

铜阳极泥选冶联合工艺有价金属走向考察及改进建议

王鹏程, 章尚发, 段建锋, 李玉东, 张继润
(云南铜业股份有限公司 西南铜业分公司, 昆明 650102)

摘要: 铜阳极泥是资源综合回收的优选对象, 分析各有价金属的分散情况对后续的回收有着指导性的方向作用。铜阳极泥选冶联合工艺较为成熟, 具有不断外延拓展金属回收的空间。针对 4000 t 铜阳极泥物料的生产数据, 考察了该工艺有价金属的走向, 统计分析了金、银、硒、碲、铅、锑、铋、铜等在工艺流程中的分布率, 摸清了有价金属主要分散情况。分析表明, 金、银、硒、碲最大的分散点均为浮选尾矿, 分别占分散总量的 67%、37%、34%、58%, 确定为重点管控对象。并结合统计分析结果对提高金、银、硒、碲回收率及铅、锑、铋、铜的回收提出了改进建议。

关键词: 铜阳极泥; 选冶联合工艺; 分散率; 贵金属; 稀散金属

中图分类号: TF801 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)01-0064-06

Dispersions of valuable metals in copper anode slime during the beneficiation-metallurgy process and suggestion for improving their recovery

WANG Pengcheng, ZHANG Shangfa, DUAN Jianfeng, LI Yudong, ZHANG Jirun
(Southwest Copper Branch of Yunnan Copper Co. Ltd., Kunming 650102, China)

Abstract: Copper anode slime is an important resource for valuable metals, and the beneficiation-metallurgy is a conventional recovery process. The dispersions of various precious metals during the recovery process play a guiding role for the subsequent improvement on the process. Based on the relevant data from the recovery process of 4000 tons of copper anode slime, the distribution and dispersion profiles of precious metals during the recovery process were investigated. These metals include gold, silver, selenium, tellurium, lead, antimony, bismuth, copper, and etc. The results show that the largest dispersion points of gold, silver, selenium, and tellurium are all in the flotation tailings, accounting for 67%, 37%, 34%, and 58% of the total dispersion, respectively, and the flotation tailings were determined as a key control object. Based on the statistical analysis, some suggestion has been made in this paper for improving the recovery rates of gold, silver, selenium and tellurium, as well as the recovery of lead, antimony, bismuth, and copper.

Key words: copper anode slime; beneficiation and smelting process; dispersion rate; precious metals; rare and scattered metals

铜阳极泥是铜冶炼行业的副产品, 由铜阳极在电解精炼过程中产生的不溶于电解液的各种物质组合而成, 受阳极铜品质及电解工艺控制的差异, 铜阳极泥产率和品质均有较大波动。因铜矿石的伴生特性, 铜阳极泥中通常含有 Au、Ag、Cu、Se、Te、As、Pb、Bi、Ni、Fe、S、Sn 及铂族金属(PGM)元

素^[1]。我国铜阳极泥主要包括 4 种类型: 金与硒含量低且含有铂族金属的高镍硫铜阳极泥; 高碲铜阳极泥; 铅锡含量较高, 但金银含量较低的杂铜阳极泥; 金、银及硒含量较高的其他铜阳极泥^[2]。现主流的铜阳极泥处理工艺均能在不同程度上满足上述物料的处理需求, 均有着广泛的应用^[3-4]。

因大部分高价值金属(金、银等)富集于铜电解后的阳极泥中^[5]，提升铜阳极泥中有价金属的回收率已经成为各企业抢占的“战略制高点”。为了进一步提升铜阳极泥中有价金属的回收率，本文针对云南某铜冶炼企业的实际生产情况，对该工艺中有价金属(包括贵金属金、银，稀散金属硒、碲)、有色金属(铅、镉、铋、铜)的分布情况进行整理统计，

结合分散情况进行探讨，提出改进方向。

1 选冶联合工艺概况

云南某铜冶炼企业铜阳极泥综合回收采用的是选冶联合工艺^[6]。该铜阳极泥处理工艺流程如图 1 所示。

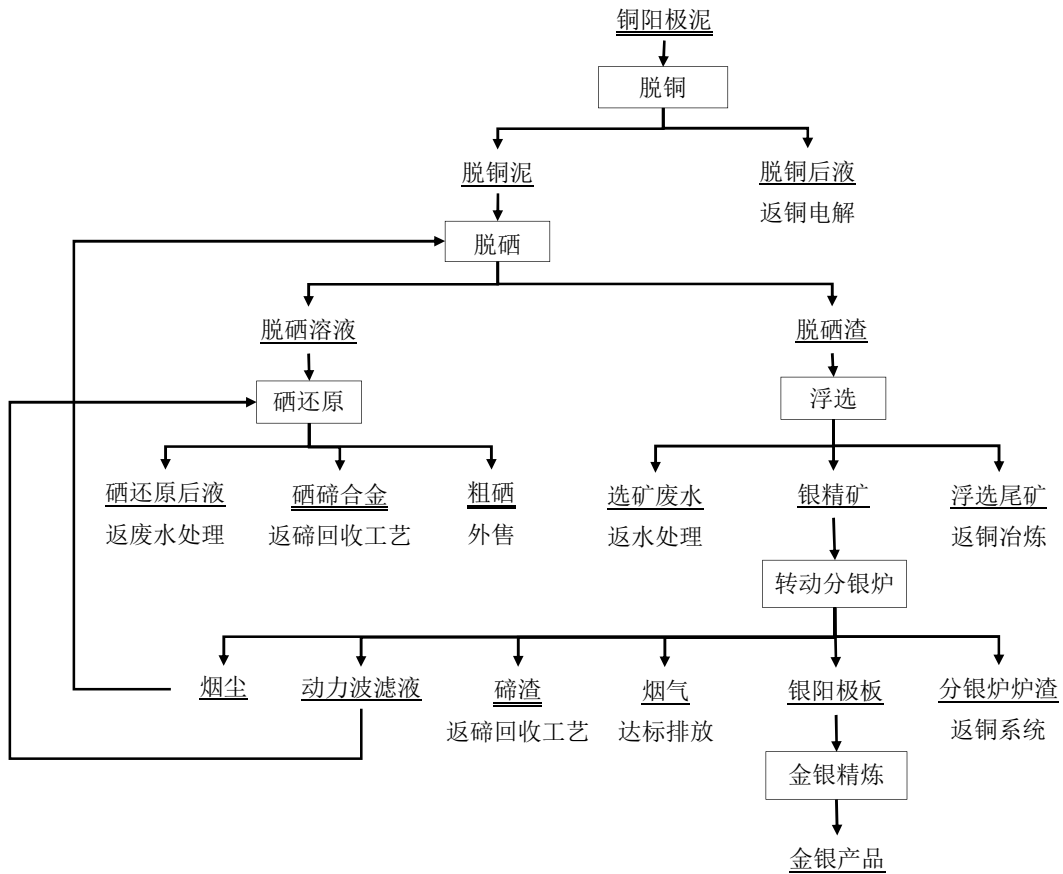


图 1 铜阳极泥选冶联合工艺流程图

Fig.1 Flow chart of the beneficiation and smelting combined process for copper anode slime

图 1 中，可能造成流程分散的物料有：稀贵废渣(铜阳极泥清洗后筛渣)、脱铜后液、硒还原后液、粗硒、浮选尾矿、选矿废水、分银炉炉渣、分银炉碲渣、冶炼烟气。银阳极板-银粉/金粉段拥有独立循环体系，且稀散金属、贱金属已在前端进行分离，对回收率影响较低，故下文统计分析时不予考虑。

2 各金属的分布情况

2.1 原料

本文考察使用该选冶联合工艺在一段时期内存在 3 个不同来源的铜阳极泥合计 4000 余吨，其具体

组份见表 1。

2.2 金属的回收和分布

因各冶炼企业在回收率统计口径上存在一定差异^[7]，同时铜阳极泥处理工艺中的中间物料基本都返回前端的铜冶炼工序，最终又以铜阳极泥的形式返回铜阳极泥处理工序，导致了回收率数据失真。为了规避上述问题，本文对工艺流程中各物料分散点单独计算，剔除循环返料造成的干扰，以得到更为切合实际的情况。即下文中的各物料分散点的分配比数值即可视为该有价金属的直收率。将 3 批铜阳极泥合并作为原料投入工艺中，统计选冶联合工艺处理后各金属的回收及分布情况，结果列于表 2。

表 1 原料成分情况

Tab.1 Composition of the raw material

物料	干重	贵金属		稀散金属		有色金属			
		Au	Ag	Se	Te	Pb	Sb	Bi	Cu
铜阳极泥 1	3511.4 t	0.175%	11.37%	4.56%	0.76%	11.83%	7.87%	1.17%	13.84%
铜阳极泥 2	292.4 t	0.304%	25.74%	7.57%	0.90%	10.89%	7.00%	1.10%	13.86%
铜阳极泥 3	266.0 t	0.171%	12.44%	5.20%	0.62%	11.66%	8.07%	1.13%	14.64%
合计	4069.8 t	7499.4 kg	507.5 t	196.2 t	30.83 t	478.2 t	318.3 t	47.4 t	565.4 t

表 2 金属的分布*

Tab.2 Distribution of the metals

类别	物料	干重/t	Au/kg	Ag/t	Se/t	Te/t	Pb/t	Sb/t	Bi/t	Cu/t
	稀贵废渣	138.4	50.3	3.9	2.1	0.6	/	/	/	3.9
	浮选尾矿 ⁺	2066	174.0	6.2	11.9	9.2	404.4	293.5	27.2	5.2
	粗硒	182.2	8.8	0.4	118.4	3.4	/	/		4.2
	硒碲合金	34	/	/	5.1 (90%)	7.8 (90%)	/	/	6.8	11.9
分布/分散点	硒还原后液		/	/	0.31	0.51	/	3.0	8.0	102.1
	分银炉炉渣	437.1	13.3	1.0	1.1	0.7	7.7	7.7	0.3	0.3
	分银炉碲渣	31.5	4.1	0.4	6.1	4.9 (70%)	0.3	1.2	0.2	0.1
	银阳极板	7310.5	7222.8	476.4	/	/	/	/	0.1	2.5
	脱铜后液		/	/	/	/	/	/	/	431.0
循环物料	分银炉烟尘		18.97	14.18	25.01 (98%)	2.00 (70%)	64.3	6.7	0.9	1.2
	动力波滤液	682 (m ³)	/	/	17.59 (98%)	0.13 (70%)	1.5	1.4	0.4	0.01
无名损失	统计差值		7.17	4.97	8.57	1.61	4.5	4.8	3.7	2.9
	总计		7499.38	507.5	196.20	30.83	478.2	318.3	47.4	565.4
回收	回收量		7244.4	490.8	170.3	11.9	/	/	/	/
	回收率		96.6%	96.7%	86.8%	38.7%	/	/	/	/

*注：可回收部分的数值在表格中以加粗斜体字表示，直收率在含量下方以%表示。

2.2.1 贵金属金、银的回收

在选冶联合工艺中，分银炉烟尘、分银炉碲渣、硒碲合金属于工艺流程的内部循环物料，对整个工艺流程的回收率没有影响。作为选冶联合工艺的核心，4069 t 铜阳极泥经过浮选后产出的银精矿(分银炉生产银阳极板的原料)为 1441 t，折算渣率仅为 35%左右，可有效降低分银炉火法冶炼的负荷，即用更小的炉窑满足生产需求，但浮选工艺也导致了金、银的分散。稀贵废渣来源于铜阳极泥清洗分离的砂石，其中的金银分散是来源于砂石中包裹或附着的铜阳极泥，反复的清洗可以降低其中金、银的含量，然而实际操作中加大清洗频次的边际效果很低。分银炉冶炼烟尘虽然对整体工艺中金、银的回收率没有影响，却与整体工艺中金、银的直收率密切

相关。选冶联合工艺中金、银的直收率分别为 96.31%和 93.88%，叠加流程循环物料分银炉烟尘后，金、银回收率均可以达到 96.6%以上。

2.2.2 稀散金属硒、碲的回收

硒、碲的回收是基于金、银回收的主流程开展，在主流程中将硒、碲分离、富集后，再分别进行提纯。因银阳极板中，硒、碲含量甚微，故前端工序中的分散直接影响最终的回收率。

结合表 2 可以看出，在不考虑分银炉烟尘、动力波滤液中硒直收率的前提下，硒在工艺流程中分配比高达 21.71%(分银炉烟尘含硒 25.0 t，动力波滤液含硒 17.6 t，合计占铜阳极泥总硒量 196.2 t 的 21.71%)，表明铜阳极泥有约 1/5 的硒在流程中不断循环，这也是限制该工艺中硒直收率提升的关键因

素。碲最大的分散点为浮选尾矿，其来源为铜阳极泥中未能氯化进入溶液中的碲。在浮选工艺后，受碲可浮选性较硒更差的原因，更多的碲残留于尾矿中，只有 1/3 左右能够进入银精矿中；硒碲合金中的碲来源于氯化脱硒后的含硒碲溶液，在硒还原工艺中，为了确保粗硒品质，便于后续真空蒸馏精炼，必须控制含碲量，故碲单独还原富集成为硒碲合金。

硒、碲的损失主要是分银炉的烟气。浮选后的铜阳极泥中的硒、碲部分进入精矿，硒较碲极易挥发，进而银精矿中的硒绝大部分都进入烟气，通过动力波系统后，未能被捕集的硒、碲随烟气排放造成损失。

在现有选冶联合工艺中，硒直收率为 60.36%，叠加烟尘、滤液的循环量占比、硒碲合金和分银炉

碲渣进入碲回收工艺后的返回量，整个流程硒的回收率 86.77%。含碲物料需要通过碲回收工艺处理，直收率为 33.89%，叠加烟尘、滤液的循环量占比而增加的回收率后，整体工艺碲的回收率为 38.68%。

3 有价金属的分散及工艺改进探讨

3.1 贵金属金、银

根据表 2 数据，选冶联合工艺中金、银的直收率分别为 96.31% 和 93.88%，叠加流程循环物料分银炉烟尘后，金、银的回收率均可以达到 96.6% 以上。从提高直收率的角度，扣除工艺流程中金银的富集点(银阳极板)外，金银在其余物料中的分散比例如图 2 所示。

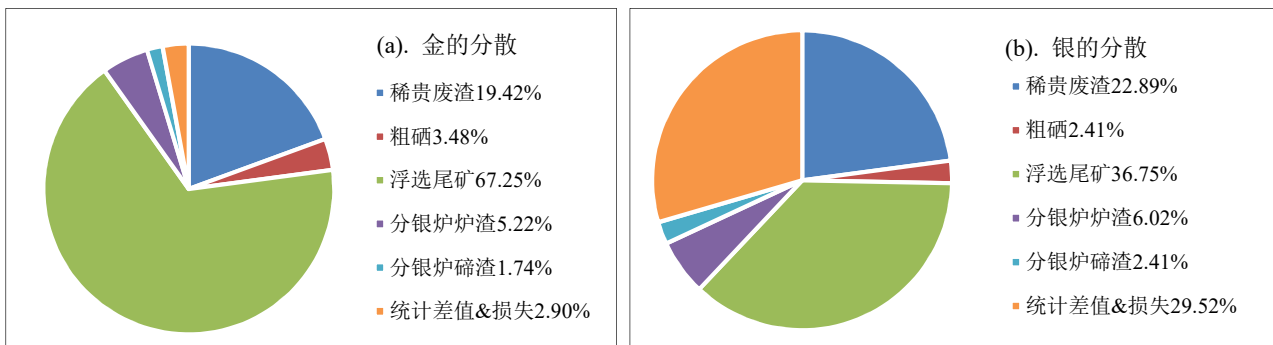


图 2 选冶联合工艺中金(a)和银(b)的分散比率

Fig.2 Dispersion ratio of gold (a) and silver (b) during the smelting combined process

由图 2 可以看出，在选冶联合工艺中，金最大的分散点在于浮选尾矿和稀贵废渣之中，两者占总分散量的 86% 以上。银最大的分散点在于浮选尾矿、稀贵废渣和损失中，三者占总分散量的 89%。故从提高金、银直收率的角度，需要重点针对上述物料进行工艺强化。主要包括以下三方面的措施：

1) 浮选尾矿。降低浮选尾矿中金的关键工艺控制参数在于脱硒工艺中金的氯化程度。浮选尾矿的含金量反比于脱硒工艺中金的氯化程度，正比于脱铜后的铜阳极泥含铜量。生产实践表明，当铜阳极泥含铜在 4%，脱硒中金的氯化程度为 60% 时，浮选尾矿含量在 100 g/t 左右波动；当铜阳极泥含铜降低至 3%，脱硒中金的氯化程度可以达到 70% 时，浮选尾矿含金可以降低至 60 g/t。因此，需要提升脱铜设备的工艺效果，最大限度降低含铜量；同时延长脱硒的氯化作业时间，提高氯化效果，从而达到降低浮选尾矿中金的分散的效果。

浮选工序的关键工艺控制参数为料浆的擦洗效

果，通过调控料浆浓度、酸度、铁屑加入量来强化擦洗可以增大金、银的比表面积，提高其可浮选性。虽然可通过增加扫选环节来提高银的直收率，但会降低精矿中银的品位，进而增加分银炉的生产负荷。浮选尾矿的离线回收也是提高铜阳极泥中金、银回收率的方式之一，诸如采用真空蒸馏等方式分离铅、铋、铜等贱金属后，蒸馏渣可以直接返回分银炉冶炼工艺中。

2) 稀贵废渣。铜阳极泥清洗后产出的稀贵废渣，其中金、银分散主要是物理夹带造成的，该问题的根源在于铜阳极浇铸过程中脱模剂(主要成份为 SiO_2) 的使用。脱模剂比表面积较大，容易夹带的阳极泥，需在铜阳极泥浆化段去除。否则 SiO_2 会在浮选工序造成对金、银的包裹，显著增加金、银在浮选尾矿中的分散程度。可借助滚筒、旋流清洗等设备，对稀贵废渣进行深度清洗，回收夹带的铜阳极泥。在铜阳极板浇铸工序采用含 SiO_2 更少的脱模剂，将会从源头对该情况起到明显的改善作用。

3) 分银炉烟尘。银在分银炉烟尘中的分配比达到 2.79%，虽然其对回收率影响很小，但严重制约着选冶联合工艺中银的直收率。银精矿进入分银炉后，随高温冶炼烟气的挥发是造成分银炉烟尘含银的最根本原因，可以将银精矿制粒并采用均衡进料的模式，大幅减少烟尘的产生，即可降低烟尘中银的分配比。

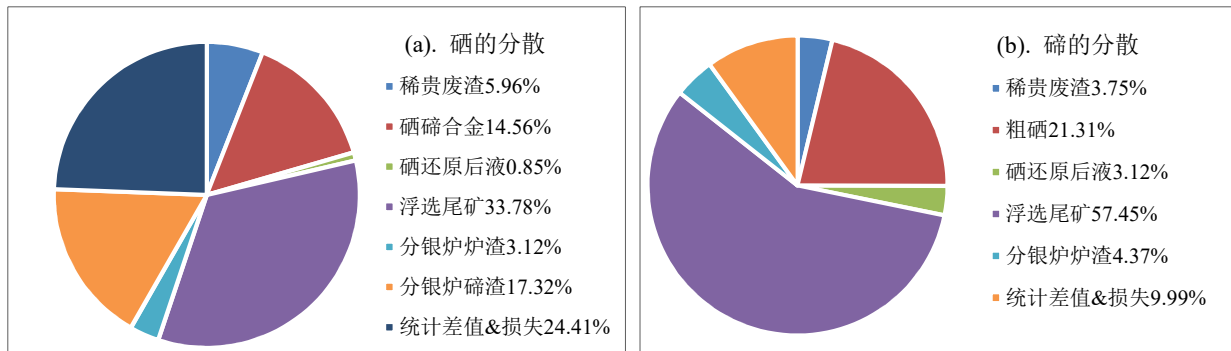


图 3 选冶联合工艺中硒(a)和碲(b)的分散比率

Fig.3 Dispersion ratio of selenium (a) and tellurium (b) during the smelting combined process

从图 3 可以看出，硒、碲共同的最大分散点均是浮选尾矿。此外，硒主要分散于硒碲合金、分银炉碲渣及无名损失中；碲主要分散点为粗硒及无名损失。为提高硒、碲回收率，需降低其在上述物料中的分散，可以采取以下措施：

1) 浮选尾矿。关键控制参数在于铜阳极泥氯化工艺中硒、碲的浸出率。若要提高该工艺效果，需要增强反应过程中的氯化氛围。现行脱硒采用的氯化剂是氯酸钠水溶液，其与酸反应会产生次氯酸钠和氯气，结合环保要求，避免大量氯气的无序溢散，需采用密闭性更强的反应釜，延长氯化时间，有效提高硒、碲浸出率^[8]。

2) 无名损失。主要是分银炉的烟气。为了提高银精矿中硒、碲的捕集率，需要强化动力波的喷淋效果，采用螺旋喷嘴替代传统的直喷模式，增加对烟气的洗涤净化能力；在分银炉吹炼阶段提高洗涤液喷射压力，针对性捕集烟气中集中挥发的硒、碲。

3) 粗硒。铜阳极泥氯化后，近 70% 硒和 35% 碲进入到脱硒后液中，在硒还原的后期，随着溶液含硒量降低，碲还原速率也明显提升。因此，若要抑制碲被还原进入粗硒中，可在还原时引入高氯体系，抑制碲的还原速率，提高硒与碲的分离效果。

3.3 其他有色金属

除铜返回生产系统回收外，铅、铋、铊在现有工艺中没有回收环节，剔除流程循环物料(分银炉烟

3.2 稀散金属硒、碲

如前所述，叠加流程循环物料后，选冶联合工艺中硒、碲的回收率分别为 86.77%、38.68%。从提高直收率的角度，扣除工艺流程中硒的富集点(粗硒)、碲的富集点(硒碲合金、分银炉碲渣)后，剔除流程循环物料(分银炉烟尘、动力波滤液)后，硒、碲在其余物料中的分布占比见图 3。

尘、动力波滤液)后，铅、铋、铊、铜在其余物料中的分布占比如图 4 所示，其综合回收思路如下：

1) 铅、铋的回收。若要开展这铅、铋、铊的回收，最佳工艺点是浮选尾矿，即可以采用离线处理的方式，例如搭配进入铜冶炼烟尘处理系统，作为添加剂搭配回收铅、铋、铊^[9]。

2) 铊的回收。现阶段硒还原后液中分散有铜阳极泥中 17.28% 的铊，但需指出的是，该占比与脱硒氯化效果成正比，在前端强化对金、硒、碲浸出的同时，铊也将增加进入溶液的占比，故对硒还原后液离线单独回收铊将更具有经济意义。

3) 铜的回收。铜阳极泥的脱铜效果直接影响着后续铜在流程中的分散大小，而且铜的有效脱除也将对脱硒氯化、分银炉冶炼的工艺控制带来正贡献效果。可以通过增加脱铜设备能力、增设预脱铜设备或采用氧压脱铜等方式来有效解决。

4 结论

1) 云南某铜冶炼企业采用选冶联合工艺进行铜阳极泥综合回收。基于 4000 t 铜阳极泥生产回收数据的统计分析，贵金属金、银回收率分别为 96.6%、96.7%，稀散金属硒、碲回收率分别为 86.8%、38.7%，其他有色金属除铜外，铅、铋、铊在现有工艺中没有回收环节。提高分散在不同物料中的有

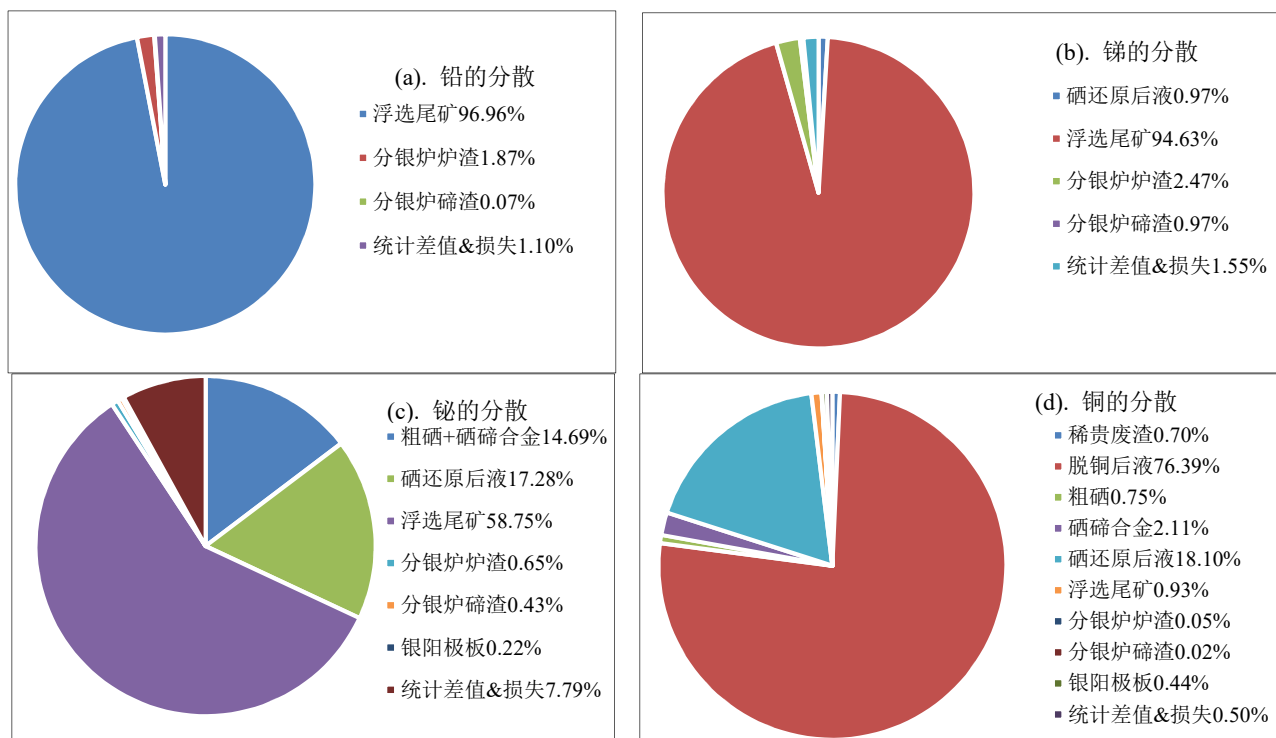


图4 选冶联合工艺中铅(a)、锑(b)、铋(c)和铜(d)的分散比率

Fig.4 Dispersion ratio of lead (a), antimony (b), bismuth (c) and copper (d) during the smelting combined process

价金属和有色金属回收率具有重要的意义。

2) 贵金属金、银主要分散在于浮选尾矿、稀贵废渣中，分别占总分散量的 86%、89%。稀散金属碲、碲中，碲主要分散在浮选尾矿、冶炼烟气中，合计占总分散量的 58%；碲主要分散在浮选尾矿、粗碲中，合计占总分散量的 78.76%。有色金属中铅、锑、铋主要分散在浮选尾矿，分别占总分散量的 96.96%、94.63%、58.75%；铜主要分散在脱铜后液中，占总分散量 76.39%。

3) 氯化工艺是选冶联合工艺综合回收的关键控制点，不断强化和提高氯化效果，将有助于实现金、碲、碲、铋的回收。浮选尾矿是富集碲及铅、锑、铋的良好原料，将其离线单独处理，将可以进一步拓展铜阳极泥综合回收的覆盖面。

参考文献:

- [1] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993: 233-235.
- [2] 王中奎. 对我国废杂铜进口现状的分析[J]. 世界有色金属, 2001(11): 40-43.
- [3] 叶钟林, 李玉东, 许波. 铜阳极泥综合回收的技术经济分析[J]. 云南冶金, 2020, 49(6): 73-77.
YE Z L, LI Y D, XU B. Technology and economic analysis on comprehensive recovery of copper anode slime[J]. Yunnan Metallurgy, 2020, 49(6): 73-77.
- [4] 孔祥峰, 邓聚海. 铜阳极泥处理研究现状[J]. 世界有色金属, 2019(10): 169-171.
- [5] 姚玉田. 贵金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 233-235.
- [6] 刘文权. 选冶联合流程工艺生产白银的实践[J]. 中国有色冶金, 2005(5): 32-35.
LIU W Q. Practice of concentration and smelting process in silver production[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2005(5): 32-35.
- [7] 王鹏程, 王冲, 叶钟林, 等. 金属回收率模型构建及影响因子分析[J]. 矿冶工程, 2018(8): 152-157.
WANG P C, WANG C, YE Z L, et al. Model construction of metal recovery rate and impact factors analysis[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018(8): 152-157.
- [8] 李超, 刘述平, 徐凌飞, 等. 铜阳极泥中综合回收碲、碲、金等金属的研究[J]. 广州化工, 2019(12): 90-92.
- [9] 史清升, 谢刚, 李荣兴, 等. 还原-浸出法分离回收铜冶炼脱碲渣浮选尾矿中铅的研究[J]. 有色金属工程, 2019(12): 41-48.
SHI Y S, XIE G, LI R X, et al. Study on separation and recovery of lead from flotation tailings of copper smelting selenium removal residue by reduction-leaching[J]. Non Ferrous Metal Engineering, 2019(12): 41-48.