

铜及伴生金银富集提取技术研究进展

焦吴极¹, 杨思原^{1,2*}, 王斌², 李克尧¹, 刘硕¹, 刘诚¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院; 2. 湖北三峡实验室)

摘要:铜矿资源“贫细杂”的赋存特征,使伴生贵金属高效回收已成为保障国家战略资源供给安全的重要课题。针对铜矿及伴生金银回收率低的技术瓶颈,系统分析了铜及伴生贵金属的工艺矿物学特征,重点阐述了浮选富集、湿法提取及选冶联合工艺路径;提出选冶联合工艺的增效机制,通过再磨技术、新型捕收剂及闪速浮选装备的应用,显著提升铜、金、银综合回收率;对比分析了湿法提取氰化法与非氰化法的优劣,指出了发展低毒浸出剂与智能化控制策略的重要性。

关键词:铜;伴生金银;工艺矿物学;浮选富集;湿法提取;选冶联合

中图分类号:TD952

文章编号:1001-1277(2025)09-0073-09

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20250908

引言

铜是一种需求极大且应用广泛的不可再生资源,常应用于建筑建造、电子电器、航空航天等领域^[1-3]。伴生贵金属尤其是金、银,在金融、工业等领域的发展尤为重要^[4-5],广泛应用于电子仪器、珠宝首饰、金融投资、芯片器具等方面^[6-7]。随着经济不断发展,铜、金、银的生产与消费量持续增加。2024年,全球铜产量2 300万t,智利(530万t)、刚果(金)(330万t)、秘鲁(260万t)、中国(180万t)等为全球铜重要生产国,电力、电子等领域发展推动了铜资源开发稳步向上。全球金产量3 300t,中国金产量为380t,占全球11.5%。中国与俄罗斯(310t)、澳大利亚(290t)为前三大金生产国,国际金融投资需求拉动金价不断创新高。全球银产量25 000t,墨西哥(6 300t)、中国(3 600t)、秘鲁(3 100t)为主要生产国,光伏与电子产业等绿色能源转型长期驱动白银需求上涨^[8]。

铜及伴生贵金属资源的高效开发已成为保障国家战略资源安全的关键课题,铜、金更被列入中国战略性矿产资源目录。虽然中国的铜资源储量丰富,但随着铜矿开采,铜矿“贫细杂”问题日益显著,传统选冶技术难以适应微细粒嵌布、复杂矿物共生特征^[9]。此外,铜矿常伴生金银等贵金属,伴生金银储量占全国总储量的比例大^[10],但在实践中常存在对伴生金银回收不重视、金银流失严重、综合回收率低等问题^[11]。本文对铜及伴生金银的工艺矿物学和富集提取方法

进行了综述,阐述各种富集提取方法的优缺点及现状,探讨了未来发展技术路径,对推动资源的高效利用和清洁生产具有重要意义。

1 铜及伴生金银工艺矿物学研究

工艺矿物学研究可以有效指导铜及伴生金银的富集工艺,分析元素在矿物之间的赋存状态,明确富集难点。随着铜矿资源日益匮乏,嵌布特性复杂的微细粒铜矿变得常见,铜的硫化物占比多,易被氧化,导致难以被选别。现有工艺矿物学研究以矿物解离度分析仪(MLA)、扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)、X射线衍射(XRD)、X荧光光谱(XRF)、偏光镜观测等方法为主。由于伴生金银元素极为稀少,通常需要采集更大量样品进行分析,甚至还需借助电子探针(EMPA)或飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)等高端设备分析其具体存在形式。通过相应的工艺矿物学研究手段,获得伴生金银矿物特征参数,为后续的富集处理提供参考。现有工艺矿物学对铜及伴生金银的主要研究方法见表1。

WANG等^[12]对安徽金铜矿进行工艺矿物学分析得到矿床中的金、银主要赋存于硫化物矿物,黄铜矿是金、银的主要载体矿物。矿床的矿石胶结物含量高,可能影响金、银的嵌布特性。金、银以自然金和黄铜矿的形式赋存,其中,自然金多以包裹金的形式存在于黄铜矿和黄铁矿中。韩江峰等^[13]使用MLA、XRD、TOF-SIMS等多种工艺矿物学分析方法,对四川

收稿日期:2025-04-20; 修回日期:2025-05-25

基金项目:湖北三峡实验室开放基金项目(SC232009); 国家自然科学基金项目(52374276); 湖北省自然科学基金项目(2024AFD123, 2024AFB242); 国家资助博士后研究人员计划项目(GZC20232017)

作者简介:焦吴极(2002—),男,硕士研究生,从事复杂难选矿产开发利用研究工作;E-mail:316059@whut.edu.cn

*通信作者:杨思原(1990—),男,教授,博士,研究方向为矿产资源综合利用;E-mail:siyuan.yang@whut.edu.cn

表1 工艺矿物学主要研究方法

Table 1 Main research methods in process mineralogy

检测方法	应用
矿物解离度分析(MLA)	MLA能够对矿物样品进行扫描,分析矿物颗粒的解离程度
扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)	SEM能够提供纳米到微米级别的高分辨率表面形貌图像,配备能谱仪(EDS)的SEM能够进行元素的定性和定量分析,确定样品的化学成分
X射线衍射(XRD)	XRD可以用来鉴定材料中的晶体相,通过衍射峰的位置和强度识别不同的晶体结构
X荧光光谱(XRF)	可以准确测定样品中元素的含量,包括金属、非金属及某些稀土元素
偏光镜观测	偏光镜用于岩石薄片的观察,以确定矿物的光学特性,如双折射、光性等
电子探针(EMPA)	能够精确测定样品中特定区域内的元素含量,包括主要元素、微量元素和痕量元素
飞行时间二次离子质谱分析(TOF-SIMS)	TOF-SIMS具有极高的表面灵敏度和高分辨率的质量分析能力,可以检测样品表面的元素组成,包括主要元素、微量元素和痕量元素,还能提供有关元素化学状态的信息

某斑岩型铜多金属矿进行工艺矿物学研究。研究发现,铜品位为0.68%,以硫化铜矿为主,铜在黄铜矿和斑铜矿中占比较多,常呈稀疏浸染状分布;矿物中金品位低,为0.27 g/t,主要以自然金形式存在,其他以类质同象等形式存在于黄铜矿、黄铁矿等矿物中;银品位为1.52 g/t,主要以化合物形式存在于黄铜矿、黄铁矿等矿物中。赵海军等^[14]利用EPMA、XRF等鉴别手段探究小铁山矿中伴生金银的工艺矿物学研究。研究发现,铜金银分布复杂,黄铜矿是主要含铜矿物,其中,金常与金属硫化物共存,存在于黄铁矿、方铅矿等矿物间,较少见于脉石矿物;银常见于黝铜矿粒间,较少分布于辉银矿、辉铜银矿等矿物中。匡文龙等^[15]采用MLA、XRF等手段对某含铜金银矿物进行了详细的工艺矿物学研究,结果表明,铜品位为1.73%,黄铜矿为主要含铜矿物,较细粒度占比为3.27%,与其他矿物常呈浸染状、块状等分布,且连生关系复杂,尤其与黄铁矿关系紧密;金的粒度微细,常以自然金或银金矿的形成存在于铜矿中,连生关系同样复杂,与黄铜矿等硫化物矿物关系紧密;银常见于自然银、辉银矿等,多数分布于铜铁矿物之间,与硫化矿关系紧密。王明燕等^[16]利用MLA、SEM-EDS、XRD等技术对安徽某铜铅锌多金属矿中金银赋存状态进行研究,发现黄铜矿为主要含铜矿物,铜品位为0.61%;金品位为1.25 g/t,主要赋存于银金矿中,多见粒状包裹金形式,其余与黄铜矿、针硫铅矿等关系密切;银品位为43.72 g/t,常存于碲银矿中,多以包裹体形式存于方铅矿中,其余与黄铁矿、黄铜矿等矿物嵌布紧密。吴荔等^[17]使用偏光显微镜分析、XRF、SEM等技术对银山矿田伴生金银在铜矿中的赋存状态进行分析,该矿石组分复杂,黄铜矿为主要含铜矿物,呈团块状、浸染状分布,与其他矿物嵌布关系复杂且粒度较细;金主要分布于黄铜矿裂隙及硫化物与脉石矿物之间,以包裹金、裂隙金、粒间金等形式存在;银主要产于黄铁矿

中,且含量低于金。

利用MLA、XRD、XRF、EPMA、偏光镜等技术对铜及伴生金银进行工艺矿物学研究,能够得到矿物的种类、粒度分布、解离形式、赋存状态等,为富集工艺提供参考。综合现有研究进展,具有伴生金银贵金属的铜矿石常具有以下特征:

1)铜主要以独立颗粒或浸染状等形式存在。黄铜矿是铜的主要矿物形式,其次是辉铜矿、黝铜矿和斑铜矿。铜矿物“贫细杂”特征显著,微细粒铜矿嵌布特性复杂且易被氧化。

2)金主要以包裹金、裂隙金、粒间金的形式存在于硫化物矿物中,嵌布关系复杂且含量极低。银的分布复杂,与黄铜矿、黄铁矿等矿物嵌布紧密,主要以化合物形式存在,常在黄铜矿、黄铁矿等矿物间产出。

3)伴生金银的赋存形式相似,均与硫化物矿物密切相关。硫化铜作为主要的载体矿物之一,其选矿富集及冶金提取很大程度决定了伴生金银的走向和回收。

2 铜及伴生金银选矿富集方法

选矿方法包括重、磁、浮等多种方法,但浮选是铜矿最主要的富集方法。浮选是根据不同矿物表面亲疏水性质的差异,添加选矿药剂达到矿物分离的方法。根据工艺矿物学参数,伴生金银与铜矿嵌布关系复杂,会随着主金属铜的选别而得到选别,在提升铜选别指标的同时,伴生金银的选别指标也会提升。

2.1 铜及伴生金银磨矿工艺

伴生金银矿嵌布特性复杂,良好的粒度分布是良好分选指标的基础。伴生金银嵌布粒度一般比主金属矿物粒度更细,金银常随载体矿物的回收得到富集,如果矿物不能充分解离,部分金银会损失^[18]。将矿物进行再磨或选择合适的磨矿机可以提高伴生金银矿物富集指标。

将选矿矿物进行再磨能提高嵌布特性复杂的伴生金银回收率,张才学等^[19]通过改进磨矿技术,在中矿矿物磨矿细度-0.048 mm 占比 63 %条件下,铜精矿中金银回收率大幅提升。通过再磨能将未充分单体解离的矿物磨到所要求,从而提高选别效果。代献仁等^[20]针对含伴生金银铜矿中黄铜矿与其他矿物嵌布关系复杂且粒度分布差别大的特点,采用粗精矿再磨,在单体解离充分下进行选矿,结果表明铜及伴生金银选别指标得到了有效提升。李利滔等^[21]对含伴生金银的铜矿进行了粗精矿再磨浮选试验,结果表明,铜品位、回收率分别为 26.21 %、87.49 %,伴生金银的富集指标得到有效提升。

在选矿工艺中引入能研磨至更细粒度的磨矿机,有利于伴生金银矿的选别回收。高压辊磨机因其优秀的破碎能力,在伴生金银的选矿过程中得到广泛应用^[22]。TANG 等^[23]利用高压辊磨机(HPGR)破碎金矿,产生更多微裂纹的细颗粒(见图 1),从而提高了药剂接触效率,并降低浸出过程中氰化物的消耗量。薛建森等^[24]对某铜矿冶炼渣进行高压辊磨试验,发现高压辊磨可以有效降低磨矿细度,显著改善矿石可磨性。通过试验对比发现,高压辊磨后有价金属金、铜回收率分别提高了 1.80 个百分点和 1.23 个百分点,表明高压辊磨技术可有效提高选别指标。杨有洪等^[25]使用立式螺旋搅拌磨矿机试验,发现不同顽石、瓷球有利于提高铜、金、银的选别回收率,同时,电耗成本有所降低,衬板使用周期增加,瓷球选别指标更稳定。此外,银山选矿厂引入 VTM-800 立磨机,在最佳条件下,对比传统球磨机,该立磨机成本、材料损耗、能耗

更低,磨矿产品细粒径占比提高,铜回收率提高 0.3 %,伴生金回收率提高 4 %^[26]。

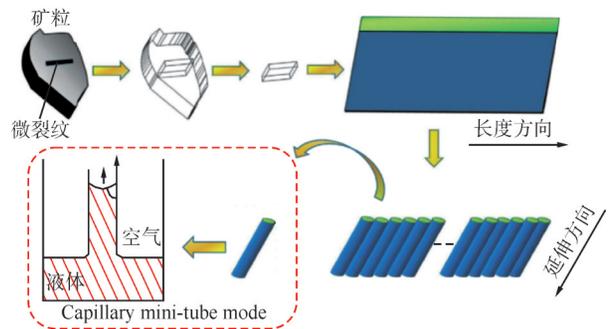


图 1 微裂纹模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the microcrack model

2.2 铜及伴生金银浮选工艺

在处理含独立金银矿物较多的铜矿石时,应优化选矿流程,确保金、银矿物能被有效地回收至铜精矿。对于含有伴生金银的矿石,应依据铜矿物的选矿特性,选择适宜的浮选流程以提高伴生金银的选别指标^[18]。优先浮选是在有价矿物可浮性差异大时,优先选别一种有价矿物,然后将其他有价矿物逐一选出的方法,确保所需矿物能被提前选别,减少后续损失。混合浮选是在浮选过程中将 2 种或 2 种以上可浮性相近的有用矿物一起浮选出并作为混合精矿的方法,常用于处理含有多种有用矿物且浮选特性相似的矿石。异步浮选是一种根据矿石性质差异实现矿物的差异性浮选,针对不同矿物的特性采用不同的浮选条件使有价矿物高效回收的方法。铜及伴生金银浮选工艺对比见表 2。

2.2.1 优先浮选

表 2 铜及伴生金银浮选工艺对比分析

Table 2 Comparative analysis of flotation processes for copper and associated gold and silver

工艺类型	优点	缺点	适用场景
优先浮选	药剂制度简单,铜与金银分离彻底;铜精矿品位高,回收率稳定;金银可针对性回收	流程长、设备多、投资成本高;金银在铜浮选尾矿中可能损失;对矿石性质变化敏感	铜与金银矿物共生关系简单;铜品位高、金银含量较低;铜矿物易浮选
混合浮选	流程短、成本低;同步回收铜和金银,减少金属流失;适合细粒嵌布矿物	混合精矿分离难度大;药剂制度复杂,易干扰;金银回收率可能受限	铜与金银矿物紧密共生;金银含量较高;矿物粒度细且难分选
异步浮选	分阶段优化浮选条件,兼顾铜和金银回收;灵活调整药剂制度;综合回收率高	操作复杂,技术要求高;流程控制需精准;初期投资和运营成本较高	矿石性质波动大;需平衡铜与金银回收率;复杂多金属共生矿

采用优先浮选工艺流程,伴生金银随铜的优先富集而得到富集。高德水^[27]通过回收高硫铜锌矿石中的伴生金银,采用一粗二扫三精的铜优先浮选闭路流程,加入组合抑制剂至球磨机,矿浆 pH=10,获得金、银品位 7.64 g/t、340.7 g/t,金、银回收率 56.61 %、54.20 %的良好选矿指标。冯晓燕等^[28]对某含铜铅锌

多金属硫化矿采用铜优先浮选的分选工艺,得到铜品位、回收率分别为 24.26 %、58.21 %,金、银总回收率分别为 92.16 %、89.44 %。王朝等^[29]对某含伴生金银的铜锌铁多金属矿进行富集试验研究,采用铜优先浮选工艺流程,使用新型铜捕收剂 8250 通过闭路试验得到铜精矿品位、回收率分别为 20.80 %、88.92 %,其

中金、银回收率分别为48.03%、71.16%，指标较原工艺有了大幅提升，资源的综合利用效益显著。

2.2.2 混合浮选

混合浮选可优先选出含有伴生金银的矿物，能有效减少尾矿中金银的流失，降低尾矿富集需要的药剂用量。曹飞等^[30]在某含伴生金银硫化铜矿进行工艺矿物学研究的基础上，对原矿铜品位为0.82%的含铜矿物，进行了混合浮选-铜硫分离工艺流程，获得金、银综合回收率分别为66.51%、41.82%。宋超等^[31]对含有伴生金银铜矿的氰化尾渣进行混合浮选和优先浮选后，再对尾矿进行选锌浮选试验，通过不同阶段的浮选试验，最终获得金、银、铜回收率分别为62.39%、73.43%、77.76%的富集指标。

2.2.3 异步浮选

异步浮选可提高浮选过程的选择性，实现含伴生金银铜矿中有价矿物的有效分离和富集。王金庆^[32]针对硫化铜矿的可浮性、浮选速度及嵌布粒度方面的差异，采用含有异步浮选的工艺流程：首先进行了异步粗选，再对易浮矿物进行了快速浮选，最后对难浮选矿物进行选择再磨；与传统工艺相比，铜和银的回收率取得了3.56%和8.74%的增长。李运高^[33]在新疆某铜铁矿的工艺矿物学基础上，采用异步浮选流程，在一定条件下获得的含铜、金、银选别指标良好的铜精矿，表明异步浮选流程比常规浮选流程在选别含伴生金银铜矿上优势更大。李冬等^[34]针对某铜硫矿中黄铜矿嵌布复杂、分布不均、粒度细的特点，采用异步浮选流程，先富集易选铜矿，然后对细粒级中矿进行再磨后浮选，获得的铜精矿中铜、金、银的富集指标良好。

2.3 铜及伴生金银浮选药剂

硫化铜矿是主要开采的铜矿石类型，常包括黄铜矿、黄铁矿等矿物，还有伴生金、银、钼等有价值元素。由于伴生金银矿物常随主要金属的回收而得到选别，提高主要金属的回收率，金、银的回收率也会提高^[35]，所以硫化矿物的捕收剂也适合选别伴生金银，开发硫化铜矿高效新型捕收剂是一个重要研究方向^[36]。常规硫化铜捕收剂种类和特点见表3。

使用新型捕收剂提升铜矿的选别指标，伴生金银的选别指标也会随之增加。ZOU等^[37]针对铜、硫分离问题，开发出一种有机化合物吗啉二硫代氨基甲酸丙酯(MDPE)作为黄铜矿捕收剂，与传统的异丁基黄原酸钠(SIBX)和二乙基二硫代氨基甲酸钠(DTC)相比，其选择性更佳。通过分析得到，MDPE更倾向于与Cu⁺或Cu²⁺相互作用，对黄铜矿吸附亲和力更强，同时

表3 常规硫化铜捕收剂

药剂种类	特点
黄药类	具有价格低、捕收能力强、浮选速度快等特点，但仅适宜于碱性环境中，选择性较低
黑药类	相比于黄药类，选择性较好，较低pH下不会快速分解，但浮选速度较慢，捕收能力弱，价格较高
硫氨酯类	相比于黄药类和黑药类，具有更好的稳定性和选择性
硫氮类	具有捕收能力比黄药强、浮选速度快和选择性好的优点

形成具有C-S-Cu结构的Cu-MDPE络合物在黄铜矿表面进行化学吸附，这是由黄铜矿表面的Cu位点和MDPE捕收剂的C=S键断裂引起的，吸附机理见图2。MA等^[38]使用新型捕收剂乙基异丁基黄原醋酸酯(EIBXAC)进行硫化铜矿浮选，发现EIBXAC能在保持回收率不变的同时提高铜精矿的品位，具有较高的效率和选择性。这些新型捕收剂可以用于铜及伴生金银矿物的选别，实现高效浮选回收。杨林等^[39]采用新型捕收剂KP16对某含银铜矿进行选别回收，获得了铜和银的良好浮选指标。阮英华^[40]采用捕收剂MB对丰山铜矿进行浮选试验探究，铜精矿品位、回收率分别为21.31%、92.74%，且伴生金、银的品位和回收率较使用黄药作为捕收剂有明显提高，表明MB捕收剂环保高效且对硫化铜矿选别效果显著。周华荣等^[41]采用新型捕收剂ZH-01对某斑岩型铜矿进行浮选试验研究，原矿中铜品位从1.21%富集到35.27%、金品位从0.06 g/t富集到1.11 g/t，浮选指标良好。

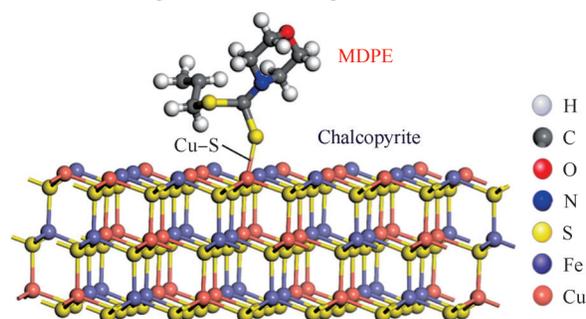


图2 MDPE在黄铜矿上可能的吸附机理示意图^[37]

Fig. 2 Schematic diagram of possible adsorption mechanism of MDPE on chalcopyrite

在铜及伴生金银矿物的选别中，单一浮选药剂难以获得良好指标，常使用组合捕收剂进行选别。代献仁等^[20]使用选择性的铜捕收剂EP和丁基黄药组合作为捕收剂，进行低碱条件下某铜矿石的选别试验研究，解决了铜硫混选时丁基黄药的选择性差，使用高碱石灰常堵塞管道且难以控制用量，不利于伴生金银有效回收问题，通过闭路试验得到的铜精矿铜品位

24.11%、回收率90.71%，金、银品位和回收率得到了明显提高。陈会全^[42]对大红山铜矿伴生金银开展浮选试验探究，发现Y-89与CSU-AFJ组合捕收剂对铜及金银选别效果好，回收率分别为铜95.41%、金76.49%、银70.37%，该回收工艺选别效果较传统选别工艺更佳。张崇辉等^[43]对某硫精矿进行富集回收试验，组合捕收剂为异丁基黄药和乙硫氮，通过一粗三精二扫试验流程，得到铜品位、回收率分别为16.66%、86.96%，金品位、回收率分别为278.95 g/t、75.56%，银品位、回收率分别为1 848.74 g/t、78.55%的精矿，铜及伴生金银实现高效回收。

2.4 铜及伴生金银浮选装备

为了实现铜及伴生金银的高效回收，浮选设备需不断更新以提高难选含有伴生金银铜矿物的回收。闪速浮选机和浮选柱技术，通过提高选矿效率和选择性，在降低能耗和成本的同时提高了环境效益。

闪速浮选机可以有效提高伴生金银的回收率，减少有价矿物的过粉碎，并将高品位矿物提前选出，具有选矿速度快、效率高、成本低等优点^[44]。ERKAN等^[45]为避免过磨，建立了数值模型模拟闪速浮选各个过程，试验和模拟研究结果表明，闪速浮选的金和硫回收率分别比重选工艺高出7%和17%。刘建伟等^[46]针对西藏某铜矿磨浮系统效率低等问题，利用闲置浮选机设计了一套快速浮选系统，选别指标得到了大幅提升，主金属铜回收率提高3.96个百分点，金回收率提高4.64个百分点、银回收率提高16.81个百分点，经济效益显著。

将浮选柱应用到含伴生金银铜矿的选矿中，能降低矿物粒度的底线，且浮选速度快，选别指标和选择性好，同时可以减少厂房占地，具有低能耗和高效特点。陈如凤等^[47]将浮选柱和浮选机联合，解决了铅锌矿选别过程中硫碳含量高、设备老化等问题，并得到快速选别，在获得良好选别指标的同时，能耗明显降低，厂房占用减少，经济和环境效益显著。浮选柱技术在提高铜矿石中铜、金和银的回收率方面具有显著优势，尤其是处理细粒矿物。ZHANG等^[48]使用浮选柱替代传统的浮选机和立式搅拌磨机，提高了细粒黄铜矿的解离度，通过技术流程优化，在铜富集过程中，金和银也得到富集，金回收率由20.10%增加至42.95%，银回收率提高了约20个百分点。常超等^[49]使用旋流-静态微泡浮选柱(见图3)对金精矿进行浮选试验研究，该浮选柱可以分选更低粒度矿物，半工业试验结果显示，采用一粗一精一扫浮选工艺得到了铜、金、银回收率分别为97.27%、97.33%、96.32%的良好选矿指标。

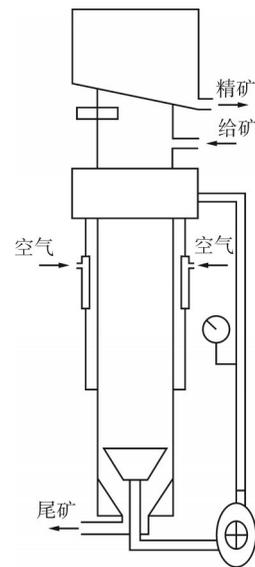


图3 旋流-静态微泡浮选柱结构^[49]

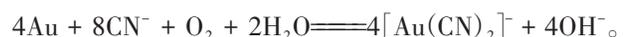
Fig. 3 Structure of cyclone-static microbubble flotation column

3 铜及伴生金银湿法提取研究

低品位铜矿有时无需经过选矿富集，直接采用原位浸出方法提取其中的铜元素，然而该方法对伴生金银的回收效果有限。现有研究多采用分步提取铜及伴生金银方法，先将金银富集后采用湿法浸出工艺提取回收。伴生金银的湿法冶金工艺目前使用氰化法更为广泛，氰化法工艺成熟、成本低，但易产生有毒物质污染环境，其毒性废物量显著高于硫代硫酸盐法等非氰工艺(氰化法：处理每吨矿石产生0.5~2 kg高毒性氰化尾渣；硫代硫酸盐法：处理每吨矿石产生0.1~0.5 kg低毒硫酸盐渣)，导致氰化物浸出金属的方法被很多地方限制使用^[50-51]。HJ 943—2018《黄金行业氰渣污染控制技术规范》等法规对氰化物的使用有着严格的管理规范要求。因此，未来研究非氰化法富集伴生金银是一个重要课题^[52-54]。

3.1 氰化法

氰化法是使用氰化物将金银从矿石中浸出的方法，氰化物有NaCN、KCN等，以空气中O₂为氧化剂^[55]。金银的氰化法实质上是一个电化学反应，金银矿物为阳极，被氧化后进入溶液中，与氰化物中CN⁻反应生成[Au(CN)₂]⁻、[Ag(CN)₂]⁻，因为生成物还原电位比游离的金银离子的电位低，可以结合为稳定的络合物^[56]。金与氰化物于碱性条件反应方程式为：



徐超等^[57]对浮选金精矿进行工艺矿物学分析的基础上，通过氰化浸出条件优化，金、银浸出率分别提高1.73百分点、24.41百分点。姜亚雄等^[58]对云南某氰化尾渣进行工艺矿物学研究发现，银以类质同象形式存在，难以被直接浸出。通过尾矿进行酸浸预处理

后,在一定条件下使用氰化钠对浸出渣进行氰化浸出,获得了良好的金、银富集指标。ORABY等^[59]采用氰化物和甘氨酸对金铜矿石进行协同浸出,研究了甘氨酸和氰化物浓度对金、银、铜回收率的影响,甘氨酸在含有铜-氰化物的溶液中可显著增强贵金属和贱金属的溶解。该浸出方法显著降低了氰化物的消耗量,且大部分铜以甘氨酸铜的形式进入浸出液中,金、银和铜的浸出率都高于使用相同氰化物剂量的传统氰化工艺。随着易处理伴生金银矿物的减少,单一氰化物浸出法难以达到良好富集效果。

3.2 非氰化法

由于氰化物剧毒且易处理的金矿日益枯竭,开发难处理金矿的高效无毒提金方法变得十分迫切。非氰化法常见的浸出药剂有硫代硫酸盐、卤素及其化合物、氨基酸类等,其中,硫代硫酸盐法是最有效环保的浸出金银手段之一^[53,60-61]。硫代硫酸盐中 $S_2O_3^{2-}$ 可以与金银形成络合物 $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ 、 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$,一般在碱性条件下浸出金银。以金为例,化学方程式为:



硫代硫酸盐在浸出金银时因为分解而引起药量消耗过多的问题,何建等^[62-63]研究发现控制溶液中的 Cu^{2+} 和铜氨络离子浓度、向溶液中加入氯化钠、羧甲基纤维素等添加剂,进行矿石预处理使包裹金银露出等操作可有效减少硫代硫酸盐药剂的用量。

孙鹏^[64]对难处理铜金精矿采用硫代硫酸盐进行浸金试验,在一定条件下实现了尾渣中金、银、铜的高效浸出。ZHANG等^[65]提出了一种新的硫代硫酸盐浸出系统,使用无毒的乙醇二胺-苯乙酸铜(EDDHA)代替传统的铜-氨。在该体系中,金的浸出过程主要由稳定的Cu-EDDHA复合离子催化。EDDHA通过与Cu(II)形成络合物,降低了浸出过程中的混合电位,配位作用也抑制了硫代硫酸盐被游离铜离子氧化。因此,在浸出过程中硫代硫酸盐的消耗被最小化,有效抑制了氧化和自分解。拉曼光谱和X射线光电子能谱(XPS)表明,在硫代硫酸盐浸金体系中引入EDDHA可有效消除金表面有害的钝化,提高金浸出效率。在一定条件下,新工艺获得82.84%的金浸出率,而传统氰化浸出金浸出率仅为56.02%。在硫代硫酸盐浸出中加入EDDHA,使试剂消耗量从103.19 kg/t降低到10.54 kg/t,有利于硫代硫酸盐浸金工艺的开发利用。BAE等^[66]采用硫代硫酸铵浸出工艺从硫化矿(韩国Sunshin矿)中浸出金、银。考察了各种参数对工艺的影响,在最佳浸出条件下金浸出率高于99%,结果表明,Ag与Au的浸出行为相似,该研究有助于了解硫化金矿湿法冶金过程中Au和Ag的环保浸出系统。

4 铜及伴生金银选冶联合工艺

单一富集方法难以将伴生金银选别完全,选冶联合工艺虽一般较为复杂,但具有成本低、回收率高的优点,所以常用来提高金、银的富集指标。在选冶联合工艺中,不同联合方式的选择需综合考虑矿石性质、经济性、环境影响及技术可行性。

浮选—浸出联合工艺是伴生金银富集的常用方法,通过浮选预富集有价金属,再对精矿或尾矿进行湿法浸出,该工艺适用于氧化率高、嵌布粒度细或含难处理组分的矿石。LIU等^[67]针对山东某铜金精矿中金矿物超细粒度且嵌布复杂的特点,采用浮选和氰化浸出的选冶联合工艺,先通过浮选将铜优先分离,同时富集大部分的金矿物,降低浸出过程中金的处理量。在优化的浸出条件下,金浸出率高达99.76%,富集指标良好。该方案显著降低药剂消耗,提升有价矿物浸出率。陈水波等^[68]针对某含铜、金、银矿石采用重选—浮选—氰化浸出的选冶工艺流程,获得金、银综合回收率分别为88.21%、77.02%,铜回收率为63.92%的富集指标。李绍英等^[69]对国外某铜金砷矿进行选冶联合工艺,原则流程见图4。该矿石中金、铜的品位分别为3.46 g/t、1.03%。先混合浮选回收矿石中的铜、金,采用丁铵黑药作为捕收剂,经过一粗两扫的混合浮选,将混合浮选得到的精矿再磨后进行分离浮选,通过一粗两精一扫流程得到合格的铜精矿铜品位为22.49%、含金27.43 g/t,铜、金回收率分别为87.99%、35.12%,之后采用直接氰化浸金工艺处理混合浮选尾矿。通过上述选冶联合工艺,铜和金的选冶综合回收率分别达到87.99%、82.08%,实现了矿石中铜、金的有效富集。

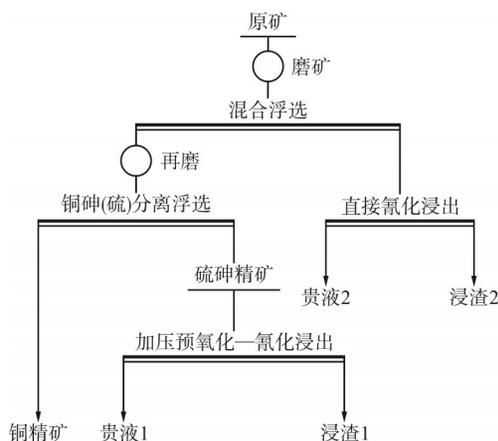


图4 铜金砷矿原则流程^[69]

Fig. 4 Principle flowsheet for copper-gold-arsenic ores

焙烧—浸出联合工艺通过焙烧预处理改变矿物表面性质或分解有害杂质(如脱硫、脱磷),从而提高后续浸出效率,适用于含硫、砷或包裹型难处理矿石。

温永杰等^[70]采用焙烧预处理—酸浸—浮选联合工艺(见图5)处理国外某含铜复杂金精矿,得到金银精矿和浮选尾矿。金银精矿浸出得到浸出渣,经焙烧处理后获得相应的金银产品。浮选尾矿在低浓度氰化物中进行氰化浸出,获得相应的金银产品与炼铁原料。在最佳工艺条件下,金、银总回收率分别为96.29%、92.01%,实现了对伴生金银的有效回收。安源水等^[71]对某难选含有伴生金银的氧化铜矿进行富集研究,采用选冶、冶选2种联合工艺都获得了良好的富集指标,表明2种工艺从技术上来说都是可行的,取决于实际需求。

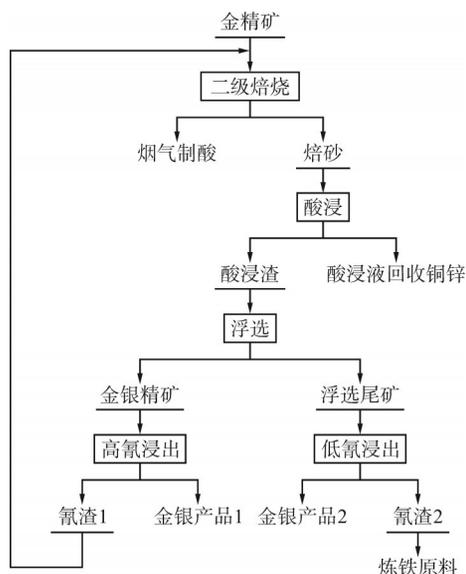


图5 金精矿焙烧—浸出—浮选试验流程^[70]

Fig. 5 Flowsheet of roasting-leaching-flotation tests for gold concentrate

目前,浮选—浸出工艺成熟度高,药剂成本相对较低,而焙烧工艺需综合考虑能耗与金属回收收益。其中,氰化法须严格管理废渣处置,焙烧工艺则需配套脱硫和除尘设施。因此,选冶联合工艺的选择应以矿石特性为核心,兼顾经济、环境与技术成熟度等因素。不同联合方式的创新融合将成为复杂资源高效利用的主流方向。

5 结论与展望

1)铜矿及伴生金银的工艺矿物学研究,揭示了主要矿物嵌布特性和有价元素存在形式,聚焦于微细粒铜矿氧化特性和低含量伴生金银复杂嵌布关系。通过更精细的矿物学分析,优化矿物解离和富集过程。

2)铜矿富集过程中,浮选工艺结合优先、混合和异步浮选技术,选择适当磨矿工艺,使用新型捕收剂和组合捕收剂并采用相应的浮选设备,可有效提高铜、金、银的富集效率。微细、嵌布特性复杂的铜及伴生金银富集技术则需要不断改进,以提高资源的综合

利用。

3)伴生金银湿法提取工艺中,氰化浸出技术虽工艺成熟,但对环境有害;非氰化浸出技术作为一种环保有效的金银浸出方法,需要研究人员进一步研究推广应用。铜及伴生金银的选冶联合工艺,因具有较高综合回收率、较低经济成本和适用范围广泛等优势,在实践中发挥着重要作用。

4)未来铜及伴生金银的高效回收研究应聚焦于环保性与智能化的深度融合。当前氰化物及传统捕收剂的环境风险显著,亟须开发可降解、低毒性的替代品;浮选过程的多变性要求更精准的控制策略,可基于深度学习的预测模型和智能系统动态优化作业参数;此外,未来需进一步探索微纳米气泡、生物浸出、外场强化等前沿技术的应用,以绿色高效的方式处理复杂嵌布矿石。

[参考文献]

- [1] 唐鑫,刘遍洲,张晶,等.某硫化铜矿工艺矿物学研究[J].有色金属(选矿部分),2023(1):1-9,21.
- [2] 廖德华,鲁军,石仑雷,等.云南某低品位斑岩型硫化铜矿选矿试验研究[J].有色金属(选矿部分),2014(2):5-8.
- [3] 赵福刚.铜矿的选矿技术进展[J].铜业工程,2006(4):13-18.
- [4] 潘昭帅,张照志,车东,等.中国银矿资源特征及新能源背景下需求分析[J].中国地质,2024,51(5):1554-1569.
- [5] 王成龙,王士强,张洪涛,等.我国金矿资源现状及其可持续发展研究[J].中国矿山工程,2017,46(6):42-45.
- [6] 张亮,杨卉芄,冯安生,等.全球银矿资源概况及供需分析[J].矿产保护与利用,2016,36(5):44-48.
- [7] 邱曼,黄学雄,毛益林,等.我国金矿资源概况及选冶技术研究进展[J].矿产综合利用,2023,43(2):106-115.
- [8] U S GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries 2025: Copper, Gold, Silver [EB/OL]. (2025-01) [2025-03-15]. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025>.
- [9] 姜美光,梁泽跃,吕向文,等.云南某低品位斑岩型铜矿浮选回收试验研究[J].矿冶,2024,33(1):46-51.
- [10] 宛鹤.复杂多金属矿石共(伴)生金银综合利用的试验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2009.
- [11] 冯博,朱贤文,彭金秀,等.有色金属硫化矿中伴生金银资源回收研究进展[J].贵金属,2016,37(2):70-76.
- [12] WANG B, FAN Y, ZHOU T, et al. Study of occurrence states and precipitation mechanism of tellurium in Huangtun Au-Cu-bearing breccia pipe in Luzong Basin, Anhui, eastern China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2023, 39(10): 3048-3068.
- [13] 韩江峰,李耀宏,高天龙.某斑岩型铜多金属矿及伴生金银工艺矿物学研究[J].云南冶金,2021,50(4):30-36.
- [14] 赵海军,张青草.小铁山多金属矿床伴生金银赋存状态研究[J].甘肃冶金,2020,42(6):97-100.
- [15] 匡文龙,张跃权,张志辉,等.某铜矿工艺矿物学研究[J].有色金属(选矿部分),2024(6):21-31.
- [16] 王明燕,李磊,郜伟.安徽某铜铅锌多金属矿中伴生金银的赋存状态研究[J].有色金属(选矿部分),2019(1):1-5.

- [17] 吴荔,匡文龙,张志辉,等.赣东北银山矿田铜矿石中伴生金赋存状态研究[J].黄金科学技术,2023,31(6):888-899.
- [18] 敖顺福.有色金属矿中伴生金银选矿进展[J].贵金属,2024,45(3):83-92,101.
- [19] 张才学,巨星,张巍,等.云南某铜矿伴生金银的赋存状态及综合回收[J].矿产综合利用,2013,33(5):24-26.
- [20] 代献仁,胡晓星.低碱工艺组合药剂回收某铜矿中铜的试验研究[J].有色金属(选矿部分),2024(7):93-101.
- [21] 李利滔,邓久帅.南美洲某斑岩型铜矿弱碱性矿浆中浮选铜的试验研究[J].有色金属(选矿部分),2023(5):106-112.
- [22] 向泽慧.高压辊磨机在矿物加工工程中的应用[J].中国金属通报,2023(5):92-94.
- [23] TANG Y, YIN W, HUANG S, et al. Enhancement of gold agitation leaching by HPGR comminution via microstructural modification of gold ore particles [J]. Minerals Engineering, 2020, 159 (12) : 106639.
- [24] 薛建森,南君芳,薛鹏举,等.高压辊磨技术在铜冶炼渣选矿中的应用研究与探索[J].有色金属(选矿部分),2024(1):89-95,115.
- [25] 杨有洪,徐胜旗,申滔.新型磨矿介质在立式螺旋搅拌磨机的应用实践与改进[J].世界有色金属,2019(15):27-29.
- [26] 杨有洪.银山选矿厂Vtm-800立磨机应用实践[J].有色金属科学与工程,2014,5(2):77-80.
- [27] 高德水.某高硫铜锌矿石中伴生金银的工艺矿物学及浮选回收工艺研究[J].现代矿业,2020,36(9):145-147.
- [28] 冯晓燕,姜涛,赵志强,等.某铜铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J].矿冶工程,2020,40(5):53-57.
- [29] 王朝,杨延宙,谢兰馨,等.提高铜锌铁矿石中伴生金银指标的试验研究[J].金属矿山,2023(1):194-198.
- [30] 曹飞,吕良.河南某含金银硫化铜矿选矿试验研究[J].黄金科学技术,2024,32(2):377-386.
- [31] 宋超,郝福来,张磊,等.氰化尾渣综合回收试验研究[J].黄金,2024,45(5):28-33.
- [32] 王金庆.异步-快速-强化浮选工艺提高硫化铜矿石选矿指标[J].有色金属(选矿部分),2019(2):5-10.
- [33] 李运高.新疆某铜铁矿深部矿石中铜的可选性研究[J].新疆有色金属,2012,35(3):58-61.
- [34] 李冬,代献仁,李世男.异步浮选工艺回收米拉多铜矿试验研究[J].现代矿业,2021,37(7):112-115,143.
- [35] LOTTER N, BRADSHAW D, BARNES A. Classification of the major copper sulphides into semiconductor types, and associated flotation characteristics [J]. Minerals Engineering, 2016, 96/97: 177-184.
- [36] 左小华,谭元敏,苏振宏,等.硫化铜矿石浮选捕收剂的最新研究进展[J].应用化工,2015,44(9):1733-1736.
- [37] ZOU S, WANG S, MA X, et al. Highly selective flotation separation of chalcopyrite and pyrite by a novel dithiocarbamate collector with morpholine group [J]. Minerals Engineering, 2023, 202 (11) : 108292.
- [38] MA Y Q, YANG M Y, TANG L F, et al. Flotation separation mechanism for secondary copper sulfide minerals and pyrite using novel collector ethyl isobutyl xanthogenic acetate [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 634(2): 128010.
- [39] 杨林,马原琳,梁溢强,等.新型捕收剂KP16浮选滇西铜铅多金属矿试验研究[J].矿业研究与开发,2023,43(1):184-188.
- [40] 阮英华.丰山铜矿新捕收剂MB药剂试验研究[J].中国金属通报,2020(1):1-3.
- [41] 周华荣,翁存建,朱贤文,等.从西藏某斑岩型硫化铜矿中综合回收铜金浮选新工艺[J].有色金属工程,2019,9(11):67-74.
- [42] 陈会全.大红山铜矿伴生金银综合回收技术试验研究[J].云南冶金,2005(3):24-26.
- [43] 张崇辉,马明杰,卜显忠,等.硫精矿中有价金属铜金银的综合回收利用实验[J].矿产综合利用,2024,45(2):133-137.
- [44] 赵泓铭,戴惠新.闪速浮选技术及其应用[J].矿产综合利用,2016,37(6):17-20,16.
- [45] ERKAN E, EKMEKÇI Z, ALTUN E. Comparison of flash flotation and gravity separation performance in a greenfield gold project [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2022, 58 (3) : 146979.
- [46] 刘建伟,张永,赵艳宾,等.西藏甲玛铜矿浮选改造及生产实践[J].矿冶,2020,29(3):36-39.
- [47] 陈如凤,缪建成,赵志强,等.南京栖霞山柱机联合浮选铅锌矿的研究与应用[J].有色金属(选矿部分),2018(1):38-42,60.
- [48] ZHANG Y, WEN S, LIU D, et al. Application of flotation column on flotation of copper ore [J]. Advanced Materials Research, 2013, 2203(634/635/636/637/638): 3289-3293.
- [49] 常超,金永朋,赵晓康,等.旋流-静态微泡浮选柱在金精矿浮选中的半工业试验研究[J].黄金,2023,44(11):39-43.
- [50] 赵鹤飞.新型三乙醇胺-氨-铜催化体系中硫代硫酸盐浸金机理及试验研究[D].沈阳:东北大学,2021.
- [51] 王剑.铜-柠檬酸盐-硫代硫酸盐浸金体系的应用基础研究[D].沈阳:东北大学,2020.
- [52] 杨富,高飞翔,封东霞,等.某黄金矿山含氰废水处理技术研究[J].黄金,2025,46(1):108-111.
- [53] 董红建.环保浸金药剂在生物氧化提金工艺中的应用探索试验研究[J].黄金,2024,45(12):76-79.
- [54] 郭学益,陈汝臻,张磊.含金焙砂超能活化预处理—环保体系浸金研究[J].黄金,2025,46(3):25-30.
- [55] LIMA A D L, HODOUIN D. A lumped kinetic model for gold ore cyanidation [J]. Hydrometallurgy, 2005, 79(3): 121-137.
- [56] 赵可可.北衙硫化矿浮选尾矿铁金银综合回收试验研究[D].昆明:昆明理工大学,2024.
- [57] 徐超,陈艳波,蔡明明,等.某浮选金精矿浸出工艺优化试验研究[J].矿冶工程,2022,42(1):108-111.
- [58] 姜亚雄,陈祿政,先永骏,等.氰化尾渣中金银综合回收试验研究[J].有色金属(选矿部分),2022(5):67-73.
- [59] ORABY E, EKSTEEN J, TANDA B. Gold and copper leaching from gold-copper ores and concentrates using a synergistic lixiviant mixture of glycine and cyanide [J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 339-345.
- [60] 崔毅琦,蒋培军,何建,等.从硫代硫酸盐浸出贵液中回收金银的研究现状[J].矿冶,2018,27(1):41-44.
- [61] 符岩,陈俊南,谢锋,等.硫代硫酸盐浸金技术研究现状[J].有色金属(冶炼部分),2023(12):43-53.

- [62] 何建,崔毅琦,贺俊傲,等.硫代硫酸盐浸金过程中添加剂的作用研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(2):131-135.
- [63] 贺俊傲,崔毅琦,何建,等.氨性硫代硫酸盐浸出金银过程中降低硫代硫酸盐消耗量研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(5):160-166.
- [64] 孙鹏.难处理铜金精矿硫代硫酸盐浸出试验[J].有色金属(冶炼部分),2020(11):60-64,78.
- [65] ZHANG G W, HOU L, CHEN P, et al. Efficient and stable leaching of gold in a novel ethylenediamine-thiosulfate system[J]. Minerals Engineering, 2024, 209: 108639.
- [66] BAE M, KIM S, SOHN J, et al. Leaching behavior of gold and silver from concentrated sulfide ore using ammonium thiosulfate [J]. Metals, 2020, 10(8): 1029.
- [67] LIU Y B, WEN S M. Characteristics of gold minerals in gold concentrate with a high copper content and effective gold recovery via flotation and ammonia pretreatment cyanidation leaching [J]. Minerals, 2023, 13(8): 1088.
- [68] 陈水波,王乾坤,孙忠梅,等.哥伦比亚某含铜金银矿石选冶联合工艺研究[J].金属矿山,2021(11):86-90.
- [69] 李绍英,赵留成,于晓东,等.国外某难选高砷铜金矿石选冶联合工艺研究[J].金属矿山,2023(2):101-106.
- [70] 温永杰.某难处理复杂金精矿高效循环回收金银试验研究[J].黄金,2023,44(5):47-51.
- [71] 安源水,邓红飞,杨有智,等.国外某难选氧化铜矿选冶联合试验研究[J].中国金属通报,2021(5):121-122,125.

Research progress on enrichment and extraction technologies for copper and associated gold and silver

Jiao Wuji¹, Yang Siyuan^{1,2}, Wang Bin², Li Keyao¹, Liu Shuo¹, Liu Cheng¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology;

2. Hubei Three Gorges Laboratory)

Abstract: The occurrence characteristics of copper ore, namely "low grade, fine dissemination, and complex composition," have made the efficient recovery of associated precious metals an important issue for ensuring the security of national strategic resource supply. Aiming at the technical bottleneck of low recovery rates of copper and associated gold and silver, this paper systematically analyzes the process mineralogy characteristics of copper and associated precious metals, with emphasis on flotation enrichment, hydrometallurgical extraction, and combined beneficiation-metallurgy process routes. The efficiency-enhancing mechanisms of the combined process are proposed; through the application of regrinding technology, novel collectors, and flash flotation equipment, the comprehensive recovery rates of copper, gold, and silver can be significantly improved. The cyanidation and non-cyanidation methods for hydrometallurgical extraction are comparatively analyzed, and the importance of developing low-toxicity leaching agents and intelligent control strategies is highlighted.

Keywords: copper; associated gold and silver; process mineralogy; flotation enrichment; hydrometallurgical extraction; combined beneficiation-metallurgy