

含铜污泥还原熔炼过程金银捕集分布规律研究

李 俊^{1,2}, 周兆安^{1,2*}, 刘小文^{1,2}, 陈玉虎^{1,2}, 毛谕章^{1,2}, 俞 挺¹

(1. 广东飞南资源利用股份有限公司, 广东 肇庆 526233;

2. 广东省工业固废含铜污泥资源综合利用工程技术研究中心, 广东 肇庆 526233)

摘 要: 含铜污泥还原熔炼过程产出金属铜相(Cu)和铋相(冰铜, mt), 铜、镍、金和银在两相中均有分布, 统计了约 100 批次熔炼产品, 分析其分布规律。结果表明, 金、银在铜相中的分布系数(β_{Cu}^{Au} 、 β_{Cu}^{Ag})与铜在铜相中的分布系数 β_{Cu}^{Cu} 呈正相关, 说明铜相对金、银的捕集能力比铋强, 且对金的捕集能力强于银; 银分配系数 L_{Ag} 与铜、镍在铜相中的分布系数(β_{Cu}^{Cu} 、 β_{Cu}^{Ni})呈正相关, 金、银分配系数(L_{Au} 、 L_{Ag})与铋相中镍含量($[Ni]_{mt}$)均呈弱负相关, 说明铋相对银的捕集能力强于金。

关键词: 含铜污泥; 铜相; 铋相; 金; 银; 分布

中图分类号: TF87831; TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)04-0032-05

Study on distribution of gold and silver capture during reduction smelting of copper sludge

LI Jun^{1,2}, ZHOU Zhaoan^{1,2*}, LIU Xiaowen^{1,2}, CHEN Yuhu^{1,2}, MAO Anzhang^{1,2}, YU Ting¹

(1. Guangdong Feinan Resources Recycling Co. Ltd., Zhaoqing 526233, Guangdong, China;

2. Engineering Technology Research Center for Comprehensive Utilization of Industrial Solid Waste Copper Sludge Resources of Guangdong, Zhaoqing 526233, Guangdong, China)

Abstract: Copper phase (Cu) and matte phase (matte, mt) were formed during the reduction smelting process of copper-containing sludge. Copper, nickel, gold and silver were distributed in both phases. About 100 batches of smelting products were included in order to analyze their distribution rules. The results showed that the distribution coefficients of gold and silver in the copper phase (β_{Cu}^{Au} , β_{Cu}^{Ag}) were positively correlated with the distribution coefficient of copper in the copper phase (β_{Cu}^{Cu}), indicating that the catching ability of copper for gold and silver was better than that of matte whereas copper displayed a greater catching ability for gold than for silver. The distribution coefficient of silver L_{Ag} was positively correlated with those of copper and nickel in the copper phase (β_{Cu}^{Cu} , β_{Cu}^{Ni}). On the contrary, the catching ability of matte for silver was better than that for gold, and a weak negative correlation was observed in the distribution coefficients of gold and silver (L_{Au} and L_{Ag}) with the content of nickel in matte $[Ni]_{mt}$.

Key words: copper sludge; copper phase; matte phase; gold; silver; distribution

金银是含铜物料中伴生的重要“矿产”之一。因液态铜和铋(冰铜)是金、银的良好捕集剂^[1], 一般通过火法炼铜产出的冰铜或粗铜捕集, 再进一步回收^[2-5]。目前, 以铜精矿为原料的火法炼铜工艺中, 有关金银分配规律研究的报道较多^[6-9], 但都是基于火法炼铜产出的单一相(铋或金属相)的金银分配规

律, 如造铋熔炼产出的冰铜, 冰铜吹炼产出的粗铜等。有学者^[10]报道了金银在铅、铋的分布规律, 也有学者通过静态试验研究金银在铜-硫化亚铜两相间的平衡分配问题^[11], 却鲜有报道产物同时存在铜-铋两相下的金银捕集分布规律, 有待深入研究。

含铜污泥因原料含有较多的硫酸盐, 其还原熔

收稿日期: 2022-10-10

第一作者: 李 俊, 男, 硕士, 工程师; 研究方向: 含金属废物综合利用及三废处理; E-mail: 190622940@qq.com

*通信作者: 周兆安, 男, 硕士, 高级工程师; 研究方向: 生态环境工程; E-mail: zza127@163.com

炼过程不同于硫化铜精矿冶炼只产出冰铜，也不同于氧化铜矿还原熔炼过程只产出粗铜，而会同时产出铜相和铈相(冰铜)^[12-14]，两相组成受物料的铜/硫比、脱硫率等影响。金银捕集在两相间的分布规律直接影响到熔炼工艺参数调整及后续金银回收工艺等问题，需深入探讨。

因此，本文对含铜污泥还原熔炼过程实际生产的铜、铈两相批量产物样品进行统计分析，研究金银捕集分布规律，对含铜污泥等二次含铜资源火法还原熔炼过程的贵金属回收提供参考。

表 1 熔炼产物主要金属质量分数范围 ($n \approx 100$)

Tab.1 The main metal mass fraction range of the smelting products

物相	产量/t	Cu/%	Ni/%	Ag/(g/t)	Au/(g/t)
粗铜(铜相)	15.73~82.64	70.83~90.45	1.15~5.75	162.01~925.10	10.60~32.66
冰铜(铈相)	13.45~53.15	55.16~72.65	0.42~1.84	5.40~378.90	0.20~1.22

1.2 计算方法

为了方便数据统计分析，设定以下两种系数：

- 1) 金属在物相中的分布系数 β_{Cu}^{Me} ，定义为：
铜相中金属分布系数：

$$\beta_{Cu}^{Me} = \frac{[Me]_{Cu} \times m_{Cu}}{[Me]_{Cu} \times m_{Cu} + [Me]_{mt} \times m_{mt}} \times 100\% \quad (1)$$

铈相中金属分布系数：

$$\beta_{mt}^{Me} = 100\% - \beta_{Cu}^{Me} \quad (2)$$

- 2) 金属在两相之间的分配系数 L_{Me} ，定义为：

$$L_{Me} = [Me]_{Cu} / [Me]_{mt} \quad (3)$$

式中， $[Me]_{Cu}$ 、 $[Me]_{mt}$ 分别表示 Me 在铜相、铈相中的质量百分数，%； m_{Cu} 、 m_{mt} 分别表示铜相、铈相的质量，t 或 kg。

2 结果与讨论

含铜污泥等二次含铜物料进行还原熔炼过程产出的粗铜和铈的量及组成情况与生产原料组成、原料中 Cu/S 含量比、炉窑脱硫率等相关指标密切相关。通过对样本数据的统计分析，了解在不同生产状况下 Au、Ag 在铜、铈两相中的分布规律。

2.1 金属在两相中的分布情况

2.1.1 金属在铜-铈两相中的分布系数

通过对数据样本进行统计分析，得出几种主要金属在铜-铈中的分布系数，如图 1 所示。

由图 1 可知，Cu、Ni 在金属铜相中的分布系数中位数分别大约为 57.31%、78.21%，Au 的分布系

1 数据来源及处理

1.1 数据基本情况

所用数据均来源于广东某金属再生资源公司含铜污泥还原熔炼生产现场，取样工作在其含铜污泥还原熔炼炉生产车间进行，熔炼温度 1473~1623 K，焦比 15%~20%，以每天生产产出的粗铜、冰铜(铈相)为一组数据，经科学采样后，分析其中的铜、镍、金、银含量，再进行统计分析，数据总样本共计约 100 组。物料各成分批次含量范围如表 1 所列。

数基本达到 93%以上，中位数为 98.07%，Ag 的分布系数值分散范围较广，中位数约为 72.18%。总体而言，铜相对 Au、Ag 的捕集能力比铈强，同时铜相对 Au 的捕集能力强于 Ag。

2.1.2 金、银在铜-铈两相中的分布趋势

为了研究 Au、Ag 在铜、铈相间的分布与铜量、铈量的关系，对 Au、Ag 在铜相中的分布系数(β_{Cu}^{Au} 、 β_{Cu}^{Ag})与 Cu 在铜相中分布系数(β_{Cu}^{Cu})进行联立考察， β_{Cu}^{Au} 和 β_{Cu}^{Ag} 皆与 β_{Cu}^{Cu} 具有强烈的关联性，其分析结果如图 2 所示。

由图 2 可知，Au、Ag 在铜相中的分布系数均与 β_{Cu}^{Cu} 呈正相关性。其中 β_{Cu}^{Au} 一直保持在较高水平，其随 β_{Cu}^{Cu} 的提高略有提高，而 β_{Cu}^{Ag} 随 β_{Cu}^{Cu} 的提高显著提高。因此，提高熔炼产物中铜相的组成比例，减少铈相的产生对提高金、银的捕集回收具有较大意义。

2.2 金、银在两相中的分配系数

为了研究 Au、Ag 等金属在铜-铈两相间的溶解水平及相关分配规律，Au、Ag 在铜、铈相间的分布与组成铈相的各组元含量多少有何关系等进行了分析研究。

2.2.1 金、银在铜-铈两相中的分配系数

一些学者^[11, 15-16]通过模拟实验研究了冰铜吹炼过程中铜-铈两相共存时 Au、Ag 在两相中的分配情况，结果归纳于表 2。为了对比还原熔炼过程中 Au、Ag 在铜-铈两相中的分配情况，本文通过数据统计分析得出 L_{Au} 和 L_{Ag} 的统计结果，结果如图 3 所示。

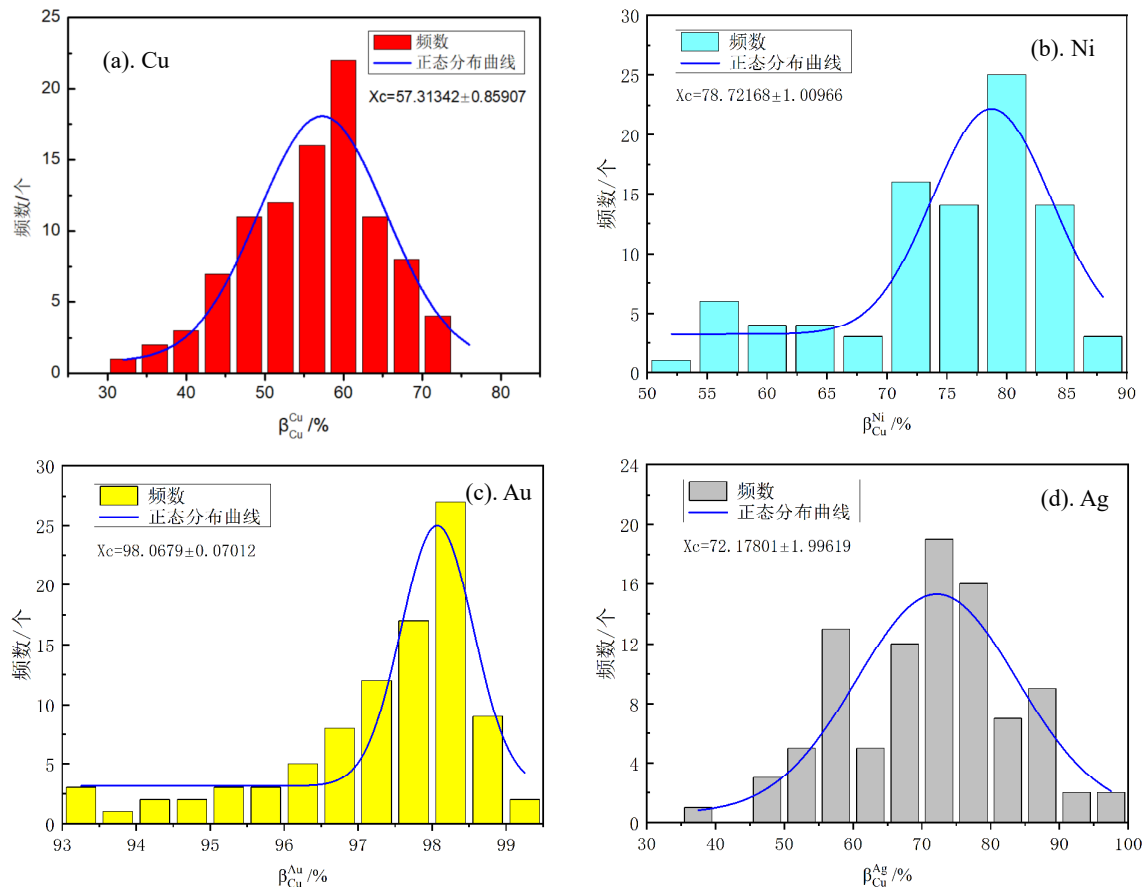


图 1 金属在铜相中的分布系数统计分析

Fig.1 Statistical analysis of the distribution coefficient of the metals in the copper phase

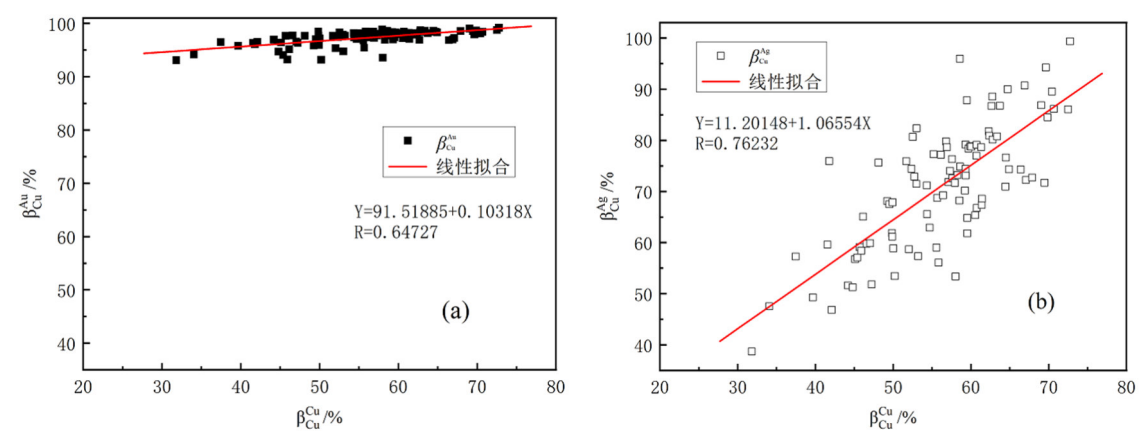


图 2 Au(a)和 Ag(b)在铜相中的分布系数与 β_{Cu}^{Cu} 的关系

Fig.2 Relationship between the distribution coefficient of Au (a) and Ag (b) in the copper phase and β_{Cu}^{Cu}

表 2 有关金、银在铜-冰铜相分配的研究

Tab.2 Ristribution of gold and silver in the copper-matte phase

温度/K	L_{Au}	L_{Ag}	影响 L 的因素	文献
1400/1500	102/127	2.13/2.21	L 随温度上升而增加, $[Fe]_{mt}$ 对 L_{Au} 有正影响, 对 L_{Ag} 有负影响	[11]
1473/1573	107~123	2.17±0.18	L_{Ag} 随 $[Fe]_{mt}$ 增加而减小	[16]
1523	103	2	1423~1573 K, L_{Au} 和 L_{Ag} 均随温度的提高而提高; L_{Au} 随体系含铁和含镍增加而降低; L_{Ag} 随体系含镍量增加而降低, 但与含铁量却成正比关系。	[15]

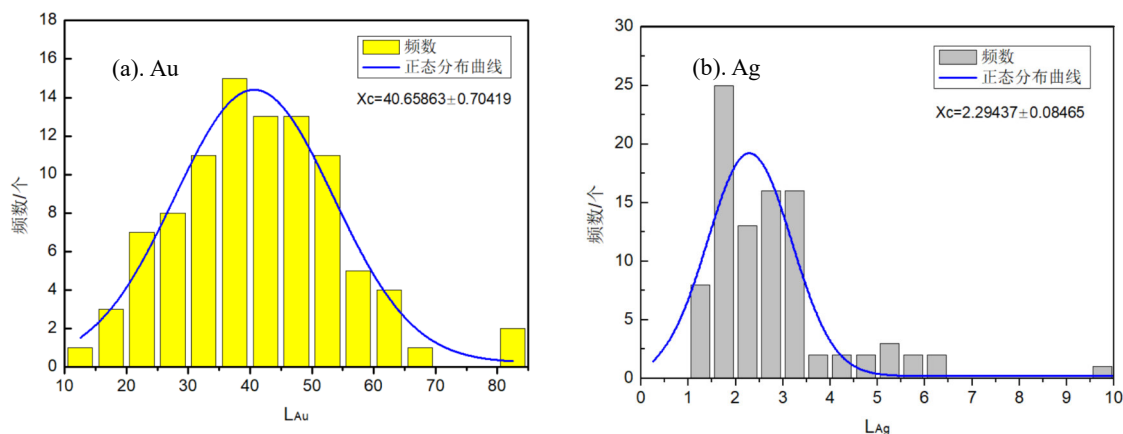


图 3 Au 和 Ag 在两相中的分配系数统计分析

Fig.3 Statistical analysis of the distribution coefficient of Au and Ag in two phases

由图 3 可知, Au 在两相中的分配系数 L_{Au} 的变化范围为 13.75~84.73, 平均值为 41.49, 正态分布拟合的中位数约为 40.66; Ag 在两相中的分配系数 L_{Ag} 的变化范围为 1.081~9.51, 平均值为 2.76, 正态分布拟合的中位数约为 2.29。 L_{Au} 和 L_{Ag} 值均大于 1, 其中 L_{Au} 值远大于 L_{Ag} 值, 这说明铜对 Au、Ag 的捕集能力比铈强, 同时铜对 Au 的捕集能力比 Ag 强。同理, 铈对 Ag 的捕集能力比 Au 强。

此外, 含铜污泥还原熔炼过程温度与表 2 各研究的温度范围基本一致, L_{Ag} 的数值也接近, 但 L_{Au} 与以往各研究得到的数值相差甚远, 分析原因可能是含铜污泥等二次资源本身含有的金含量偏低, 熔炼得到的粗铜中金含量仅为 10~20 g/t, 而冰铜中金含量普遍低于 1 g/t, 而矿铜冶炼及文献研究的铜及冰铜相中贵金属含量远高于此, 因此造成本研究得

出的 L_{Au} 值偏低。

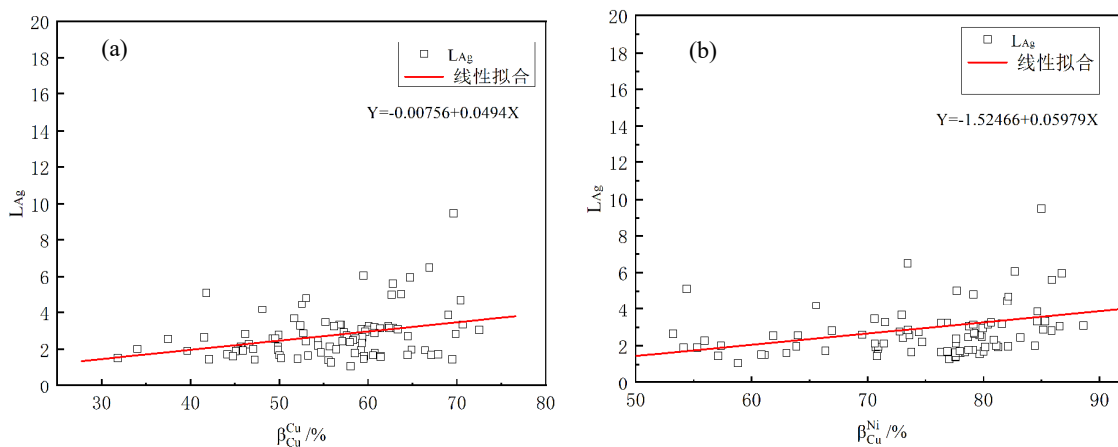
2.2.2 Cu、Ni 在铜相中的分布系数对金、银分配系数的影响

图 4 列出了 L_{Ag} 随 Cu、Ni 这两种主要金属在铜相中分布系数的变化而变化的情况。

由图 4 可以看出, L_{Ag} 与 β_{Cu}^{Cu} 和 β_{Cu}^{Ni} 均呈弱正相关性。相比而言, L_{Au} 呈高度离散无规律, 故本文未提供相应图片。因此, 提高熔炼产物中铜相的比例对提高 Ag 的捕集回收具有较大意义。

2.2.3 铈相中镍浓度对金、银分配系数的影响

图 5 列出了铈相铜品位在 66%~72%之间时, L_{Au} 、 L_{Ag} 随 $[Ni]_{mt}$ 变化而变化的情况。由图 5 可以看出, L_{Au} 、 L_{Ag} 与 $[Ni]_{mt}$ 均呈弱负相关性, 这表明 Au、Ag 的分配随着 $[Ni]_{mt}$ 的增加而降低。与表 2 中各研究结果基本保持一致。

图 4 L_{Ag} 与 Cu(a)、Ni(b)在铜相中分布系数的关系Fig.4 Relationship between the distribution coefficient of Cu (a) and Ni (b) in the copper phase and L_{Ag}

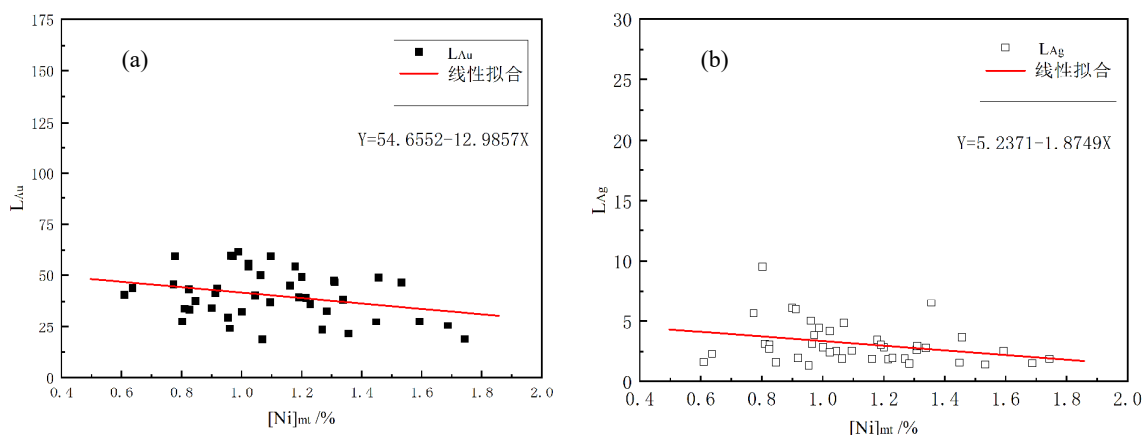


图 5 金(a)、银(b)分配系数与[Ni]_{mt}的关系

Fig.5 Relationship between the distribution coefficients of gold (L_{Au} , (a)), silver (L_{Ag} , (b)) and [Ni]_{mt}

3 结论

1) 铜相对金、银的捕集能力比铈相强,且铜对金的捕集能力强于银,绝大部分金被富集在铜相中,且金银的分布系数 β_{Cu}^{Au} 、 β_{Cu}^{Ag} 与 β_{Cu}^{Cu} 均呈正相关。

2) 铈对银的捕集能力强于金,铈相中的镍浓度([Ni]_{mt})增高会使两相中的分配系数 L_{Au} 、 L_{Ag} 值降低。

3) 样本的 L_{Au} 值变化范围为 13.75~84.73, 平均值为 41.49; L_{Ag} 的变化范围为 1.081~9.51, 平均值为 2.76; L_{Ag} 值与以往研究得到的数值总体接近,但 L_{Au} 值相差较大,不到其一半,这可能是因为含铜污泥中金含量较低导致的。

参考文献:

- [1] 陈景. 火法冶金中贱金属及铈捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007(5): 11-16.
CHEN J. Discussion on the micro-mechanism of precious metals trapped in pyro-metallurgical processes by base metals and matte phase[J]. Engineering Science, 2007(5): 11-16.
- [2] 张宏斌, 杜武钊, 李林波, 等. 复杂金精矿“三连炉”火法捕金生产实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(2): 34-39.
ZHANG H B, DU W Z, LI L B, et al. Plant practice of gold-catching from refractory gold concentrates by pyrometallurgical process in "Triple Consecutive Furnace" [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(2): 34-39.
- [3] 董红建, 马喜功, 田静, 等. 富氧底吹造铈捕金工艺供料系统生产实践[J]. 中国有色冶金, 2018, 47(3): 35-37.
DONG H J, MA X G, TIAN J, et al. Production practice of

feeding system for gold collection from matte with oxygen-enriched bottom-blowing process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018, 47(3): 35-37.

- [4] 梁高喜, 任飞飞, 王伯义, 等. 富氧底吹造铈捕金工艺处理复杂精矿的生产实践[J]. 黄金, 2017, 38(11): 61-63.
LIANG G X, REN F F, WANG B Y, et al. Production practice of gold collection in matte from complex concentrates with oxygen enriched bottom blowing process[J]. Gold, 2017, 38(11): 61-63.
- [5] 曲胜利, 董准勤, 陈涛. 富氧底吹造铈捕金工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(6): 40-42.
QU S L, DONG Z Q, CHEN T. Study on gold collection in matte with oxygen enriched bottom blowing smelting process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2013(6): 40-42.
- [6] 郭学益, 王松松, 王亲猛, 等. 造铈捕金机理及富氧熔炼过程贵金属分配行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2951-2962.
GUO X Y, WANG S S, WANG Q M, et al. Mechanism of gold collection in matte and distribution behavior of precious metals in oxygen-enriched smelting process[J]. The Chinses Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2951-2962.
- [7] 陈雅婷, 杨鸿, 丁磊. 双顶吹铜冶炼工艺金银分配及走向研究[J]. 云南冶金, 2020, 49(5): 41-44.
CHEN Y T, YANG H, DING L. Study on distribution and trends of gold and silver in double top-blown copper smelting process[J]. Yunnan Metallurgy, 2020, 49(5): 41-44.

【下转第 42 页】