反应的化合物、电解过程中出现某些元素溶解后又转变成不溶解物、飘浮在电解槽顶处的不溶物。在铜电解过程中, 金、银及铂族金属由于其电位较正, 在铜阳极上不进行电化学反应, 以极细的颗粒从阳极上脱落于电解槽底, 仅有很少部分机械夹带到铜阴极上; 铜阳极上的金银及铂族金属的化合物也因不发生电极反应而沉于电

解槽底; 经过火法精炼后, 硫、硒、碲等元素形成稳定的化合物形态, 在铜阳极上同样也不进行电化学反应沉入电解槽底; 铁、锌元素一般易在精炼过程中除去很少存于阳极泥中; 进入铜阳极中的镍大部分进行电化学反应, 不溶的镍以化合物状态沉于电解槽底。

我国结合实际对铜阳极泥的处理做了大量的研究工作, 制定了一批工艺并用于生产实践, 主要方法有<sup>[1-7]</sup>: ① 铜阳极泥的火法处理; ② 铜阳极泥的湿法处理; ③ 铜阳极泥的氯化法处理; ④ 铜阳极

收稿日期: 2012-10-10

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAE06B05)、国家自然科学基金(51174062、51104036)、国家高技术研究发展计划(2012AA061502、2012AA061501)和中央高校基本科研业务费专项基金(N110302002)资助。

第一作者: 陈国宝, 男, 讲师, 研究方向: 贵金属选冶技术、贵金属材料及应用。E-mail: chengb@smm.neu.edu.cn

泥的选冶联合法处理。其中选冶联合法改变了单纯冶金处理的局面。

采用浮选工艺处理铜阳极泥，可大大地提高铜阳极泥的处理能力，为冶炼创造了有利条件、减少熔剂消耗。目前浮选方法处理铜阳极泥虽被一些发达国家采用，但国内采用此法的比较少，仅有云南铜业(集团)有限公司和天津电解铜厂采用过，相关的试验研究并不充分。本文以某冶炼厂的铜阳极泥为原料，开展了铜阳极泥选冶工艺的粗选研究。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用铜阳极泥来自国内某冶炼厂，其成分如表 1 所示。

表 1 铜阳极泥成分

Tab.1 Chemical compositions of copper anode slime

元素	Cu	Pb	Ag	S	Se	As
质量分数/%	16.35	13.74	9.94	9.27	8.07	4.61
元素	Ba	Sb	Te	Bi	Au	Pd
质量分数/%	4.54	4.45	1.69	1.19	0.21	0.12

从表 1 可以看出，该阳极泥的贵金属含量较高：金含量为 0.21%，银含量为 9.94%。阳极泥主要成份为铜和铅，硒的含量也较高，为 8.07%。

对铜阳极泥进行 XRD 分析，所得结果见图 1。

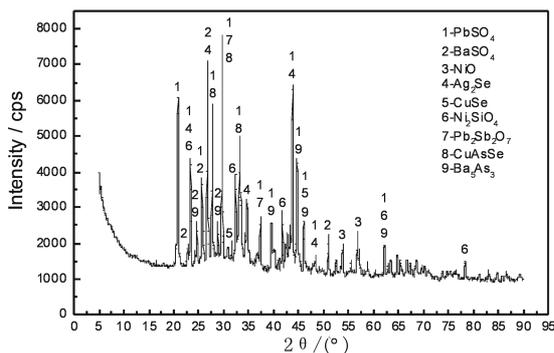


图 1 铜阳极泥 XRD 分析结果

Fig.1 XRD pattern of copper anode slime

由图 1 可以看出，铜阳极泥中主要含有的化合物为  $PbSO_4$ 、 $CuAsSe$ 、 $Ag_2Se$ 、 $Ba_3As_3$ 、 $BaSO_4$ 、 $Ni_2SiO_4$ 、 $CuSe$ 、 $Pb_2Sb_2O_7$  和  $NiO$ 。

### 1.2 工艺流程

铜阳极泥浮选处理工艺流程如图 2 所示。赋存于铜阳极泥中的金银性质与原矿石不同，直接分离浮

选较难达到分离效果，且铜、硒元素含量较高，将影响到金银的浮选效果，故浮选前增加预处理工序。

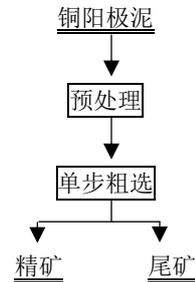


图 2 铜阳极泥处理工艺流程

Fig.2 Treatment flow sheet of copper anode slime

### 1.3 实验步骤

铜阳极泥的预处理采用硫酸化焙烧和酸浸的方法。先将铜阳极泥研磨，再加入浓硫酸调浆(控制酸泥质量比为 1.2)，而后将浆料置于  $650^\circ C$  焙烧 2 h。将焙烧渣研磨细后加入 2 mol/L 的硫酸(酸固质量比为 4:1)搅拌，再将其置于  $85\sim 90^\circ C$  的水浴锅中恒温 4 h。反应后冷却溶液，再加入过量的 NaCl，过滤得预处理后的富集渣。

用不同的浮选药剂，以固定的加药制度对预处理后的阳极泥进行粗选研究：控制矿浆浓度为 200 g/L，调节浮选体系的 pH 值，分别考察浮选药剂和 pH 值对粗选的影响。

### 1.4 分析检测

X 荧光分析仪(ZXS100e, 日本理学公司)分析阳极泥成分；X 射线衍射仪(PW3040/60, 荷兰 PANalytical B. V 公司，工作条件：发射源  $Cu K\alpha$ ，发射功率  $50\text{ kV}\times 100\text{ mA}$ ，步宽  $0.01^\circ$ ，扫描速率  $8^\circ/\text{min}$ ， $2\theta$  为  $5^\circ\sim 90^\circ$ )分析阳极泥物相；原子吸收光谱仪(iCE 3000, 赛默飞世尔)和 ICP 光谱仪(DGS, 上海泰伦公司)测试各组分的含量；扫描电子显微镜(SSX-550, 日本岛津制作所)分析粗选精矿的表面形貌和元素类别；激光粒度仪(BT9300H, 丹东市百特仪器有限公司)分析预处理后粗选前阳极泥的粒度分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜阳极泥预处理工艺对粗选效果的影响

铜阳极泥原料中的硒和铜含量很高，对铜阳极泥的浮选有重要影响，需进行预处理。铜阳极泥预处理前后主要元素含量变化如表 2 所示。由表 2 可知，铜阳极泥预处理后，铜和硒已基本被去除。由于预

处理后的渣重仅为原料的45%左右，故其余各金属含量有所增加。其中金由0.2%~0.3%增加到0.4%~0.6%，银由10%~12%增加到24%~25%，铅由

13%~14%增加到30%~31%，其它元素含量也发生了相应的变化。

表 2 预处理前后阳极泥主要元素的变化

元素	Au	Ag	Pb	Cu	Se	Ba	Te	Sb
预处理前	0.2~0.3	10~12	13~14	24~25	9~10	2~3	0.5~1.0	2~3
预处理后	0.4~0.6	24~25	29~36	0.6~0.8	0.1~0.2	6~8	2.0~2.5	6~8

铜阳极泥预处理工艺对粗选影响效果见表 3。由表 3 可知，未经预处理时，粗选精矿中金和银的总含量仅为 13%~14%，品位无明显提高，铅含量为 15%~17%，而硒和铜的含量分别达到 8%~9%和 21%~22%，其它杂质含量也较多。预处理后粗选精

矿中金银总含量达到 45%~46%，富集效果明显，同时硒和铜的杂质的含量减少，分别为 0.2%~0.3%和 0.6%~0.8%。综合表 2 及表 3 可知，高含量的硒和铜极大影响铜阳极泥中金银的粗选富集效果，采用预处理措施降低硒、铜含量有助于提高浮选效果。

表 3 预处理工艺对粗选精矿成分的影响

元素	Au	Ag	Pb	Cu	Se	Ba	Te	Sb
未经预处理	0.4~0.5	13~14	15~17	21~22	8~9	1~2	0.5~1.0	4~5
经预处理后	0.8~1.0	43~46	18~20	0.6~0.8	0.2~0.3	6~8	2~3	6~8

铜阳极泥预处理前后的干燥渣粒度分析结果如图 3 所示。预处理前的铜阳极泥粒度分布在 1.6~7 μm 和 7~30 μm 的比例分别为 28.4%和 40.1%，预处理后这一粒度分布比例分别变为 36.8%和 23.3%，

表明预处理后铜阳极泥的粒度变细。此外，预处理前后的铜阳极泥粒度都在 74 μm 以下(即-200 目占 100%)，比传统选矿工艺的粒度小。因此在铜阳极泥的浮选过程需要预防泥化现象的产生。

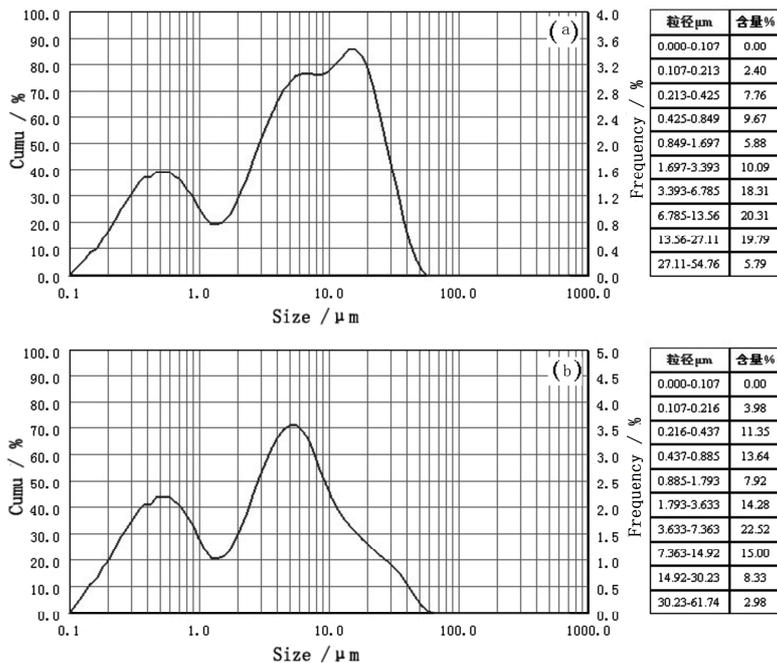


图 3 铜阳极泥预处理前(a)和预处理后(b)的粒度分布图

Fig.3 The particle size distribution of copper anode slime before (a) and after (b) pretreatment process

2.2 不同捕收剂对铜阳极泥粗选的影响

浮选捕收剂的选择是影响浮选的关键因素。由于不同类型的浮选捕收剂对铜阳极泥的捕收能力和选择性不同，因此它直接关系到粗选效果的好坏。本文用合成的系列不同浮选药剂，与商品药剂对照，控制体系 pH 值为 6，对预处理后的物料进行粗选实验，结果列于表 4。

表 4 不同捕收剂对铜阳极泥粗选的影响(pH=6)

Tab.4 The influence of collectors on rougher flotation results of copper anode slime (pH = 6)

药剂	产品	产率 /%	品位/%			回收率/%		
			Au	Ag	Pb	Au	Ag	Pb
商品 药剂	精矿	51.87	0.76	38.03	19.80	73.86	99.75	34.13
	尾矿	48.13	0.29	0.10	41.19	26.14	0.25	65.87
	原矿	100.00	0.53	19.77	30.10	100.00	100.00	100.00
自制 药剂 A	精矿	61.43	0.74	33.40	22.17	88.91	99.79	45.54
	尾矿	38.57	0.15	0.11	42.22	11.09	0.21	54.46
	原矿	100.00	0.51	20.56	29.90	100.00	100.00	100.00
自制 药剂 B	精矿	53.15	0.82	40.21	19.90	86.11	99.84	32.93
	尾矿	46.85	0.15	0.07	45.98	13.89	0.16	67.07
	原矿	100.00	0.51	21.41	32.12	100.00	100.00	100.00
自制 药剂 C	精矿	41.33	0.74	37.73	19.72	73.02	99.40	23.32
	尾矿	58.67	0.18	0.16	45.68	26.98	0.61	76.68
	原矿	100.00	0.41	15.68	34.95	100.00	100.00	100.00
自制 药剂 D	精矿	54.99	0.69	31.75	23.58	76.42	99.61	41.87
	尾矿	45.01	0.26	0.15	39.98	23.58	0.39	58.13
	原矿	100.00	0.50	17.52	30.96	100.00	100.00	100.00
自制 药剂 E	精矿	52.60	0.74	37.49	22.17	77.38	99.76	36.82
	尾矿	47.40	0.24	0.10	42.21	22.62	0.24	63.18
	原矿	100.00	0.50	19.76	31.67	100.00	100.00	100.00

由表 4 可知，在其它浮选条件不变的情况下，浮选药剂的不同对铜阳极泥的浮选会产生较大的影响。实验证明，pH 为 6 时，自制药剂 A 和 E 的金品位与采用商品药剂效果相近，而回收率比后者分别高 15.05% 和 3.52%。自制药剂 B 获得最佳的粗选效果，其金、银品位和回收率均大幅高于商品药剂，金、银品位分别为 0.82%、40.21%，回收率分别为 86.11%、99.84%。此外，自制药剂 B 的选择性也优于商品药剂，粗选精矿中铅的品位和回收率均低于商品药剂。自制药剂 C 和 D 的粗选效果较差，金银的品位和回收率均低于商品药剂。

2.3 pH 值对铜阳极泥粗选的影响

不同 pH 值是影响浮选的主要因素之一。不同矿物具有可浮性的 pH 值区间并不相同，而且 pH 值对浮选药剂的浮选性能和选择性均有影响。由于自制药剂 B 在偏酸性的条件下不稳定，因此本文采用自制药剂 C 为浮选药剂，研究了不同 pH 值对铜阳极泥粗选的影响，结果如表 5 所示。

表 5 pH 值对铜阳极泥粗选的影响

Tab.5 The influence of pH values on rougher flotation results of copper anode slime

pH	产品	产率 /%	品位/%			回收率/%		
			Au	Ag	Pb	Au	Ag	Pb
2	精矿	49.71	0.91	46.06	19.81	83.33	99.91	30.79
	尾矿	50.29	0.18	0.04	44.03	16.67	0.09	69.21
	原矿	100.00	0.54	22.91	31.99	100.00	100.00	100.00
4	精矿	48.52	0.81	40.49	18.96	82.68	99.76	28.76
	尾矿	51.48	0.16	0.09	44.28	17.32	0.24	71.24
	原矿	100.00	0.48	19.69	31.99	100.00	100.00	100.00
6	精矿	41.33	0.74	37.73	19.72	73.02	99.40	23.32
	尾矿	58.67	0.18	0.16	45.68	26.98	0.60	76.68
	原矿	100.00	0.41	15.68	34.95	100.00	100.00	100.00
8	精矿	43.01	0.71	36.12	22.25	72.82	70.65	28.42
	尾矿	56.99	0.20	11.32	42.29	27.12	29.35	71.58
	原矿	100.00	0.42	21.98	33.67	100.00	100.00	100.00
10	精矿	40.51	0.70	37.98	24.55	63.00	67.52	30.66
	尾矿	59.49	0.28	12.44	37.81	37.00	32.48	69.34
	原矿	100.00	0.45	22.78	32.44	100.00	100.00	100.00

由表 5 可知，在其它浮选条件不变的情况下，实验结果表明，当 pH 值为 2 时，铜阳极泥的粗选效果最好，粗选精矿中金银的回收率、品位都达到最高，其中金分别为 0.91% 和 83.33%，银分别为 46.06% 和 99.91%，该精矿能够直接进入分银炉熔炼而不必进贵铅炉。实验结果还表明，随着浮选 pH 值的提高，铜阳极泥的粗选效果逐渐变差，这与传统的矿石浮选有所不同。实验中还发现，随着浮选 pH 值的提高，精矿的粘度逐渐增大，而泡沫数量和大小都减小。这可能是与铜阳极泥的粒度和表面电荷有关。与传统矿石不同，铜阳极泥作为二次原料其粒度比普通选矿工艺所采用的粒度要小得多，而各金属物质表面的电荷密度比普通矿石大得多，这些都导致 pH 值增加时铜阳极泥容易发生团聚现象。

而无法上浮。从表5还可看出,粗选精矿中铅元素的品位和回收率随pH的变化较小,铅品位为18.96%~24.55%,回收率为23.32%~30.79%。粗选后尾矿中的铅品位可达到44%以上,既能直接用于冶炼,通过铅尾矿扫选提高贵金属的回收率,又能通过铅冶炼来回收微量的贵金属。

将粗选精矿进行扫描电镜表征,结果如图4所示。在图4中,以颗粒状存在的金很容易被发现,表明粗选精矿中金得到进一步富集,这也符合本研究为后续工序提供金富集比高的原料的要求。

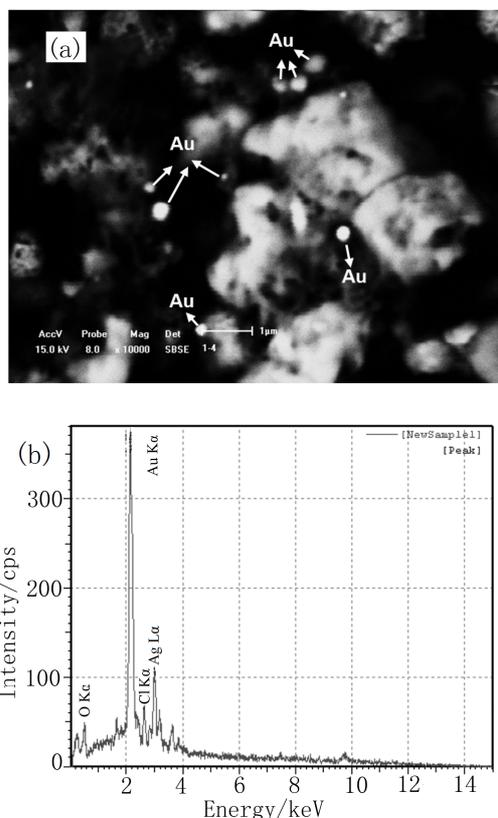


图4 粗选精矿扫描电镜图像(a)和元素分析结果(b)  
Fig.4 SEM image (a) and analysis results (b)  
of flotation concentrate

### 3 结论

本文对铜阳极泥选冶富集金银的粗选工艺进行了研究,利用自制的不同的浮选用捕收剂,考察了不同条件下铜阳极泥的粗选效果。

实验结果表明,预处理工艺、浮选药剂和浮选pH值对铜阳极泥的粗选有较大的影响。经过预处理

后,采用自制药剂C、pH控制在2时,金、银的富集比接近4.5,粗选精矿中银品位可达到45%~50%,能够直接熔铸成板,流程短,节省了传统工序的贵铅炉熔炼,降低了成本。粗选后金品位由原矿的0.2%左右提高到0.8%~1.0%,有利于后续处理工艺。粗选后尾矿中的铅品位可达到44%以上,既能直接用于冶炼,并可在铅冶炼过程中回收微量的贵金属。

### 参考文献:

- [1] 夏彬. 铜阳极泥稀贵金属回收工艺及优化[J]. 铜业工程, 2011, 109(3): 34-37.  
Xia Bing. Recycling process and optimization of precious metals in anode slime[J]. Copper Engineering, 2011, 109(3): 34-37.
- [2] 易超, 王吉坤, 李皓, 等. 铜阳极泥氧压酸浸脱铜实验研究[J]. 云南冶金, 2009, 38(3): 32-35.  
Yi Chao, Wang Jikun, Li Hao, et al. Research on copper removing from copper anode slime by pressure acid leaching[J]. Yunnan Metallurgy, 2009, 38(3): 32-35.
- [3] 夏光祥, 石伟, 方兆珩. 铜阳极泥全湿法处理工艺研究[J]. 有色冶金: 冶炼部分, 2002, 40(1): 29-33.  
Xia Guangxiang, Shi Wei, Fang Zhaoheng. Hydro-metallurgical process study on treating copper anodic slurry[J]. Nonferrous Metals, 2002, 40(1): 29-33.
- [4] 胡建辉, 张传福. 铜阳极泥预处理脱铜工艺优化[J]. 贵金属, 2002, 23(4): 1-5.  
Hu Jianhui, Zhang Chuanfu. Optimization on process for copper removal from anode slime by pretreatment[J]. Precious Metals, 2002, 23(4): 1-5.
- [5] 华向宇. 铜阳极泥提金工艺浅述[J]. 黄金, 1993, 14(10): 36-40.  
Hua Xiangyu. General description of gold extraction from copper anode mud[J]. Gold, 1993, 14(10): 36-40.
- [6] 杜三保. 国内外铜阳极泥处理方法综述[J]. 中国物资再生, 1997, 9(2): 16-19.
- [7] 杨勇, 陈鹤群. 铜极泥选冶联合流程的特点与展望[J]. 昆明理工大学学报, 2002, 27(1): 31-45.  
Yang Yong, Chen Hequn. Characteristics and prospects of flotation-metallurgy process for copper anode slimes[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2002, 27(1): 31-45.