

# 金铜冶炼卡尔多炉熔炼渣中贵金属的 湿法回收试验

高强文<sup>1</sup>, 熊领领<sup>2</sup>, 王亭圆<sup>1</sup>, 崔育涛<sup>1</sup>, 王云路<sup>3</sup>

(1. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司, 河南 三门峡 472000;

2. 三门峡市有色金属技术发展中心, 河南 三门峡 472000;

3. 中国黄金集团有限公司, 北京 100011)

**[摘要]** 本文利用环保无氰药剂, 针对卡尔多炉处理金铜冶炼所产阳极泥过程中产生的熔炼渣进行了浸出实验, 考察了磨矿细度、液固比、药剂浓度、浸出时间等因素对金、银浸出效果的影响。试验结果显示, 在磨矿细度 $-0.023\ \mu\text{m}$  (600目) 占比约为90%、液固比2:1、环保无氰药剂浓度1.2%、浸出时间24 h的条件下, 金、银浸出率分别可达95.60%和88.79%; 对于浸出得到的含金、银贵液, 采用锌粉置换, 可将溶液中的金、银含量分别降低至 $0.1\ \text{g}/\text{m}^3$ 和 $1.2\ \text{g}/\text{m}^3$ , 金、银回收效果良好。上述结果说明采用无氰环保药剂浸出卡尔多炉渣中的金、银可行, 该工艺方法对环境友好, 金、银回收率高。

**[关键词]** 铜冶炼; 铜阳极泥; 熔炼渣; 浸出; 环保药剂; 金银回收; 贵金属

**[中图分类号]** TF811; TF831

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2025)02-0081-06

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.02.012

## 0 引言

铜阳极泥是在铜电解精炼过程中产生的副产品。粗铜在电解精炼过程中, 其含有的多种不溶于电解液的有价金属都被富集进入铜阳极泥中。铜阳极泥的成分较为复杂, 包括金、银、铜、铅、硒、碲、铋、铊、砷、铂族金属等<sup>[1-3]</sup>。目前行业内处理铜阳极泥的典型主流工艺为卡尔多炉工艺: 铜阳极泥先经过湿法预处理脱除大部分铜和部分银、硒、碲, 浸出渣干燥后配料, 送入卡尔多炉熔炼, 浇铸产出多尔合金进行银电解。在卡尔多炉熔炼阶段, 会产出含有贵金属的熔炼渣, 需对其中的贵金

属加以回收<sup>[4-8]</sup>。从卡尔多炉熔炼渣中回收贵金属最简易的方法是将其作为“精矿”直接返回铜生产系统进行配矿, 但这样会造成铅的回流, 并且回收流程长, 金和银的直收率低。为避免卡尔多炉熔炼渣返回生产系统带来的负面影响, 更好的方法是采用泡沫浮选工艺处理熔炼渣, 使大部分金、银进入浮选精矿返回卡尔多炉, 浮选尾矿则作为铅精矿实现开路。浮选工艺虽然回收了大部分金、银, 在一定程度上提高了直收率, 但浮选尾渣中贵金属含量依然较高, 金含量可达 $20\ \text{g}/\text{t}$ , 银含量可达 $500\ \text{g}/\text{t}$ , 降低了贵金属的回收率; 同时, 浮选精矿返回卡尔多炉会占用处理量, 使得阳极泥处理量降低。因此, 为解决浮选工艺存在的问题, 有必要开发出一种更为有效的方法。

近年来, 国内环保提金剂发展迅速, 并在行业内得到广泛运用, 用于替换剧毒的氰化钠, 但目前的研究主要集中在环保提金剂在原生矿物中的应用, 有关环保提金剂在生产中间物料中的应用尚未见报道。相较于原生矿物, 生产中间物料杂质元素种类及组成更为复杂。本文研究了采用环保提金剂从卡尔多炉熔炼渣中回收贵金属的效果, 并对其关键影响因素进行了研究和分析。

**[收稿日期]** 2024-09-04

**[作者简介]** 高强文(1991—), 男, 四川泸州人, 本科, 中级工程师, 主要从事有色金属冶炼工作。

**[引用格式]** 高强文, 熊领领, 王亭圆, 等. 金铜冶炼卡尔多炉熔炼渣中贵金属的湿法回收试验[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(2): 81-86.

GAO Qiangwen, XIONG Lingling, WANG Tingyuan, et al. Study on the hydrometallurgical leaching of precious metals from Kaldo furnace smelting slag[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2): 81-86.

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验所用卡尔多炉熔炼渣的主要成分见表1。

表1 卡尔多炉熔炼渣成分

元素	Au*	Ag*	Cu	Pb	Ba	Sb	Si	Bi	As	S	Fe
含量	134.1	2 255	0.52	34.90	7.73	6.46	4.28	3.39	2.75	3.45	1.29

注:带“\*”单位为 g/t。

利用熔融态的氧化硅等造渣剂类似于“渔网”的效果将不需要的有害物质除去,而在熔融态下,各元素的存在形态与在溶液中相似,基本处于游离分散状态,渣相冷却后也基本是分散的玻璃体,很难形成连续稳定的晶相,因此其中的大部分金和银仍为游离态,包裹情况也不会像自然界矿严重,所以采用湿法浸出金和银具有一定的可行性。

### 1.2 试验原理

环保无氰药剂的浸出原理与氰化物类似,其在溶液中可以游离出络合能力与  $\text{CN}^-$  相当的配位基团,在氧化剂  $\text{O}_2$  作用下,可与产生的金属离子形成稳定的络合离子,使金属进入液体中。本次试验所用药剂为广西森合高新科技股份有限公司生产的“金蝉”环保型黄金选矿剂,它是多种药剂组成的混合物,主要有效成分为氰尿酸三钠盐,存在两种异构体,如图1所示。

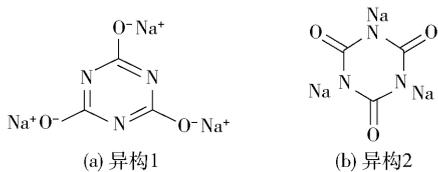
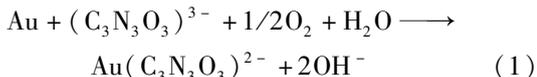


图1 氰尿酸三钠盐分子结构

由分子结构不难看出,氰尿酸三钠盐是以  $-\text{CN}-$  组成的六元环状有机物,虽然无法提供游离的  $\text{CN}^-$ ,但其中的 N 和 O 均可提供孤对电子,起到与  $\text{CN}^-$  类似的配位效果,与金发生的反应见式(1)。



同时氰尿酸三钠盐也会缓慢被氧化,反应见式(2)。



由于卡尔多炉造渣过程中加入了碱性药剂,并且环保无氰药剂中也有稳定剂等碱性成分,磨矿后

从表1可以看出,卡尔多炉熔炼渣中金、银的含量非常高,金含量为 134.1 g/t,银含量达到 2 255 g/t,具有很高的回收价值,Cu、Pb、Sb、Bi、As 等元素品位也比较高,但对金和银浸出不利。由于造渣过程是

加入环保无氰药剂,pH 已达 12 左右,可以省去调节 pH 的流程。

### 1.3 试验方法

利用环保无氰药剂回收卡尔多炉渣中贵金属的工艺流程如图1所示。卡尔多炉渣使用贫液进行磨矿调浆后,加入无氰药剂,并通入空气进行浸出反应,得到浸出渣和富含 Au、Ag 的贵液,浸出渣可作为铅精矿出售,贵液使用锌粉将 Au、Ag 置换得到贵渣和贫液,贫液可循环使用,贵渣则用于进一步回收其中的 Au 和 Ag,相关反应见式(3)和式(4)。

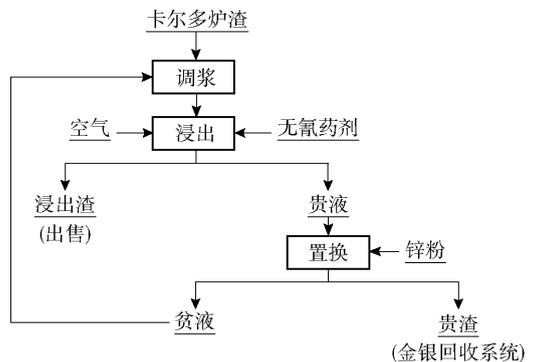
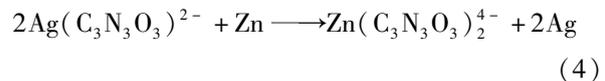
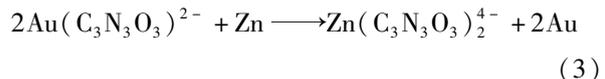


图2 工艺流程图

## 2 结果与讨论

对影响浸出效果的各浸出条件进行了单因素试验,主要考察磨矿细度、液固比、反应时间等因素的影响,以选定最佳的浸出条件。

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 磨矿细度

磨矿可使细粒浸染金、微细粒包裹金单体解离

裸露,在浸出时达到提高金与浸出药剂接触概率,从而提高浸出率的目的。机械化学理论认为,物质在超细磨时,物质表面结构发生改变,造成晶格缺陷,浸出时浸出药剂向矿石内部渗透和扩散,这是磨矿使金浸出率显著提高的主要原因<sup>[9]</sup>。

将卡尔多炉熔炼渣采用球磨机进行超细磨,控制液固比为1:1,磨矿介质为0.5~1.0 cm的钢球。磨矿产品经激光粒度分析仪测定。磨矿时间与平均粒度之间的关系如图3所示。

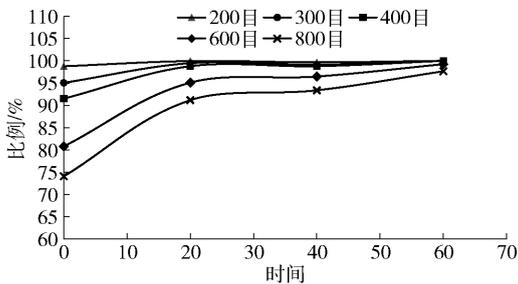


图3 磨矿时间与平均粒度关系

由图3可知,球磨过程中主要是600目和800目颗粒占比提高,在前20 min 粒度变化较大,可能是因为样品在烘干过程中细粒物料容易团聚,球磨可以很快使其解离。

控制液固比2:1,药剂浓度1.5%,在常温下搅拌浸出时间48 h,考察磨矿粒度与金银浸出率关系试验,结果如图4所示。

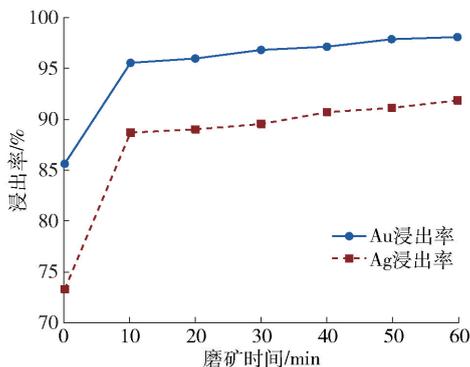


图4 磨矿细度试验结果

从图4可以看出,原矿不磨直接浸出,金和银的浸出率分别为85.65%、73.29%;磨矿可以提高金银的浸出率,球磨10 min后,-600目占比可由原矿的80%左右提高到90%以上,金和银的浸出率分别达到95.60%、88.79%;继续增加球磨时间,-600目占比可提高到98%以上,但金和银的浸出效果提升不明显,说明此时磨矿对金、银的浸出率总体影响

较小。由于磨矿成本较高,综合考虑,选择磨矿时间10 min 打开团聚即可。在实际生产中得到的原矿为湿矿,不经过烘干处理,也就不会发生团聚现象,因此可直接进行浸出,无需球磨处理。

## 2.1.2 药剂浓度试验

固定液固比为2:1,浸出时间24 h,常温下浸出,改变浸出药剂浓度为0.8%、1.0%、1.2%、1.4%,探究药剂浓度对金、银浸出率的影响,结果如图5所示。

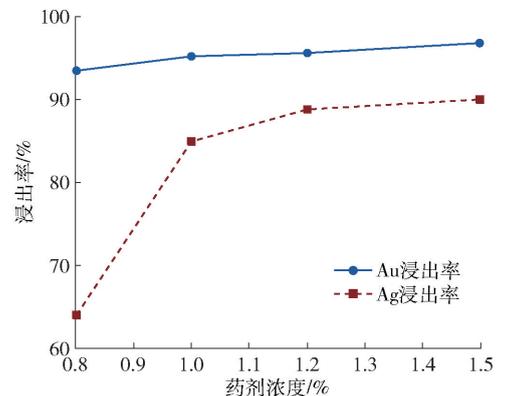


图5 药剂浓度试验结果

从图5可以看出,随着药剂浓度的增加,金和银的浸出率不断提高,金的浸出率由93.51%提高至96.79%;当药剂浓度提高至1.2%时,银的浸出率由64.00%提高至84.91%;继续提高药剂浓度,银的浸出率缓慢增加,提高至89.97%。

综合来看,卡尔多炉熔炼渣中的金较容易浸出,而银相对难浸,当银含量较高时,必须提高药剂浓度才能保证获得较高的浸出率。从保证金、银浸出率及药剂消耗两方面综合考虑,选择药剂浓度为1.2%。

## 2.1.3 液固比试验

固定磨矿时间为10 min,浸出时间24 h,药剂浓度1.2%,常温下浸出,探究不同液固比对金、银浸出率的影响,结果如图6所示。

从图6可以看出,液固比对金的浸出率影响较小,对银的浸出率影响较大,当液固比增大至2:1时,金和银的浸出率分别为95.60%、88.79%;继续提高液固比,对金和银的浸出率影响不再明显,可能是由于卡尔多炉熔炼渣中Ag品位较高,在较低液固比下难以完全溶解,因此选择液固比为2:1即可。

## 2.1.4 浸出时间试验

固定液固比为2:1,药剂浓度1.2%,常温下浸

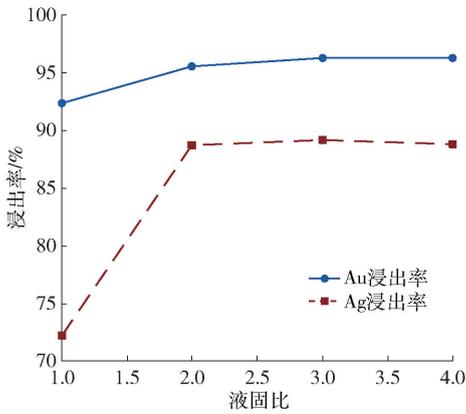


图6 液固比试验结果

出,每隔 6 h 取样分析金、银含量,探究浸出时间对金、银浸出率的影响,结果如图 7 所示。

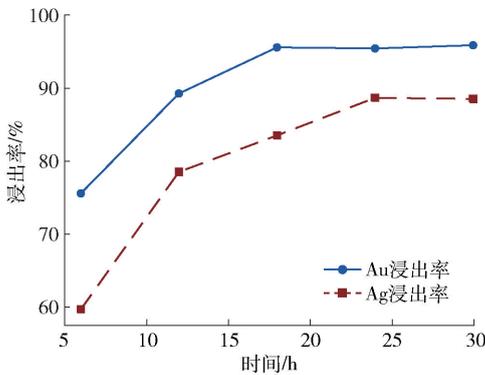


图7 浸出时间试验结果

从图 7 可以看出,浸出率随着浸出时间的增加而不断提高。在开始反应的前 12 h 内,金、银浸出速率增长很快;当反应时间达到 24 h 时,金、银的浸出速率增长变缓,此时金、银浸出率分别为 95.60%、88.79%;之后再延长反应时间,浸出率变化不再明显,这是因为常温下浸出金、银,需要打开包裹金的脉石,这是一个比较缓慢的过程,而且随着反应的进行,浸出药剂不断被消耗,浓度逐渐降低,浸出速率也逐渐减缓。从提高生产效率及节约成本等方面综合考虑,选择浸出时间为 24 h。

### 2.2 重复验证试验

上述单因素条件试验确定的最优条件为:磨矿细度 - 23 μm(600 目)占比约为 90%,液固比 2:1,环保药剂浓度 1.2%,浸出时间 24 h,使用该条件进行重复验证试验,结果如图 8 所示。

由图 8 可知,Au 浸出率最大为 96.35%,最低为 95.60%,平均浸出率为 95.98%,标准差为 0.29%,Ag 浸出率最大为 89.24%,最低为 88.27%,平均浸

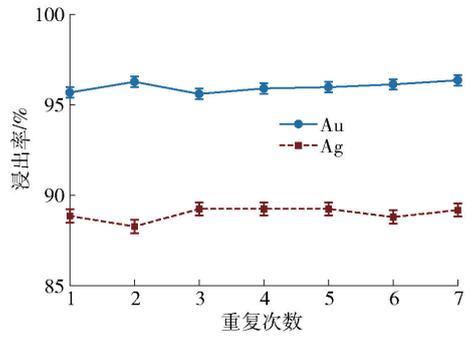


图8 重复验证试验结果

出率为 88.97%,标准差为 0.37%,Au、Ag 浸出率重现性很好。

### 2.3 锌粉置换试验

#### 2.3.1 贵液置换试验

浸出试验完成后,获得贵液,进行锌粉置换试验,采用少量多次的加入方式,每次进行过滤,至加入锌粉后锌粉不再变黑为止,结果见表 2。

表2 锌粉置换试验结果

指标	贵液/g·m <sup>-3</sup>		贫液/g·m <sup>-3</sup>		回收率/%	
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
数值	43.4	636.6	0.1	1.2	99.77	99.81

从表 2 可知,贵液经置换后,贫液中 Au 含量由 43.4 g/m<sup>3</sup> 降低至 0.1 g/m<sup>3</sup>,置换率为 99.77%,Ag 含量由 636.6 g/m<sup>3</sup> 降低至 1.2 g/m<sup>3</sup>,置换率为 99.81%,均大于 99.5% 以上,说明两者置换彻底,环保药剂浸出液锌粉置换效果良好。

#### 2.3.2 锌粉置换后贫液循环试验

将锌粉置换后的贫液返回浸出系统循环使用,结果如图 9 所示。

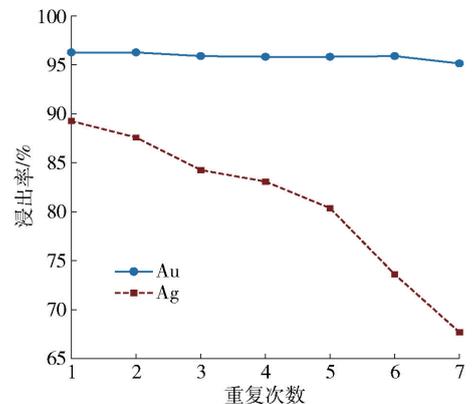


图9 锌粉置换贫液循环试验结果

由图 9 可知,锌粉置换后贫液循环使用过程中,

对 Au 浸出率影响较小,但 Ag 浸出率出现了明显下降。循环 7 次,Au 浸出率由 96.27% 降至 95.15%,仅下降了 1.12%,Ag 浸出率由 89.27% 降至 67.69%,下降了 21.58%。这主要是因为不断循环过程中,溶液中 Zn 和 Cu 等杂质元素浓度不断增加,两者均会与药剂形成稳定络合物,导致参与反应的药剂减少,从而影响了浸出效果。

### 2.3.3 锌粉置换贵渣成分分析

将置换贵渣进行了 XRF 分析,结果见表 3。

由表 3 可知,锌粉置换贵渣中 Au、Ag 品位分别

表 3 锌粉置换贵渣 XRF 结果

元素	Au	Ag	Zn	Se	Te	Pb	Cu
含量	4.17	48.56	27.13	5.30	9.72	1.36	0.33

为 4.17%、48.56%,合计占比 52.73%,品位非常高。

### 2.4 浸出渣二次浸出试验

卡尔多炉渣采用以上单因素获得的最佳条件浸出后,浸出渣仍然含有 5 g/t 左右的金和 250 g/t 左右的银,为了探究此部分金、银回收的可能性,对浸出渣做了物相分析,结果见表 4。

表 4 浸渣金银物相结果

含金物相	含量/g·t <sup>-1</sup>	占比/%	含银物相	含量/g·t <sup>-1</sup>	占比/%
裸露半裸露金	0.85	16.35	银盐相	61.19	23.14
碳酸盐包裹金	0.89	17.12	铁锰氧化物吸附相	76.76	29.02
铜铅锌硫化物包裹金	1.98	38.08	自然银	3.08	1.16
赤铁矿包裹金	0.019	0.37	硫化银	32.65	12.34
硫铁矿包裹金	0.82	15.77	方铅矿包裹银	31.24	11.81
石英硅酸盐包裹金	0.64	12.31	闪锌矿包裹银	46.31	17.51
			黄铁矿毒砂包裹银	9.94	3.76
			脉石包裹银	3.34	1.26
合计	5.199	100.00		264.51	100.00

由表 3 物相分析结果可知,未浸出的金主要被各类矿物包裹,占 83.65%,银主要为银化合物和各类矿物包裹相,分别占比为 35.47% 和 34.34%,合计占比达 69.81%,还有 29.02% 的银被铁锰氧化物所吸附,自然银仅占 1.16%,说明使用环保提金药剂浸出时,金不被浸出的主要原因是微细粒包裹,而银不被浸出的主要原因除包裹外,还有吸附和形成稳定化合物。

结合物相分析,对浸出渣进行了极限条件下二次浸出试验,以期最大限度回收金、银。试验条件:液固比 2:1,药剂浓度 36 g/L,浸出时间 48 h,常温搅拌浸出,对比了将一次浸出渣直接进行二次浸出和磨矿时间 60 min(-600 目占 98%)后进行浸出的效果。试验结果见表 5。

表 5 浸出渣二次浸出试验结果

浸出渣	品位/g·t <sup>-1</sup>		浸出率/%	
	Au	Ag	Au	Ag
一次浸出渣	5.2	264.5	90.51	86.40
直接二次浸出渣	4.3	216.75	92.15	88.86
球磨二次浸出渣	3.2	160	94.16	91.77

由表 5 可知,相较于直接浸出,球磨后浸出效果更好,经过球磨后,Au 有 2 g/t 被浸出,浸出率可提高 3.65%,Ag 有 104.5 g/t 可被浸出,浸出率提高 5.37%,但磨矿后-800 目颗粒占比已接近 100%,此时过滤速度较慢,滤液较混浊,因而不适宜采用。

由此推断,在极限条件下,卡尔多炉渣经过二次浸出还含有 3.2 g/t 的金和 160 g/t 的银,基本可以判定这一部分是较难再浸出的。

## 3 结论

本文利用环保无氰药剂对卡尔多炉处理铜阳极泥所产熔炼渣进行了浸出试验,回收熔炼渣中的金、银。环保无氰浸出药剂解决了传统氰化浸出污染环境的弊端,为铜行业卡尔多炉渣的处理提供了新的思路。

1) 对影响金、银浸出率的各个因素进行了详细试验,得出最优的浸出条件为:磨矿细度-23 μm(600 目)占比约为 90%,液固比 2:1,环保药剂浓度 1.2%,浸出时间 24 h。在此条件下,金、银浸出率分别可达 95.60% 和 88.79%。

2) 对于浸出得到的含金银贵液,采用锌粉置

换,可将溶液中的金、银含量降低至  $5 \text{ g/m}^3$  以下,金、银回收效果良好。

3)将锌粉置换后的贫液直接循环使用对 Ag 浸出率会有较大影响,需寻求解决方法。

4)采用无氰环保药剂浸出卡尔多炉渣中的金、银是可行的方法,金、银浸出效果稳定。该工艺方法对环境友好,金、银回收率高,可实现了卡尔多炉熔炼渣中大部分金、银的快速回收,避免了大量金、银的回流加工成本。

#### [参考文献]

- [1] 杨洪英,李雪娇,佟琳琳,等.高铅铜阳极泥的工艺矿物学[J].中国有色金属学报,2014,24(1):269-278.
- [2] 简锡明,谢永金.卡尔多炉处理铜阳极泥工艺评述[J].有色金属(冶炼部分),2014(10):20-23,35.

- [3] 黄向祥,王亚东,李伟,等.铜冶炼降低分银渣中金、银含量的生产实践[J].绿色矿冶,2023,39(5):28-32.
- [4] 宗红星,赵俊学,胡爱琳,等.卡尔多炉处理铜阳极泥炉渣性能调控[J].中国有色冶金,2023,52(2):39-47.
- [5] 花少杰,胡鹏举,布金峰.卡尔多炉处理高杂铜阳极泥的工艺改进[J].有色金属(冶炼部分),2020(2):45-48.
- [6] 涂百乐,张源,王爱荣,等.卡尔多炉处理铜阳极泥技术及应用实践[J].黄金,2011,32(3):45-48.
- [7] 金哲男,马致远,杨洪英,等.铜阳极泥全湿法处理过程中贵贱金属的行为[J].东北大学学报(自然科学版),2015,36(9):1305-1309.
- [8] 杨永斌,胡龙,李骞,等.从脱铜阳极泥中浸出贵金属的预处理工艺研究[J].贵金属,2017,38(1):60-64.
- [9] 刘万山,王立岩.高龙金矿石超细磨试验研究[J].有色矿冶,2002,18(6):14-15,18.

## Study on the Hydrometallurgical Leaching of Precious Metals from Kaldo Furnace Smelting Slag

GAO Qiangwen<sup>1</sup>, XIONG Lingling<sup>2</sup>, WANG Tingyuan<sup>1</sup>, CUI Yutao<sup>1</sup>, WANG Yunlu<sup>3</sup>

(1. Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd., Sanmenxia 472000, China;

2. Sanmenxia Nonferrous Metals Technology Development Center, Sanmenxia 472000, China;

3. China National Gold Group Co., Ltd., Beijing 100011, China)

**Abstract:** In this paper, leaching experiments were carried out on the smelting slag produced by the process of treating anode slime produced by gold-copper smelting in Kaldo furnace by using environmentally friendly cyanide-free reagents, and the effects of grinding fineness, liquid-solid ratio, reagent concentration and leaching time on the of gold and silver were investigated. The test results show that the leaching rates of gold and silver can reach 95.60% and 88.79% respectively under the conditions of grinding fineness of  $-0.023 \mu\text{m}$  (600 mesh) accounting for about 90%, liquid-solid ratio of 2:1, environmentally friendly cyanide-free reagent concentration of 1.2% and leaching time of 24 h. For the leaching solution containing gold and silver, the content of gold and silver in the solution can be reduced to  $0.1 \text{ g/m}^3$  and  $1.2 \text{ g/m}^3$  respectively by zinc powder replacement, and the recovery effect of gold and silver is good. The above results show that it is feasible to leach gold and silver from Kaldo slag by non-cyanide environmental protection agent. This process is environmentally friendly and has high recovery rate of gold and silver.

**Key words:** copper smelting; anode mud; smelting slag; leaching; environmental agents; gold and silver recycling; precious metals