

## 青海某铜阳极泥的工艺矿物学

张慧婷<sup>1,2,3</sup>, 翁存建<sup>1,2,4</sup>, 赖春华<sup>1,2</sup>, 王训青<sup>1,2</sup>, 王铎泰<sup>1,2</sup>, 刘远<sup>2</sup>

(1. 西部矿业集团科技发展有限公司, 青海 西宁 810006; 2. 青海省高原矿物加工工程与综合利用重点实验室, 青海 西宁 810006; 3. 江西理工大学, 江西 赣州 341000; 4. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710000)

**摘要:** 为了查明青海某铜阳极泥中贵金属的矿物组成、嵌布关系等特征, 优化铜阳极泥中贵金属提取工艺, 采用化学分析方法、XRD、SEM 电镜和能谱分析等手段对青海某铜阳极泥进行了详细的工艺矿物学研究。结果表明: 铜阳极泥中颗粒粒度 <38  $\mu\text{m}$  69.22%, 38~45  $\mu\text{m}$  8.58%, >45  $\mu\text{m}$  22.20%; 主要元素为 Pb、Cu、Se、Au、Ag, 其含量分布为 25.43%、18.01%、4.23%、1161.4 g/t、70446.1 g/t; 主要物相有铅矾(硫酸铅)、硒铜银矿、硒银矿、铜的砷酸盐(光线矿或翠绿砷铜矿、羟砷铜矿)、铜的氧卤化物或氢氧卤化物(氯铜矿或斜氯铜矿、副氯铜矿)、铋的砷酸盐、锡石、硅酸盐矿物等; 金的粒度分布小于 2  $\mu\text{m}$ , 形态主要为圆点状, 与硒铜银矿边缘或包裹连生; 银的粒度分布不均匀, 最大粒度为 20  $\mu\text{m}$ , 最小粒度小于 5  $\mu\text{m}$ , 主要以硒铜银矿、硒银矿、硫铜银矿、卤化银形式存在。

**关键词:** 铜阳极泥; 工艺矿物学; 贵金属; 金; 银

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.035

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2022)02-0200-06

铜阳极泥中含有大量的贵金属, 如金、银、铂、钯、硒等稀贵金属元素, 这些贵金属在各个领域应用广泛, 是国家的重要战略资源<sup>[1]</sup>。铜阳极泥是粗铜在电解过程中产生的不溶固体, 其成分主要取决于铜阳极的成分、铸造质量和电解的技术条件<sup>[2-3]</sup>。因此, 查明铜阳极泥中主要有价矿物的组成、嵌布关系等特征, 对后续优化铜阳极泥中稀贵金属的高效综合回工艺具有重要的意义。

全湿法工艺流程、半湿法工艺流程、火法流程仍是国内外处理阳极泥的主要工艺<sup>[4-5]</sup>。国内外科研工作者对铜阳极泥的综合处理及利用进行了大量研究, 现有的处理工艺中仍存在一些关键技术问题, 如金的直收率低、损失严重, 金产品中铜碲铋等杂质含量多, 铅砷等毒害元素残留严重, 稀散金属碲等失散严重<sup>[6-7]</sup>等。

## 1 实验方法

本文采用化学分析方法、XRD 对阳极泥进行化学组成和物相分析, 然后将铜阳极泥与环氧树脂混合后, 利用制样机进行制样、抛光后, 通过表面处理机在样品表面蒸镀一层碳膜, 制成光片; 利用 SEM 电镜和能谱仪对铜阳极泥进行矿物嵌布关系、矿物组成和结构特征分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜阳极泥粒度分布

采用标准泰勒筛对铜阳极泥进行了筛分分析, 分析结果见表 1。由表 1 可知, 铜阳极泥中 <0.038 mm 粒级的占阳极泥的 69.22%, 0.038 ~ 0.045 mm 粒级的占阳极泥的 8.58%, >0.045 mm 粒

收稿日期: 2020-05-15

基金项目: 青海省科技计划项目(2021-ZJ-975Q); 青海省重大科技专项(2018-GX-A7); 青海省企业技术创新项目(2019-JC-10)

作者简介: 张慧婷(1990-), 女, 在读博士研究生, 选矿工程师, 主要从事有色金属矿选矿技术开发及工艺矿物学方面的研究。

通信作者: 翁存建(1990-), 男, 在读博士研究生, 选矿工程师, 主要从事有色金属矿选矿技术开发及工艺矿物学方面的研究。

表 1 铜阳极泥粒度分布

粒度/mm	重量/g	分布率/%
+0.045	96.20	22.20
-0.045+0.038	37.20	8.58
-0.038	300.00	69.22
合计	433.40	100.00

级的占阳极泥的 22.20%。

### 2.2 铜阳极泥化学组成

通过对铜阳极泥进行能谱化学成分分析见图 1，化学元素定量分析见表 2，结果表明阳极泥中富含贵金属 Au 1161.4 g/t、Ag 70446.1 g/t；贱金属主要为 Cu 18.01%、Pb 25.43%（见表 2）。因此综合回收铜阳极泥中的 Au、Ag、Pb、Cu，除去铜阳极泥中的 As，减少环境污染，是当前阳极泥生产工艺优化的重中之重。

### 2.3 铜阳极泥的 XRD 分析

通过对铜阳极泥进行 XRD 衍射分析可知，铜阳极泥的主要物相为铅矾（硫酸铅）、硒铜银矿、硒银矿、铜的砷酸盐（光线矿或翠绿砷铜矿、羟砷铜矿）、铜的氧卤化物或氢氧卤化物（氯铜矿或斜氯铜矿、副氯铜矿）、铈的砷酸盐、锡石、硅酸盐矿物等（见图 2）。

### 2.4 扫描电镜

#### 2.4.1 金

铜阳极泥中金的含量为 1161.4 g/t，金主要与

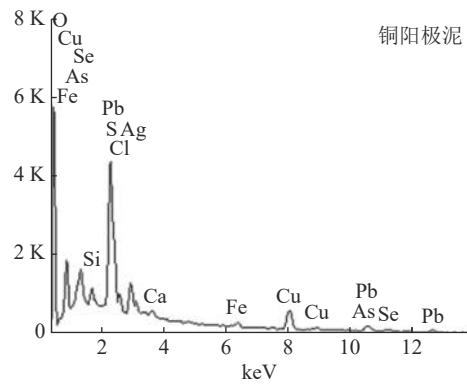


图 1 铜阳极泥 EDS 分析

Fig.1 EDS spectra of copper anode slime

表 2 阳极泥多元素化学分析定量结果/%

Pb	Cu	Zn	SiO <sub>2</sub>	S	Fe	As	Au	Ag*
25.43	18.01	0.65	0.58	7.35	0.18	0.58	1161.4	70446.1

\*单位为g/t。

硒铜银矿边缘或包裹连生；粒度分布小于 2 μm，形态主要为圆点状（图 3、4）。

#### 2.4.2 银

铜阳极泥中银的含量为 70446.1 g/t，银主要以硒化物的形式存在，为硒铜银矿、硒银矿，除此之外有少量的硫铜银矿以及卤化银。铜阳极泥中银矿物粒度分布不均匀，大颗粒银粒径为 20 μm，其形态为粒状、长条状、片状。铜阳极泥中大部分银为粒径小于 5 μm，其形态主要为月牙

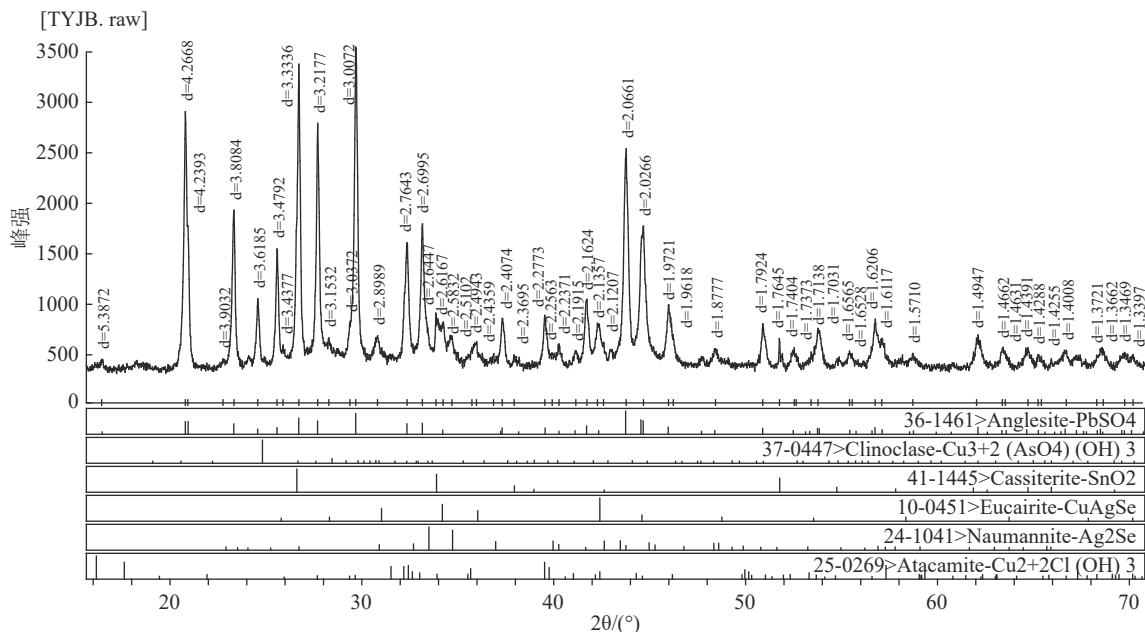


图 2 铜阳极泥 XRD 分析

Fig.2 XRD analysis of copper anode slime

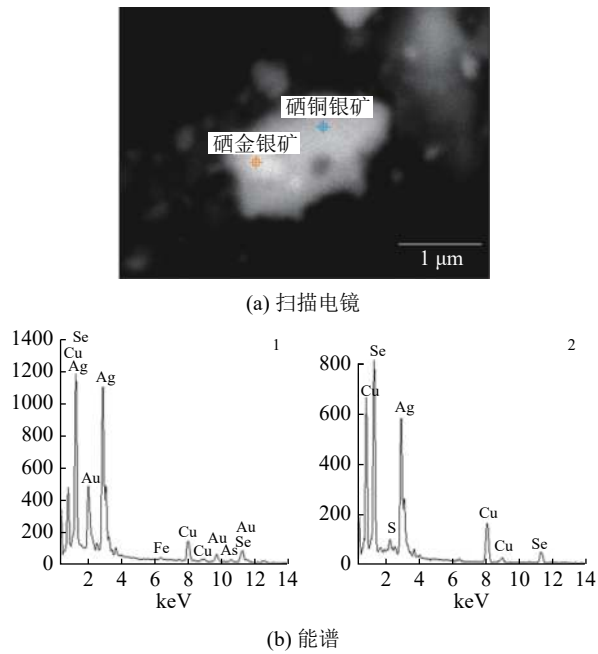


图3 硒铜银矿内部包裹硒金银矿扫描电镜 (a) 及能谱 (b)  
 Fig.3 Scanning electron microscope (a) and energy spectrum (b) of selenium copper and silver ore encase

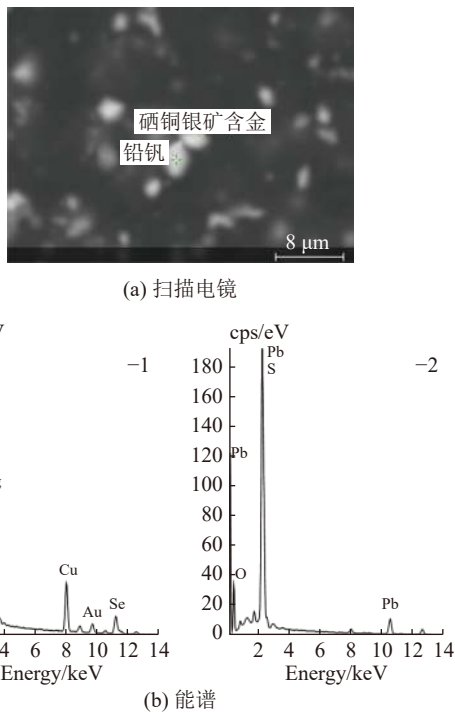


图4 硒铜银矿内部包裹单体金颗粒扫描电镜 (a) 及能谱 (b)  
 Fig.4 Scanning electron microscope (a) and energy spectrum (b) of monomer gold particles coated in selenium copper and silver ore

状、三角状、圆环状、长条状以及不规则形状 (图5~8)。

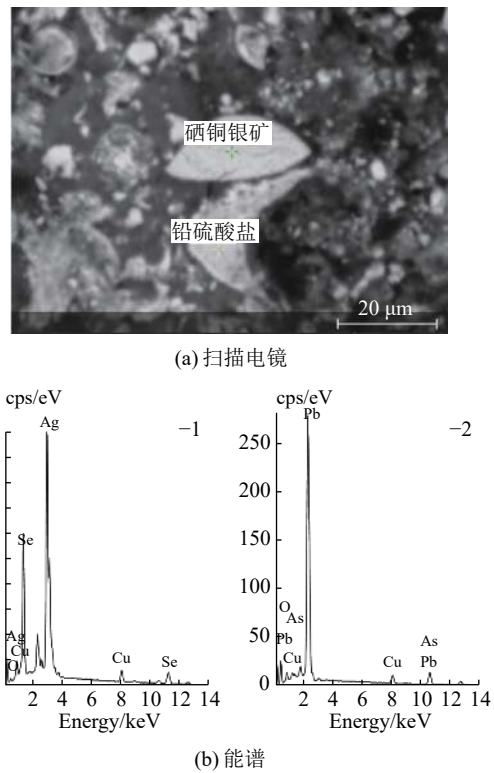


图5 月牙状硒铜银矿颗粒扫描电镜 (a) 及能谱 (b)  
 Fig.5 Scanning electron microscope (a) and energy spectrum (b) of crescent-shaped selenium-copper-silver ore particles

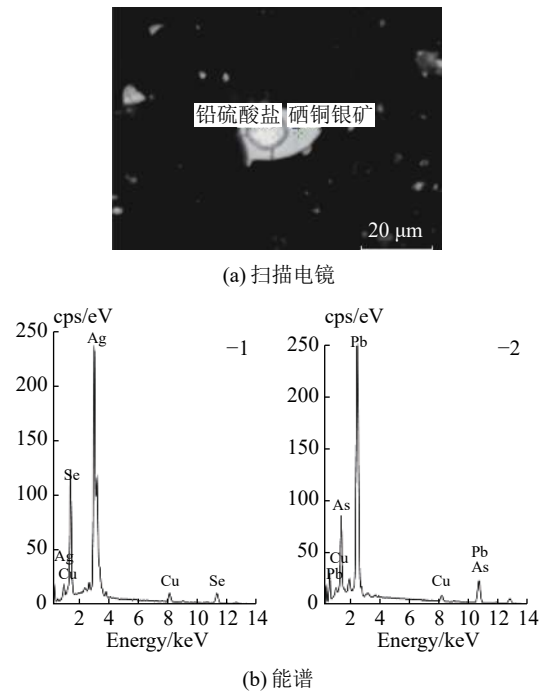


图6 硒铜银矿内部包裹铅硫酸盐颗粒扫描电镜 (a) 及能谱 (b)  
 Fig.6 Scanning electron microscope (a) and energy spectrum (b) of lead sulfate particles coated in selenium copper and silver ore

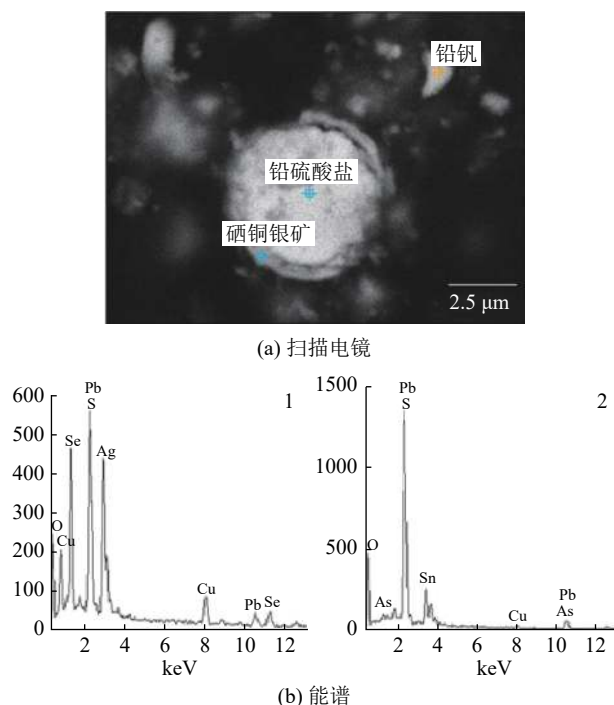


图7 硒铜银矿呈圆环状内部包裹铅硫酸盐颗粒扫描电镜 (a) 及能谱 (b)  
Fig.7 Scanning electron microscopy (a) and energy spectrum (b) of lead sulfate particles wrapped in a circular ring of selenium copper and silver ore

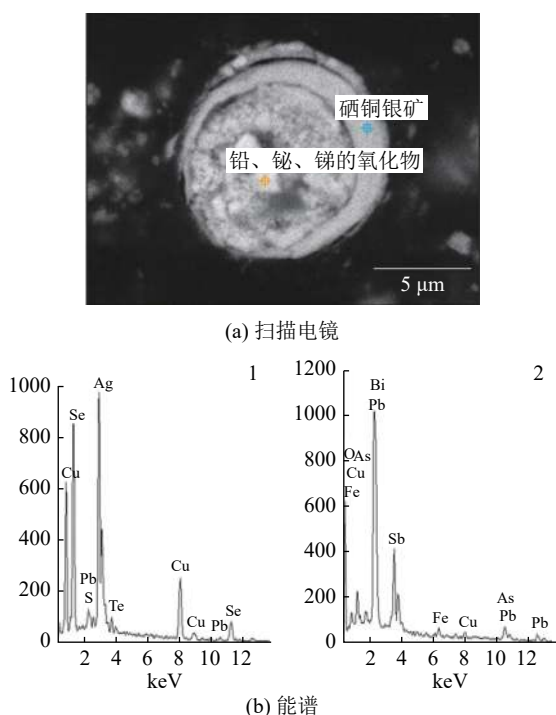


图8 硒铜银矿呈月牙状内部包裹铅、铋、锑的氧化物颗粒扫描电镜 (a) 及能谱 (b)  
Fig.8 Scanning electron microscopy (a) and energy spectrum (b) of oxide particles in selenium-copper-silver ore with crescent shaped interior encase of lead, bismuth and antimony

### 2.4.3 铜

铜阳极泥中的铜以铜的砷酸盐（光线矿或翠绿砷铜矿、羟砷铜矿）、铜的氧卤化物或氢氧卤化物（氯铜矿或斜氯铜矿、副氯铜矿）形式存在（图9~10）。

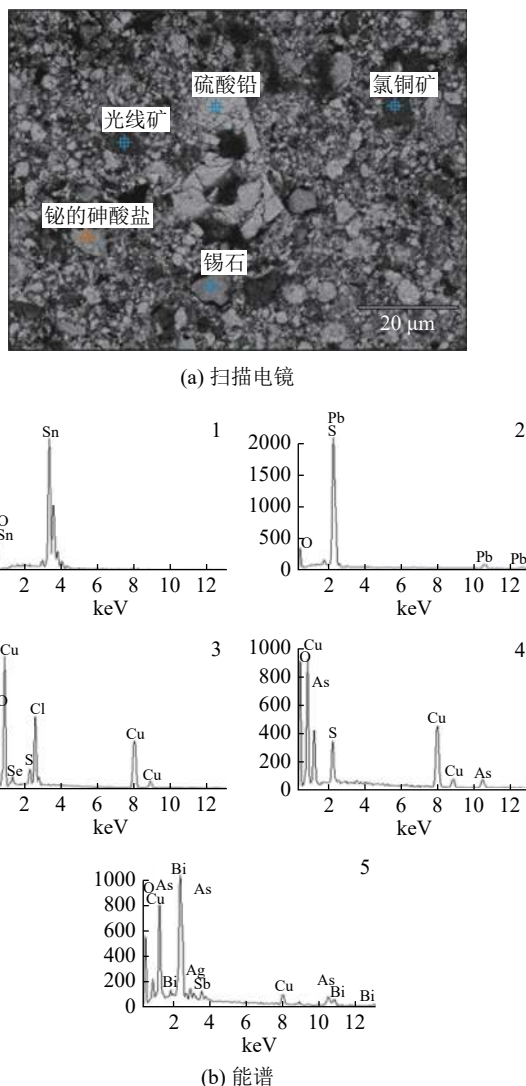


图9 铜阳极泥中铜、铅、铋、锡的物相形态扫描电镜 (a) 及能谱 (b)

Fig.9 Scanning electron microscopy (a) and energy spectrum (b) of physical phase morphology of copper, lead, bismuth and tin in copper anode slime

铜的砷酸盐是铜阳极泥中的主要物质，其中常常包裹有硫酸铅、硒铜银矿、硒银矿、重晶石、锡石等各种物质。研究表明，铜阳极泥的铜物相中铜的砷酸盐占 91.02%，硒铜银矿占 2.74%，硫酸铜银矿占 2.76%，铜的氧卤化物或氢氧卤化物占 1.82%，砷铜矿占 1.31%，除以上物质之外，还存在微量的硫酸铜、辉铜矿、赤铜矿等。

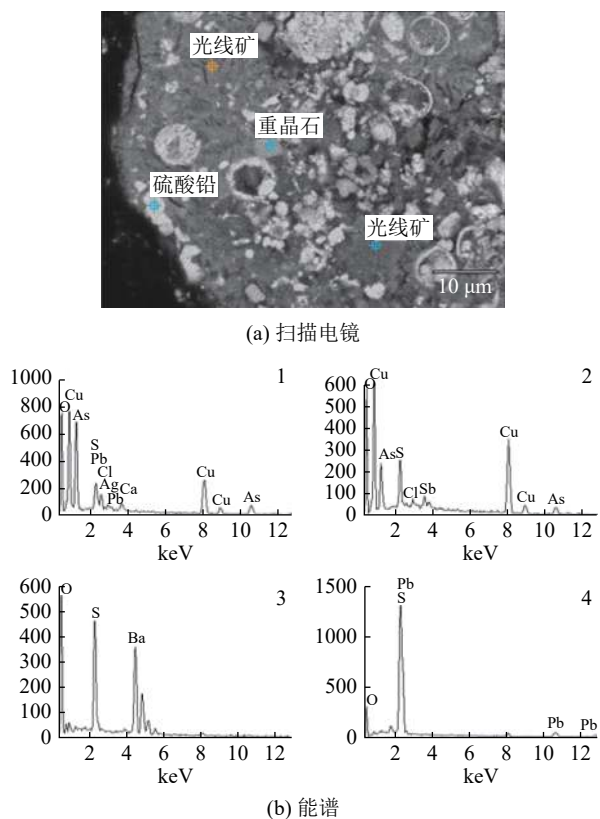


图 10 铜阳极泥中铜、铅、钡的物相形态扫描电镜 (a) 及能谱 (b)

Fig.10 Scanning electron microscopy (a) and energy spectra (b) of Cu, Pb and Ba in copper anode slime

由于铜阳极泥颗粒较细，成分复杂，其铜物相通常混杂有银、铅、硒、铋、氯等元素。

#### 2.4.4 铅

铅作为铜阳极泥中重要的贱金属，经扫描电镜分析结果可知，铅主要以硫酸铅的形式存在，硫酸铅形态各异，主要以圆点状、不规则状形式存在，颗粒粒度在 2~20 μm (图 9、10、11)。

#### 2.4.5 其他物质

除上述矿物以外，铜阳极泥中还发现了一定量的锡石、砷酸铋、硫酸钡、砷酸铋。其中，砷酸铋常被硫酸铅包裹，粒径小于 5 μm；硫酸钡的形状不规则，粒径在 6~25 μm 之间。由于铜阳极泥中砷含量较高，在铜阳极泥的处理工序中要严格控制砷的处理，以免对环境造成污染。

综上所述，铜阳极泥中主要物相包括金及其合金、银化合物、铜化合物、铅化合物、砷铋化合物、硫酸钡等。从结构上看，铜阳极泥常成团状，各物质互相掺杂(见图 9、10、11)；铜阳极泥中的铜以铜的砷酸盐形式存在，其中常常包裹

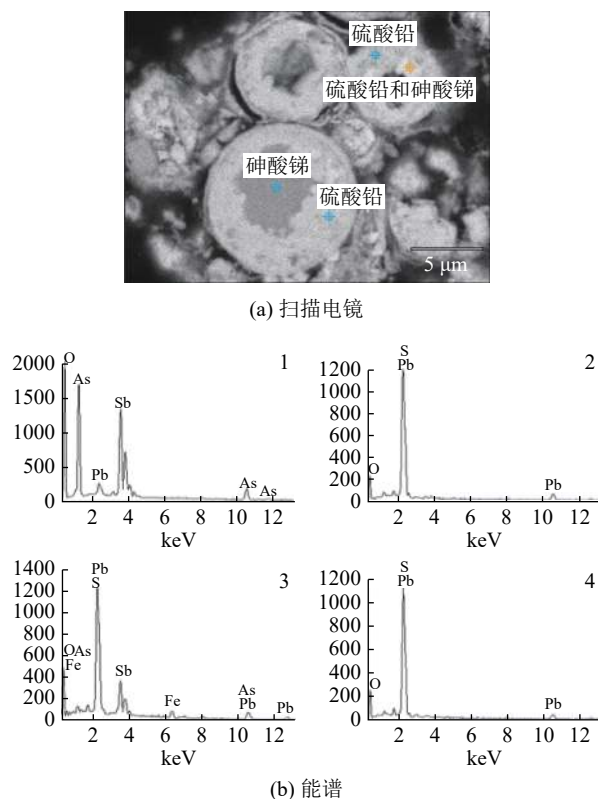


图 11 铜阳极泥中铅、铋的物相形态扫描电镜 (a) 及能谱 (b)

Fig.11 Phase morphology of lead and antimony in copper anode slime (a) and energy spectrum (b)

有硫酸铅、硒铜银矿、硒银矿、重晶石、锡石等各种物质(见图 10)；由于铜阳极泥颗粒较细，成分复杂，其铜物相通常混杂有银、铅、硒、铋、氯等元素。

### 3 结 语

(1) 铜阳极泥中主要贵金属为 Au 1161.4 g/t、Ag 70446.1 g/t；贱金属主要为 Cu 18.01%、Pb 25.43%；粒度-0.038 mm 69.22%，粒度为 0.038~0.045 mm 8.58%，粒度+0.045 mm 22.20%。

(2) 铜阳极泥中主要物相有铅矾、硒铜银矿、硒银矿、铜的砷酸盐（光线矿或翠绿砷铜矿、羟砷铜矿）、铜的氧卤化物或氢氧卤化物（氯铜矿或斜氯铜矿、副氯铜矿）、铋的砷酸盐、锡石、硅酸盐矿物等。

(3) 金、银是主要贵金属，金主要与硒铜银矿连生，粒径小于 2 μm，形态主要为圆点状；银主要以硒银矿、硒铜银矿的形式存在，银矿物粒度分布不均匀，大颗粒银粒径为 20 μm，其形态为

粒状、长条状、片状，小颗粒银为粒径小于5  $\mu\text{m}$ ，其形态主要为月牙状、三角状、圆环状、长条状以及不规则形状。

(4) 铜、铅作为主要贱金属，铜为铜的砷酸盐（光线矿或翠绿砷铜矿、羟砷铜矿）、铜的氧卤化物或氢氧卤化物（氯铜矿或斜氯铜矿、副氯铜矿）；铅为硫酸铅。

### 参考文献：

- [1] 郑若峰, 刘川, 秦渝. 铜镍电解阳极泥中金、铂、钯的提取试验研究[J]. *黄金*, 2004, 25(6):37.  
ZHENG R F, LIU C, QIN Y. Experimental study on the extraction of gold, platinum and palladium from copper-nickel electrolytic anode mud[J]. *Gold*, 2004, 25(6):37.
- [2] WANG X W, CHEN Q Y, YIN Z L, et al. Identification of arsenate antimonates in copper anode slimes[J]. *Hydrometallurgy*, 2006(84):211-217.
- [3] 黄旺银, 苏庆平. 铜湿法冶金现状及发展趋势[J]. *安徽化工*, 2011, 37(2):13-14.  
HUANG W Y, SU Q P. The situation and development of copper hydrometallurgy[J]. *Anhui Chemical*, 2011, 37(2):13-14.
- [4] ANTIPOV N I, TARASOV A V. Hydrometallurgical methods of recycling interelectrode slime[J]. *Metallurgist*, 2002, 46:229-233.
- [5] 郭学益, 肖彩梅, 钟菊芽, 等. 铜阳极泥处理过程中贵金属的行为[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5):991-998.  
GUO X Y, XIAO C M, ZHONG J Y, et al. The behavior of noble metal in the treatment of copper anode slime[J]. *The Chinese of Nonferrous Metals Society*, 2010, 20(5):991-998.
- [6] 柳青, 王吉坤. 国内主要厂家阳极泥处理工艺流程改进状况[J]. *南方金属*, 2008, 2(2):25-27.  
LIU Q, WANG J K. The improvement status of anode slime treatment process in China[J]. *Southern Metals*, 2008, 2(2):25-27.
- [7] 王玮, 唐尊球, 陈晓东. 论金川集团有限公司原生铜精矿及二次铜精矿所产阳极泥处理工艺[J]. *有色冶金设计与研究*, 2002, 23(3):16-20.  
WANG W, TANG Z Q, CHEN X D. The technology of the treatment of the anode slime of the primary copper concentrate and secondary copper concentrate in Jinchuan[J]. *Nonferrous Metals Engineering & Research*, 2002, 23(3):16-20.

## Technological Mineralogy of a Copper Anode Slime in Qinghai

Zhang Huiting<sup>1,2,3</sup>, Weng Cunjian<sup>1,2,4</sup>, Lai Chunhua<sup>1,2</sup>, Wang Xunqing<sup>1,2</sup>, Wang Huatai<sup>1,2</sup>, Liu Yuan<sup>2</sup>  
(1. Technology development of western mining group co., Ltd., Xining, Qinghai, China; 2. Qinghai Province Key Laboratory of Plateau Mineral Processing Engineering and Comprehensive Utilization, Xining, Qinghai, China; 3. Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China; 4. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi, China)

**Abstract:** In order to improve the technology of the process of noble metal extracted from high lead copper anode slime, the technological mineralogy investigation of the anode slime was studied by chemical analysis methods, XRD, particle size analysis, SEM and EDS. The results showed that the particle size in the anode slime which was less than 38  $\mu\text{m}$  accounted for 69.22%, the particle size ranged from 38 to 45  $\mu\text{m}$  accounted for 8.58%, and that of more than 45  $\mu\text{m}$  accounted for 22.20%. The main elements were Pb, Cu, Se, Au, Ag, and its content distribution was 25.43%, 18.01%, 4.23%, 1161.4 g/t, 70446.1 g/t. The main phases were lead alum (lead sulfate), selenium copper silver ore, selenium silver ore, copper arsenate (light ores or emerald green arsenic copper ores, hydroxyarsenic copper ores), copper oxyhalides or oxyhydrogen halides (chlor-copper ores, oblique chlor-copper ores, para-chloro-copper ores), antimony arsenate, cassiterite, silicate minerals, etc.. The gold particle size was less than 2  $\mu\text{m}$ , the shape is mainly dots, and it is connected with the edge or package of the selenium copper silver mine. The silver particle size was uneven, with a maximum particle size of 20  $\mu\text{m}$  and a minimum particle size of less than 5  $\mu\text{m}$ . The main phases were selenium copper silver ores, selenium silver ores, sulfur copper silver ores, and silver halide.

**Keywords:** Copper anode slime; Process mineralogy; Noble metal; Gold; Silver