

# 某富含金银阳极泥矿的工艺矿物学研究\*

郭军, 邱伟明, 陈锋, 肖寄光, 袁齐, 黄锐

(广东省韶关市质量计量监督检测所, 广东 韶关 512023)

**摘要:**采用 XRF、XRD、粒度仪分析、扫描电镜分析等分析方法对某富含金银阳极泥矿的成分、粒度、物相等进行了研究。结果表明:此阳极泥矿粒度细、结构复杂,富含金、银,总含量达到 10.42%,主要有色金属为铜、铅,含量分别为 17.26%、13.28%;阳极泥矿中金主要以金银合金的形式存在,少部分包裹在硒化铜及硫酸铅中并伴随少量的银、锑等元素;银主要以硒化银、硒酸化银、铜银硒、金银合金及包裹在硫酸铜或者硫酸铅中形成共生化合物等形式存在;铜主要以硫酸铜化合物形式存在,硫酸铜是阳极泥矿的基底,并附存大量的其它杂质元素;铅主要以硫酸铅、硫酸铅钡、砷酸锑铅并伴有锑、金、银、砷等元素的形式存在。除此之外,阳极泥矿中还含有硫酸钡、硫酸锑等化合物。通过分析此阳极泥矿中金、银元素及主要杂质元素铜、铅的成分与赋存状态,为制定高效提取金、银的工艺流程奠定了基础。

**关键词:**阳极泥矿;贵金属;工艺矿物学;赋存状态

中图分类号:TD91 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)02-0064-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.038

## The Process Mineralogy Study of a Gold – silver Anode Slime Mineral

GUO Jun, QIU Weiming, CHEN Feng, XIAO Jiguang, YUAN Qi, HUANG Rui

(Supervision&Inspection Institute for Quality&Metrology, Shaoguan 512023, China)

**Abstract:** In order to the analysis of the phase of high gold – silver anode slime, the thesis does the research by the way of XRF, XRD, particle size analysis, scanning electron microscope analysis and so on. The research shows that anode slime has particle size and complex structure, which is rich in noble metals such as gold and silver, with a content of 10.42%. The main impurity metals are copper and lead, and their content are 17.26% and 13.28% respectively. The main phases of the gold include gold silver alloy and gold wrapped in copper selenide and lead sulfate with a small amount of silver and antimony. The main phases of silver include silver selenide, gold – silver selenide, copper – silver selenide, gold silver alloy, and silver wrapped in copper sulfate, lead sulfate. The main phases of copper exist in the form of copper sulphate. Copper sulfate is the base of anode slime with a large number of other impurity elements. The main phases of lead are mainly composed of lead sulphate, lead sulfate, and lead antimony arsenate with wrapped antimony, gold, silver, arsenic and so on. In addition, the anode slime also contains barium sulfate and antimony sulphate. This article analyses the composition and occurrence state of gold, Ag and main impurities of copper and lead in the anode slime in detail, which laid a foundation for the efficiency extraction of gold – silver process.

**Key words:** copper anode; noble metal; process mineralogy; occurrence state

\* 收稿日期:2018-11-12

基金项目:广东省质量技术监督局科研项目(2017ZPZ04)

作者简介:郭军(1987-),男,硕士,工程师,研究方向为有色金属、金属材料及制品的性能和应用, E-mail: 13415642382@139.com。

阳极泥矿物是电解精炼电镀金、银等贵金属时,在阳极、阴极产生的沉积物,它是一种重要的贵金属二次回收矿料<sup>[1-3]</sup>。阳极泥矿物的成分主要取决于铜阳极原料的组分,由于不同厂家使用的原料不同,使得阳极泥矿成分、物相等差异较大。由于阳极泥矿中往往富含贵金属和有价金属,如金、银、铂、钯、铜、铅、钡、硒、锑等,因而成为我国提取贵金属的主要原料之一<sup>[4]</sup>。据统计,目前我国消费的贵金属近一半是通过提取阳极泥等二次矿物获得的<sup>[5]</sup>。

阳极泥矿物的传统提取贵金属的工艺流程存在一些关键的技术难题<sup>[6-9]</sup>,例如:工艺中金、银的损失严重,回收率不高,工序复杂,成本较高,污染环境等。为了改进工艺,提高贵金属的回收率,降低尾料中贵金属的损失,通过对韶关某中型企业提供的阳极泥矿原料中贵金属、主要贱金属等元素的赋存状态进行了详细分析。同时,阳极泥矿物的工艺矿物学分析为制定环保、高效的提取贵金属的工艺提供了理论依据<sup>[10-12]</sup>。

## 1 试验设备及方法

为了详细研究阳极泥矿的物相及成分,试验时使用荷兰帕纳科 Axiosmax X 射线荧光光谱仪对其进行半定量分析,并对主要元素进行定量分析;使用 Mastersizer 300 激光粒度分析仪对其粒度进行分析;使用荷兰帕纳科 Empyrean X 射线衍射仪(XRD)对其物相、成分进行分析;使用德国蔡司 EV018 电子扫描电镜(SEM)对阳极泥矿的物相及结构特征进行分析。

## 2 成分分析

通过对阳极泥矿的元素进行 X 射线荧光光谱分析,该样品中共含有二十多种元素,其中金属元素主要为 Cu、Pb、Ag、Ba 等,非金属元素主要为 S、As、Se、C 等,分析结果详见表 1。为了更加准确的分析其中主要元素的含量,对其中的主要元素进行定量分析,分析结果详见表 2。

表 1 阳极泥矿的 X 射线荧光光谱分析 /%

元素	Cu	Pb	Ag	S	As	Ba	Sb	Se
含量	22.3	19.4	13.1	10.2	5.3	4.2	4.2	4.2
元素	C	Cl	Ni	Si	Te	Au	Co	Zn
含量	4.1	3.2	2.1	1.6	1.3	0.4	0.4	0.2

表 2 主要元素的定量分析 /%

元素	Au	Ag	Pb	Cu	Ba	As	Se
含量	0.30	10.12	13.68	17.26	3.31	3.40	2.98

## 3 粒度和成分

### 3.1 粒度分析

阳极泥矿的粒度分析结果见图 1。结果表明,此阳极泥矿的粒度细,主要集中在 8~40 μm,占比超过 60%。由于矿物的粒度细,在原料预处理时省去了磨矿工序。

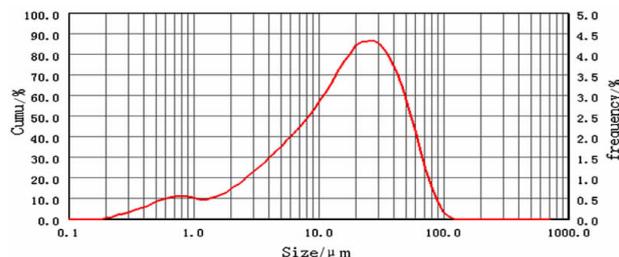


图 1 阳极泥矿粒度分析

Fig. 1 The partical size analysis of the anode slime

### 3.2 XRD 分析

阳极泥矿 X 射线衍射分析结果见图 2 所示。结果表明,此阳极泥矿中主要的化合物包括硫酸铅、硫酸铜、氧化银、硫酸钡、硒化银、硫酸锑、金铅合金等。

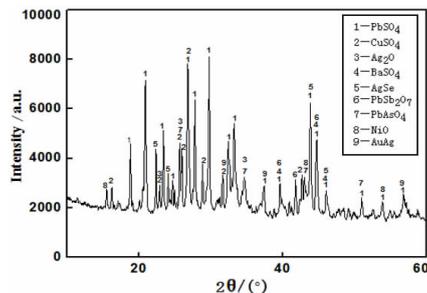


图 2 阳极泥矿的 XRD 分析图

Fig. 2 The XRD of the anode slime

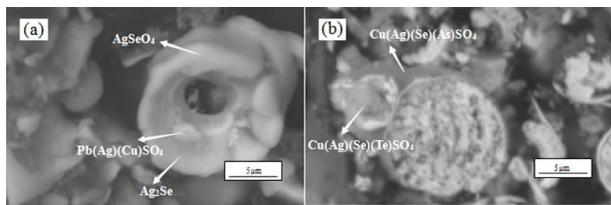
## 4 物相分析

通过使用电子扫描电镜、能谱仪等仪器详细分析了阳极泥矿中金、银的结构形式及赋存状态,主要贱金属铅、铜的结构形式及赋存状态,主要合金化合物、硫酸盐、锑酸盐、硒化物、氧化物的结构形式及赋存状态。

### 4.1 银

阳极泥矿中含银化合物常见物相见图 3(a)、3

(b),能谱图见图4,通过能谱采点分析所得的含银化合物中元素的含量统计见表3。



(a)—Ag<sub>2</sub>Se、Pb(Ag)(Cu)SO<sub>4</sub>、AgSeO<sub>4</sub>，  
(b)—Cu(Ag)(Se)(Te)SO<sub>4</sub>、Cu(Ag)(Se)(As)SO<sub>4</sub>

图3 阳极泥矿中银的物相

Fig. 3 The phase of the silver in anode slime

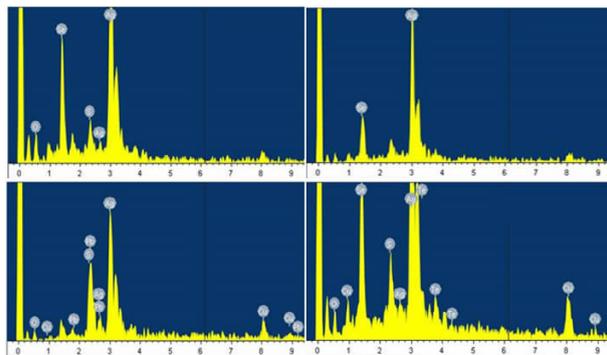


图4 阳极泥矿中银物相的能谱

Fig. 4 The EDS of the silver compound in anode slime

表3 含银主要化合物元素含量  
Table 3 The content of the main elements in silver compound

化合物	Ag	Pb	Cu	Se	/%
Ag <sub>2</sub> Se/ AgSeO <sub>4</sub>	76.87/65.31/83.37	/	/	19.79/20.90/16.63	
Cu(Ag)Se	66.67/67.09/65.82	/	12.82/10.04/9.39	21.67/17.78/18.61	
MIN	65.31	/	10.04	16.63	
MAX	83.37	/	12.82	21.67	
Pb(Ag)(Cu)SO <sub>4</sub>	16.02/10.30/11.41	35.96/62.09/45.45	9.83/5.14/18.82	/	
Cu(Ag)(Se)(Te)SO <sub>4</sub>	15.31/10.44/10.28	/	10.08/12.84/9.39	8.36/9.29/8.71	
Cu(Ag)(Se)(As)SO <sub>4</sub>	10.16/10.41/14.32	/	20.04/15.47/16.13	9.21/10.01/8.44	
MIN	10.16	35.96	9.39	8.36	
MAX	16.02	62.09	20.04	10.01	

从形态上观察,阳极泥矿中含银化合物主要包括圆形、长条形、四方形及不规则形状,其中以圆形为主。从结构上分为简单化合物和复杂化合物两大类,其中常见的简单化合物主要包括硒化银、硒酸银、铜银硒、金银合金等;常见复杂化合物中大部分银包裹在硫酸铜或者硫酸铅里面形成共生化合物,部分复杂化合物中伴随其它金属和非金属元素,如砷、硒、锑等。由表3统计可知,常见的简单化合物中(除了金银合金)银、硒、铜含量分别占比65.31%~83.37%、16.63%~21.67%、10.04%~12.82%、

复杂化合物中银、硒、铜、铅含量分别占比10.16%~16.02%、8.36%~10.01%、9.39%~20.04%、35.96%~62.09%。由此可知,阳极泥矿中的银赋在硫酸铜或硫酸铅基体上,并伴随少量的硒、砷、锑等元素形成复杂化合物。

### 4.2 金

阳极泥矿中含金物相见图5,能谱见图6。通过能谱采点分析所得的含金化合物中元素的含量统计见表4。

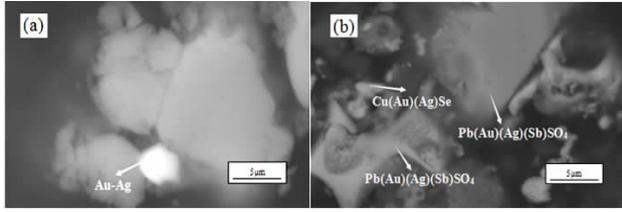
表4 含金主要化合物元素含量  
Table 4 The content of the main elements in gold compound

化合物	Au	Ag	Cu	Pb	/%
Au - Ag	75.36/78.82/74.28	21.64/21.18/25.72	/	/	
Cu(Au)(Ag)Se	13.03/15.49/22.34	65.31/60.21/53.22	9.39/10.72/11.01	/	
Pb(Au)(Ag)(Sb)SO <sub>4</sub>	27.60/24.32/28.01	26.03/28.21/28.30	/	16.04/14.33/10.32	
MIN	13.03	21.18	9.39	10.32	
MAX	78.82	65.31	11.01	16.04	

由物相图分析可知,阳极泥矿中的金常与银伴生在一起,金的赋存状态大部分以金银合金形式为主,少部分包裹在硒化铜及硫酸铅中并伴随少量的银、锑等元素形成共生化合物。含金物相形态主要

有圆形颗粒状、方形、长条状及不规则形状,其中以圆形颗粒状为主。由表4统计可知,含金物相中金、银、铜、铅元素含量分别占比13.03%~78.82%、21.18%~65.31%、9.39%~11.01%、10.32%~

16.04%。



(a)—Au - Ag, (b)—Cu(Au)(Ag)Se, Pb(Au)(Ag)(Sb)SO<sub>4</sub>

图 5 阳极泥矿中金物相

Fig. 5 The phase of the gold in anode slime

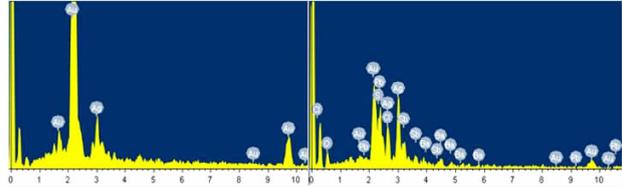


图 6 阳极泥矿中金物相能谱

Fig. 6 The EDS of the gold in anode slime

### 4.3 铅

阳极泥矿中含铅化合物常见的物相见图 3(a)、图 5(b)及图 7 所示。通过能谱采点分析所得的含铅化合物中元素的含量统计见表 5。

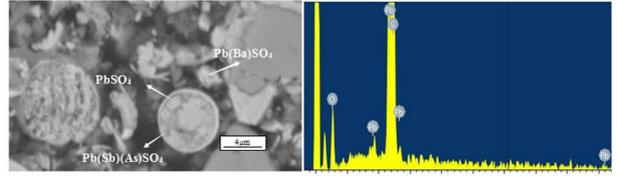


图 7 阳极泥矿中铅物相与能谱

Fig. 7 The phase and EDS of the lead in anode slime

表 5 含铅主要化合物元素含量

/%

Table 5 The content of the main elements in lead compound

化合物	Ag	Pb	Cu	Sb	Ba
PbSO <sub>4</sub>	/	74.53/65.42/70.39	/	/	/
Pb(Sb)(As)SO <sub>4</sub>	/	31.32/54.13/55.51	/	30.45/17.63/23.34	/
Pb(Ba)SO <sub>4</sub>	/	49.10/14.51/22.48	/	/	16.91/48.6/9.92
Pb(Ag)(Cu)SO <sub>4</sub>	16.02/10.30/11.41	35.96/62.09/45.45	9.83/5.14/18.82	/	/
Pb(Au)(Ag)(Sb)SO <sub>4</sub>	26.03/28.21/28.30	16.04/14.33/10.32	/	/	/
MIN	10.30	10.32	5.14	17.63	9.92
MAX	28.30	74.53	18.82	23.34	48.60

由前面的成分及 XRD 分析可知,在阳极泥矿中,铅是最重要的杂质金属元素之一。在大部分含铅阳极泥矿中,由于铅元素常与金银形成共生化合物,因此分离铅与金银的难度较大,提取贵金属工艺的成败往往由能否有效的除去铅决定,研究铅的物相很有必要。经分析可知,铅的赋存状态较为复杂,形成了形态各异的复杂形状,主要有圆形、条形、四方及不规则形状。阳极泥矿中的铅主要以化合物形式存在,包括硫酸铅、硫酸铅钡、砷酸锑铅,并伴有

锑、金银、砷等元素,其中主要以硫酸铅化合物为主。由表 5 统计可知,含铅物相中铅、银、铜、锑、钡元素含量分别占比 10.32% ~ 74.53%、10.30% ~ 28.30%、5.14% ~ 18.82%、17.63% ~ 23.34%、9.92% ~ 48.60%。

### 4.4 铜

阳极泥矿中含铜化合物常见的物相见图 3、图 5(b)及图 8 所示。通过能谱采点分析所得的含铜化合物中元素的含量统计见表 6 所示。

表 6 含铜主要化合物元素含量

/%

Table 6 The content of the main elements in copper compound

化合物	Ag	Pb	Cu	Se
Cu(Ag)Se	66.67/67.09/65.82	/	12.82/10.04/9.39	21.67/17.78/18.61
Pb(Ag)(Cu)SO <sub>4</sub>	16.02/10.30/11.41	35.96/62.09/45.45	9.83/5.14/18.82	/
Cu(Ag)(Se)(Te)SO <sub>4</sub>	15.31/10.44/10.28	/	10.08/12.84/9.39	8.36/9.29/8.71
Cu(Ag)(Se)(As)SO <sub>4</sub>	10.16/10.41/14.32	/	20.04/15.47/16.13	9.21/10.01/8.44
Cu(Pb)SO <sub>4</sub>	/	67.78/63.62/62.55	5.26/10.17/11.34	/
MIN	10.16	35.96	5.14	8.36
MAX	67.09	67.78	20.04	21.67

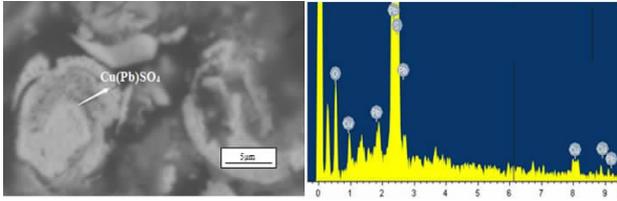


图 8 阳极泥矿中铜的物相及能谱

Fig. 8 The phase and EDS of the copper in anode slime

铜是阳极泥矿中最基本的金属元素,也是含量最高的贱金属杂质元素,由前面的成分及 XRD 分析可知,铜元素含量占比达到 17% 以上。由图 8 分析可知,形状上主要包括圆形、不规则形状。铜主要以硫酸铜化合物形式存在,硫酸铜是阳极泥矿的基底,并附存大量的其它杂质元素,形成共生化合物,常见包裹的杂质元素有金银、铅、硒、锑等。除此之外,阳极泥矿中还含有少量的砷酸铜、银硒铜、硫化

铜并伴随少量的银硒元素,产生这些化合物的原因主要是由于电解精炼时反应不充分造成的。由表 6 统计可知,含铜物相中铜、银、铅、硒元素含量分别占比 5.14% ~ 20.04%、10.16% ~ 67.09%、35.96% ~ 67.78%、8.36% ~ 21.67%。

### 4.5 其它有价元素

除了上述物质以外,此阳极泥矿中还含有硫酸钡、硫酸锑、硒化铜等化合物以及少量的钯等稀有贵金属元素。稀有贵金属元素含量虽少,但属于很宝贵的资源,研究提取回收工艺非常必要。另外,阳极泥矿中还含有较多的砷元素,在处理过程中要严格控制砷元素的分离回收,避免造成环境污染。

综上所述,此阳极泥矿中的主要物相包括:银及其化合物、金及其合金、铜及其化合物,铅及其化合物,硫酸钡、硫酸锑、硒化铜等,详细结果如表 7 所示。

表 7 阳极泥矿中主要元素的赋存形式

Table 7 The occurrence of the main elements in the anode slime

元素	化合物
Au, Ag	Au - Ag, Ag <sub>2</sub> Se, Cu (Ag)Se, AgSeO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Te)SO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (As)SO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Ba)SO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Sb)SO <sub>4</sub>
Pb	Pb (Ba)SO <sub>4</sub> , Pb (Ag) (Se)SO <sub>4</sub> , Pb (Sb) (As)SO <sub>4</sub> , PbSO <sub>4</sub> , PbSbO <sub>4</sub> , Pb (Au) (Ag) (Sb)SO <sub>4</sub>
Cu	CuAsO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Te)SO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (As)SO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Ba)SO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Sb)SO <sub>4</sub>
Se	Au - Ag - Se, Au (Cu) (Ag)Se, Ag - Cu - Se, AgSeO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Te)SO <sub>4</sub> , Pb (Ag) (Se)SO <sub>4</sub>
As	CuAsO <sub>4</sub> , Pb (Sb) (As)SO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Sb)SO <sub>4</sub>
Sb	Pb (Au) (Ag) (Sb)SO <sub>4</sub> , Pb (Sb) (As)SO <sub>4</sub>
Ba	BaSO <sub>4</sub> , Cu (Ag) (Se) (Ba)SO <sub>4</sub>

通过以上研究表明,此阳极泥矿主要特点是结构复杂,富含贵金属金、银,贱金属主要包括铅、铜,其中银主要以硒化银、硒酸化银、铜银硒、金银合金及包裹在硫酸铜或者硫酸铅里面形成共生化合物等形式存在,并伴随其他金属和非金属元素,如砷、硒、锑等元素;金主要以金银合金形式存在,少部分包裹在硒化铜及硫酸铅中并伴随少量的银、锑等元素;铅主要以化合物形式存在,包括硫酸铅、硫酸铅钡、砷酸锑铅,并伴有锑、金银、砷等元素,其中主要以硫酸铅化合物为主;铜主要以硫酸铜化合物形式存在,硫酸铜是阳极泥矿的基底,并附存大量的其它杂质元素,形成共生化合物。除此之外,阳极泥矿中还含有硫酸钡、硫酸锑、硒化铜等化合物。

针对此阳极泥矿的物相特征,在提取贵金属工艺上可以采用以下步骤:焙烧蒸硒,预处理浸铜,选矿分选金银,尾矿中的铅集中回收,或者用氯化分金的方法分离金银、铜、铅。对于砷的分离回收,可以

在硫酸化浸铜时,砷与铜形成砷碱盐形式脱除,以达到环保的目的。

## 5 结论

(1) 高贵金属阳极泥矿共含有二十多种元素,其中金属元素主要为 Cu、Pb、Ag、Ba 等,非金属元素主要为 S、As、Se、C 等,主要有价元素含量 Au 0.30%、Ag 10.12%、Cu 17.26%、Pb 13.68%。阳极泥矿的粒度细,粒度主要集中在 8 ~ 40 μm 之间,占比超过 60%,在预处理时省去了磨矿工序,并且原料的选矿性能较好。

(2) 贵金属元素主要是金、银,金主要以金银合金的形式存在,少部分包裹在硒化铜及硫酸铅中并伴随少量的银、锑等元素;银主要以硒化银、硒酸化银、铜银硒、金银合金及包裹在硫酸铜或者硫酸铅中形成共生化合物等形式存在,并伴随其它金属和非金属元素,如砷、硒、锑等元素。

(3)贱金属元素主要为铅、铜,其中铅主要以化合物形式存在,包括硫酸铅、硫酸铅钡、砷酸锑铅,并伴有锑、金银、砷等元素,其中主要以硫酸铅化合物为主。铜主要以硫酸铜化合物形式存在,硫酸铜是阳极泥矿的基底,并附存大量的其它杂质元素,形成共生化合物。除此之外,阳极泥矿中还含有硫酸钡、硫酸锑、硒化铜等化合物。

### 参考文献:

- [1] 朱祖泽,贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京:科学出版社, 2003:1-10.
- [2] 谢文仕,李忠生. 铜冶金行业技术现状与发展策略探讨[J]. 有色矿冶,2007,23(6):60-70.
- [3] WANG X W, CHEN Q Y, YIN Z L, et al. Identification of arsenato antimonates in copper anode slimes[J]. Hydro-metallurgy, 2006, 84:200-250.
- [4] 王吉坤,张博亚. 铜阳极泥现代综合利用技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2008:8-14.
- [5] GU Z H, CHEN J, FAHIDY T Z. A study of anodic slime

behaviour in the electrorefining of copper[J]. Hydrometallurgy, 1995, 37:150-158.

- [6] 郭军. 铜阳极泥浮选工艺富集金银的研究[D]. 沈阳:东北大学,2014.
- [7] M. Mohan, Raj. A. Dharmaraja, K. Panchantheswaran. Extraction of fission Palladium ( II ) from nitric acid by BMTTPP[J]. Hydrometallurgy, 2006, 84:100-115.
- [8] 郑雅杰,汪蓓. 铜阳极泥预处理富集金银的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版),2010,41(3):700-754.
- [9] 郭军,邱伟明,陈锋,等. 铅阳极泥精选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2017(3):49-54.
- [10] 都安治. 伴生金的工艺矿物学研究方法[J]. 矿物学报, 2001,21(3):33-55.
- [11] 杨洪英,杨立,佟琳琳,等. 广西金牙难浸金矿的工艺矿物学研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2007,28(8):1100-1210.
- [12] 周乐光. 工艺矿物学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990:2-28.

引用格式:郭军,邱伟明,陈锋,等. 某富含金银阳极泥矿的工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(2):64-69.

GUO Jun, QIU Weiming, CHEN Feng, et al. The process mineralogy study of a gold-silver anode slime mineral[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):64-69.