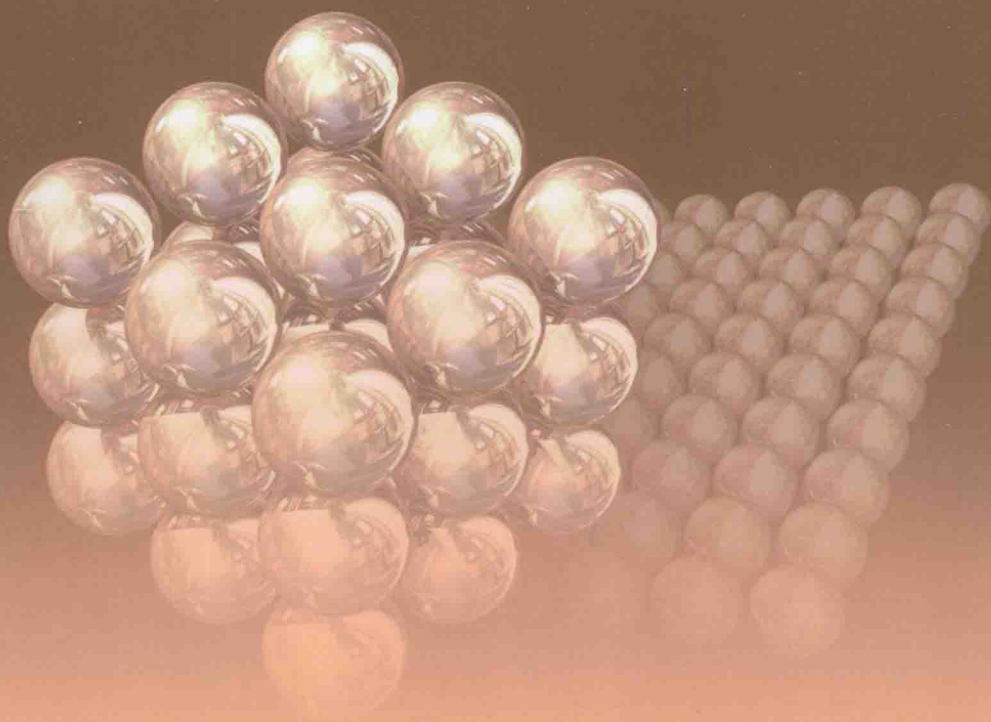



● 检验检疫系列丛书

载金树脂材料与铜烧结材料 质量检验

杨忠 刘俊 王成 主编



 中国质检出版社
中国标准出版社

检验检疫系列丛书

载金树脂材料与 铜烧结材料质量检验

杨 忠 刘 俊 王 成 主编

中国质检出版社

中国标准出版社

北 京

图书在版编目 (CIP) 数据

载金树脂物料与铜烧结物料质量检验/杨忠等主编. —北京: 中国质检出版社, 2014. 5
ISBN 978 - 7 - 5026 - 3958 - 7

I. ①载… II. ①杨… III. ①合成树脂—物料—质量检验②铜矿资源—物料—质量检验
IV. ①TQ320. 77②TF122. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 311443 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号 (100029)
北京市西城区三里河北街 16 号 (100045)

网址: www.spc.net.cn

总编室: (010)64275323 发行中心: (010)51780235

读者服务部: (010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 15.75 字数 395 千字

2014 年 5 月第一版 2014 年 5 月第一次印刷

*

定价 63.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010) 68510107

丛书编委会

- 主 任 库来西
- 副 主 任 许继业 段晓东 施 健 叶志辉 贺海洋
陈胤瑜
- 委 员 (按姓氏笔画排序)
- 于 千 马增梅 王大孝 王小平 田延河
李 军 李世雨 刘文耀 全小盾 阿玛太
季新成 闵 飞 吴 卫 杨 忠 张祥林
张旭龙 易 坚
- 策 划 戴 群

本书编委会

- 主 编 杨 忠 刘 俊 王 成
- 副 主 编 全小盾 张旭龙
- 编审人员 (按姓氏笔画排序)
- 王 丰 王 东 王 伟 王万强 王兴磊
马晓丽 吕新明 刘金波 刘思聪 闫海军
李 芳 李雪莲 李紫薇 何 峰 张珍珍
张国瑞 张 驰 张新海 陈婷婷 陈小清
胡晓民 胡德新 赵红军 索金铃 莫宇清
贾娜尔·努尔苏力坦 黄 艳 粟有志
葛钰玮 程艳艳

序

检测工作是检验检疫的基础，是一项涉及职责和产品质量安全的工作。检测技术水平直接体现了检验检疫的工作质量，没有科学准确的检测，检验检疫工作就是无源之水，无本之木。

随着国外贸易保护主义日益严重，利用技术性贸易措施限制进口的领域和范围不断扩大，特别是发达国家技术性贸易措施向实验室标准看齐的态势下，谁拥有技术检测优势，谁就能掌握贸易主动权。突破国际技术壁垒、提升检测能力成为检验检疫工作的重中之重。

新疆作为国家向西开放的陆上能源资源战略安全大通道的地位日益显现，进一步加快准东、伊犁、吐一哈、库一拜等煤炭和煤电煤化工产业基地建设。新疆正积极推进棉花、粮食、特色林果业、畜产品四大基地建设，突出抓好独山子、克拉玛依、乌鲁木齐、吐哈、南疆五大石化基地建设，新疆出入境检验检疫局现有煤化工检测重点实验室、石油化工矿产检测重点实验室、番茄检测重点实验室、棉花制品检测重点实验室、新疆果品有害生物检疫鉴定重点实验室和中亚地区动物疫病检测重点实验室6个国家级重点实验室，拥有一批长期从事检验检疫工作的专业技术人员，在煤炭、石油化工矿产、番茄制品、棉花、动植物检疫等检测领域处于国内领先水平。

我们组织编写了这套《检验检疫系列丛书》，该丛书是我局广大科技人员多年检验检疫技术工作的经验和技术创新的结晶，既有经典的检测方法，又有最新的检测技术。希望该书的出版能为相关检验检疫部门和生产企业在检测技术与产品质量控制中发挥积极的促进作用。

新疆出入境检验检疫局局长



2011年10月

前 言

随着国家对冶炼矿产废料再利用的发展，载金树脂物料与粗炼烧结铜物料的质量检验成为很多检测机构与科研院所学习和研究的重要内容。目前国内还没有相关的教材和参考读物出版。由于国内矿产废料再利用工业的快速发展，相关内容的更新也必将成为常态。根据多年的实践经验和检测技术发展的需求，本书对载金树脂物料与粗炼含铜烧结物料的冶炼工艺和有价元素及有害元素的快速检验方法进行了详细的说明，尽可能做到通俗易懂、叙述简明扼要，既注意理论的逻辑性，又突出实践的技术性。

全书共分两个部分，其中第一部分首先对载金树脂的基本知识做了简要的介绍，对提金工艺作了初步分析，然后对载金树脂中部分贵金属及有害金属元素的快速定量检验方法进行较为详细的介绍；第二部分首先对铜矿资源作了基本的介绍，其次是对粗炼含铜烧结物料作了全面的总结，最后是对粗炼含铜烧结物料中的元素进行了定性及定量分析方法的详细介绍。其中，第一至三章由杨忠、刘俊、陈婷婷、粟有志、莫宇清、李芳、何峰、程艳艳、张国瑞编写，第四章由杨忠、刘俊、陈婷婷、全小盾、张旭龙、张新海、李雪莲、王丰编写，第五至六章由刘俊、陈婷婷、张珍珍、张驰、杨忠、全小盾、贾娜尔·努尔苏力坦、王伟、王万强编写，第七章由李紫薇、刘金波、刘俊、王兴磊、闫海军、陈婷婷、胡德新、马晓丽、王万强、陈小清编写。第七章至第十二章由王成、刘俊、吕新明、杨忠、王东、胡晓民、葛钰玮、赵红军、索金铃、刘思聪、黄艳、陈婷婷、贾娜尔·努尔苏力坦、王伟、王万强编写，最后由新疆出入境检验检疫局检验检疫技术中心统稿和定稿。

本书的编写得到阿拉山口出入境检验检疫局、天津出入境检验检疫局技术中心、珠海出入境检验检疫局技术中心、伊犁出入境检验检疫局、新疆师范大学化学化工学院、新疆大学化学化工学院、新疆农业大学食品科学学院、伊犁师范学院化学与生物科学学院的大力支持，在此表示谢意。并向所引用资料的编著者表示感谢。

由于编者水平有限，书中不妥之处，恳请读者批评指正，不胜感激。

编者
2013年10月

目 录

第一部分 载金树脂物料

第一章 载金树脂物料的现状	(3)
第二章 我国贵金属回收产业的发展	(5)
第三章 黄金提取工艺	(7)
第一节 黄金冶炼工艺	(7)
第二节 离子交换树脂	(12)
一、离子交换树脂的物理性能	(12)
二、离子交换树脂的化学性能	(15)
三、离子交换树脂工艺性能	(17)
四、离子交换树脂的使用方法	(22)
五、树脂使用中可能出现的问题	(23)
六、离子交换树脂在设备停运期间的保护	(24)
七、离子交换树脂的性能定期检查	(24)
八、离子交换树脂的补充	(25)
九、树脂的变质和污染	(25)
第三节 离子交换树脂法冶金	(27)
一、用于吸附金的树脂种类和性质	(29)
二、吸附过程的离子交换反应	(29)
三、吸附过程的工艺参数	(30)
四、树脂吸附金的工艺流程	(30)
五、载金饱和树脂的再生	(32)
六、树脂再生的工艺流程	(33)
七、金矿的提金工艺流程图	(35)
第四章 载金树脂物料的定量检验	(38)
第一节 火焰原子吸收法测定载金树脂物料中的金、银	(38)
第二节 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定载金树脂物料中的金、银	(40)
第三节 冷原子吸收光谱法测定载金树脂物料中的汞	(42)
第四节 泡塑吸附法—ICP - AES 法测定载金树脂物料中金含量	(43)
附录	(46)

第二部分 粗炼含铜烧结物料

第五章 铜及铜矿	(49)
----------------	--------

第一节 铜及铜精矿	(49)
一、铜的开采史	(49)
二、地壳中的铜	(50)
三、天然水中的铜	(50)
四、铜的生物地球化学	(51)
五、铜在某些地球化学单元中的分布	(52)
六、世界主要产铜区	(53)
七、世界铜的消费及有关因素	(53)
八、铜的世界储量	(55)
九、看二十世纪及更长远的铜的未来	(56)
十、铜业发展历程	(56)
第二节 铜矿石	(58)
一、铜矿石分类	(59)
二、各种类型铜矿的产量	(60)
三、斑岩铜矿	(60)
四、深海结核	(66)
五、板块构造与斑岩矿床的相互关系	(66)
六、其他硫化物矿床	(72)
七、地壳演化及铜的成因	(73)
八、时间和矿石沉积作用	(76)
九、世界铜成矿类型及分布	(77)
十、我国铜资源状况	(78)
第三节 铜及铜合金	(79)
第四节 铜及铜合金的应用	(83)
第六章 大型铜矿地质与找矿	(89)
第一节 国内大型铜矿床类型、成矿环境与时空分布概述	(89)
一、国内大地构造骨架、路壳模型与大地化学背景	(89)
二、大型铜矿床类型及成矿环境	(89)
三、国内大型铜矿床的时空分布特点	(93)
第二节 世界大型铜矿床类型、成矿环境与时空分布概述	(94)
一、铜矿类型	(94)
二、主要亚类型铜矿的吨位—品位模型	(94)
三、主要类型的成矿环境与时空分布	(95)
第三节 国内外大型—超大型斑岩铜矿成矿地质环境对比及中国大型—超大型斑岩 铜矿潜力	(96)
一、概述	(96)
二、斑岩铜矿的分类	(97)
三、斑岩铜矿的时空分布	(98)
四、斑岩铜矿产出大地构造环境	(99)

五、斑岩铜矿成矿的火山—深成岩浆活动条件	(100)
六、斑岩铜矿成因	(101)
七、斑岩铜矿成矿系列	(103)
八、国外主要斑岩铜矿成矿集中区	(103)
九、中国若干典型斑岩铜矿床实例	(103)
十、中外斑岩铜矿对比小结	(105)
十一、大地构造环境与深大断裂控制标志	(105)
第四节 国内外大型—超大型海相火山岩块状硫化物型铜矿成矿地质环境对比及 中国大型—特大型海相火山岩块状硫化物型铜矿潜力	(112)
一、概述	(112)
二、分类	(112)
第五节 成矿地质环境与矿床地质特性	(115)
第六节 成因模式	(118)
第七节 国外主要成矿区带与典型矿床实例	(120)
第八节 中国大型海相火山岩块状硫化物型矿床实例	(124)
第九节 国内外海相火山岩块状硫化物型铜矿床对比小结	(126)
第十节 海相火山岩块状硫化物型铜矿床的找矿评价标志	(127)
第十一节 国内外大型—超大型海相沉积岩块状硫化物型铜矿成矿地质环境对比及 中国大型—特大型海相沉积岩块状硫化物型铜矿的潜力	(130)
一、概述与分类	(130)
二、时空分布	(130)
三、产出大地构造环境	(130)
四、矿床特征	(132)
五、成因模式	(132)
六、典型成矿区带与矿床	(133)
七、国内外大型—超大型海相沉积岩块状硫化物型铜矿比较	(135)
八、大型—超大型海相沉积岩块状硫化物型铜矿的找矿判别评价标志	(135)
九、中国大型—超大型海相沉积岩块状硫化物型铜矿的潜力	(136)
第十二节 国内外大型—超大型海相沉积（变质）岩型铜矿成矿地质环境对比及 中国大型—超大型海相沉积（变质）岩型铜矿潜力	(136)
一、概述	(136)
二、海相沉积（变质）岩型铜矿的分类	(136)
三、时空分布	(138)
四、成矿地质环境	(138)
五、矿床特点	(139)
六、成因模式	(140)
七、主要成矿区带和典型矿床	(141)
八、中国大型—超大型海相沉积（变质）岩型铜矿的潜力	(148)
第十三节 国内外大型—超大型镁铁质—超镁铁质岩铜镍型矿床成矿地质环境	

对比及中国大型—超大型铜镍矿潜力	(148)
一、概述	(148)
二、分类	(148)
三、铜镍矿床的时空分布	(149)
四、铜镍矿床的成矿地质环境与矿床特征	(149)
五、国内外大型—超大型铜镍硫化物矿床比较	(152)
六、中国大型—特大型镁铁质—超镁铁质岩铜镍矿的潜力	(152)
第十四节 国内外大型—特大型矽卡岩型铜矿成矿地质环境对比及中国大型矽卡 岩型铜矿的潜力	(153)
一、概述	(153)
二、分类	(153)
三、矽卡岩铜矿床的成矿地质环境与形成条件	(153)
四、矿床地质特征	(155)
五、成矿演化模式及成矿物质来源	(156)
六、中国大型矽卡岩铜矿产的潜力	(157)
第七章 有色金属铜冶炼原料及工艺简介	(158)
第一节 含铜原料	(158)
第二节 铜冶炼工艺	(158)
一、火法炼铜	(158)
二、湿法炼铜	(160)
第三节 冰铜取样制样方法	(160)
一、取样	(161)
二、样品的制备	(161)
三、计算公式	(161)
四、讨论	(162)
五、存在的问题	(163)
第四节 铜冶炼过程中杂质元素的分布	(163)
一、考查结果	(163)
二、结果讨论	(165)
三、结语	(168)
第五节 铜矿中放射性的来源与控制	(169)
一、放射性对人体的影响	(169)
二、进口铜矿中放射性的来源	(170)
三、进口铜矿放射性的控制	(171)
第八章 粗炼含铜烧结物料简况	(172)
第一节 粗炼含铜烧结物料现状	(172)
第二节 粗炼含铜烧结物料的典型图片	(173)
第九章 粗炼含铜烧结物料的结构与组成	(180)
第一节 粗炼含铜烧结物料简介	(180)

第二节	粗炼含铜烧结物料化学成分及相关特性	(195)
第十章	相关废料原料的法律法规	(198)
第十一章	粗炼含铜烧结物料的定性检验	(199)
第一节	粗炼含铜烧结物料的 X 衍射法定性分析	(199)
第二节	粗炼含铜烧结物料的 X 荧光法分析	(200)
第三节	粗炼含铜烧结物料的 ICP 定性分析	(202)
第十二章	进口粗炼含铜烧结物料的定量检验	(205)
第一节	粗炼含铜烧结物料中铜、铁、铅、锌、砷、镉、铝、钙、镁、钼、铋、汞、铬、锰、硒、钛和镍 17 个元素含量的快速测定——ICP - AES 法	(205)
第二节	粗炼含铜烧结物中铜、砷、二氧化硅的测定——ICP - AES 法—— 碱熔法	(209)
第三节	火焰原子吸收法测定粗炼含铜烧结物料中铜、铁、铅、锌、锰、镉、镍等 元素	(211)
第四节	火焰原子吸收光谱法测定粗炼含铜烧结物料中钙、镁	(213)
第五节	原子荧光法测定粗炼含铜烧结物料中的砷、汞	(216)
第六节	粗炼含铜烧结物料金含量的测定——ICP - AES 法	(217)
第七节	火焰原子吸收法测定粗炼含铜烧结物料的金	(219)
第八节	粗炼含铜烧结物料银含量的测定——ICP - AES 法	(221)
第九节	火焰原子吸收法测定粗炼含铜烧结物料的银	(223)
第十节	粗炼或烧结铜物料铂、钯含量的测定电感耦合等离子体质谱法	(225)
第十一节	碘量法测定含铜烧结物料中的铜	(227)
第十二节	高频红外仪测定含铜烧结物料中的硫	(229)
第十三节	离子选择电极法测定含铜烧结物料中的氟	(230)
附录	(232)

第一部分

载金树脂物料

第一章 载金树脂物料的现状

近年来，新疆吉木乃等口岸频繁出现以“树脂”、“黄金矿渣混合物”等名义从哈萨克斯坦进口的提取金的副产物（性状为黄褐色混合粒状固体）的初级冶炼或粗加工的树脂类混合矿物。经专家鉴定，最终确定为“载金树脂物料”，即采用树脂提取金矿工艺中剩下可利用并有高附加值的产物。

目前哈萨克斯坦黄金产量的三分之二来自共生矿，是在加工锌和铜的过程中采用树脂矿浆提金工艺提炼出来的；依据“载金树脂”特性，其吸附 Au 的选择性较低，它在吸附 Au 的同时，通常会吸附 Ag 以及超过 Au 几倍甚至几十倍其他稀有金属及杂质，且这许多离子和杂质的化学行为又各不相同，而使解析再生工艺过程复杂；故“载金树脂物料”成分、含量不一，均匀性差，主要含有 Au、Ag、Cu、Pt、Fe、Co、Ni、Zn、Pb、As、Cr、Hg、Cd 等成分。常常申报品名相同，但货物成分差别甚远，与海关的归类注释描述不相符合，无法进行商品归类。如：有的含金的树脂物料，金含量高达 45g/t 以上，但它不符合“树脂”的归类特征；有的申报其品名为“金矿砂”，但实际为含有极少量的金的提取废渣；有的以申报“黄金矿渣混合物”名义进口的“载金树脂物料”，已多次发现其 Pb、As 等有害元素的含量远远高于国家相关的限量值；以品名“黄金矿渣混合物”名义进口的“载金树脂物料”货物，砷含量达到 6% 以上，远远高于国家对精矿中砷含量的限定值。如果这类货物流向我国没有环保处理功能的加工企业，将对环境和公众健康安全造成一定的危害。

由于目前无相关的检验、鉴定方法，常常给口岸的检验和监管工作带来很大难度。有时因无法对此类货物尽快做出判断，而造成货物积压，滞留等问题。如果采取先发入境通关单，又可能会导致大量不符合环保规定的货物无法退运，且货主拒绝支付退运费用的问题也常有发生。另外《国际铁路货物联运协议》规定：退运的货物，必须装原车返回。这就迫切要求我们必须能用科学的、快速的方法对此类货物做出正确判断。

综上所述，研究制定进口“载金树脂物料”的快速检验方法，快速确定其主要成分或有价值金属含量和被限定的有害元素含量，确定其种类的工作迫在眉睫。

初步调查，目前哈萨克斯坦黄金年产量居世界第 25 位（独联体国家第 3 位），其潜在金矿资源量位居世界第 3 位，已探明资源量居第 9 位（世界黄金委员会统计资料），哈萨克斯坦国内存有大量利用价值不等的“载金树脂物料”等。而且目前哈萨克斯坦提取金矿中金的主要工艺为树脂矿浆提金工艺。其设备较陈旧，综合利用能力都较落后，类似上述情况在中亚等国家也存在较多，其进口量将呈上升趋势。

矿产资源是国民经济持续增长的重要物质基础，人类社会发展对矿产资源的大规模需求与矿产资源的日益枯竭、贫乏的矛盾正日益尖锐。因此，开发与利用“载金树脂物料”中

有价值金属元素这一资源（二次资源）具有重要意义和经济效益。

进口的“载金树脂物料”的种类较杂，品质差别较大，如图 1-1-1 为载金树脂物料。

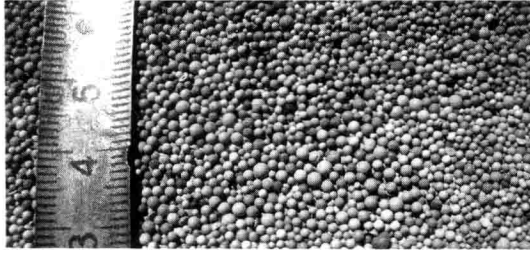


图 1-1-1 载金树脂物料

第二章 我国贵金属回收产业的发展

钨、铼、铂、钨、钼、铍、铯、金、银等八种铂族元素由于其具有良好的耐腐蚀性、抗氧化性、很高的熔点、良好的导电性和催化活性，在工业上得到了广泛的应用，已成为现代工业和国防建设的重要材料。可由于矿产资源储量有限、生产困难、产量不高，价格不断上涨。许多工业发达国家都把目光纷纷投向贵金属再生资源回收，这座取之不尽的“富矿”，他们把贵金属废料回收与矿产资源开发置于同等重要的地位。

据资料显示，全世界使用过的贵金属，有85%以上被回收再使用。日前美国的电子垃圾处理企业年利润就已经达到了2500万~3000万美元。据统计，开采1吨银大约需要30万美元费用，而回收1吨银仅1万美元；开采1盎司¹⁾金需要250~300美元，而回收1盎司金只需要100美元。再例如，把旧手机里面的废电池回收起来，积攒到1吨，就可以从中提炼出100克黄金；而普通的含金矿石（沙）每吨只能提取几克金，多者不超过几十克金。

虽然经过多年的发展，我国已初步形成了一套较为完善的废旧贵金属回收体系，其中以废旧贵金属首饰和制作首饰的废料回收、贵金属矿山尾矿和选冶厂矿渣回收以及电解电镀废渣（液）回收为主。但与发达国家相比，我国贵金属再生资源回收起步较晚，技术较为滞后，回收生产粗放经营，尚未形成有效的贵金属回收体系和相应配套的管理机制，亟待国家政策扶持。目前，我国回收废旧贵金属厂家约有150~200家，回收单位分散，形不成规模；而且回收设备简陋、技术落后、回收率不高，浪费了资源和能源；回收渠道杂乱，缺乏政府有力监管。贵金属废料回收的小作坊占据多数。这些个体户的出现，虽然对贵金属废料回收起到一定的作用，但带来的环境污染等问题却十分严重。

贵金属再生资源主要来源：矿山尾矿、选冶废渣中贵金属回收。

为了提高矿山或贵金属选冶企业经济效益，矿山及有关矿石选冶企业对于尾矿和选矿废渣中贵金属的回收都做了较为细致的研究工作，这些企业为提高贵金属回收率愿意投资，其回收机制比较完善，贵金属作为副产品能为企业带来经济效益。

目前，随着人们对贵金属回收技术研究的不断深入，各项技术不断发展，每天都有这方面新技术诞生。不过比较具有代表性的主要有三种方案：火法富集、湿法富集和微生物吸附。

（1）火法富集

火法富集因其处理复杂废料时，具有很强的适应性。目前世界上一些著名的贵金属回收厂几乎都采用火法富集过程。火法富集有熔炼富集、火法氯化及高温挥发、焚烧等工艺。其主要过程为燃烧和熔炼。燃烧时使用大型回转窑，可使物料减重30%，窑尾附有废气净化装置。燃烧后的物料经磨碎、筛分和磁性分离，产品分别进感应电炉熔炼、化学精炼或电解精炼。

1) 1盎司=28.3495克。

(2) 湿法富集

湿法富集作为处理金和银矿石的主要工艺。直至目前，氰化法仍是处理原生矿石和精矿最主要而最普遍使用的一种方法。湿法富集原理是，首先将含金矿石破碎和细磨到金粒从基质或矿物中解离的粒度，采用氧化剂浸出金，最后将含金的浸出液与浸渣分离。

(3) 微生物吸附

微生物吸附金属是指利用活的或者死的微生物细胞及其代谢产物，通过物理、化学作用（包括络合、沉积，氧化还原、离子交换等作用）吸附金属的过程。2003年8月，英国伯明翰大学的一个研究小组发明了一种快速和便宜得多的方法回收汽车用的贵金属催化剂，并申请了专利。新的回收方法将金属浸在硝酸和盐酸中，然后通过装有细菌的反应器，金属就沉积在细胞壁上，收集起来就可以进行回收。回收过程只需15min，效率约为90%。对于含砷、硫的难浸出金矿石，由于金被硫化矿物包裹，用常规氰化法浸出时，金的浸出率很低。如果通过细菌预氧化，将含硫化矿物破坏，使金解离后再用氰化物浸出，这样金的浸出率一般可以达到90%。该方法不仅使金的浸出率高，而且不会排出含砷和硫的废气，废渣也很稳定，不污染环境。

从总体上讲，我国贵金属回收尚未建立完善的体系，政府也没有专门的管理部门，至今尚无法统计出国内黄金、银以及铂族金属的回收总量和回收率。我国一部分企业已经拥有了回收电子垃圾的相关技术和设备，应该得到国家的政策支持。回收贵金属的企业必须首先考虑环保，必须采用先进的技术设备、工艺，充分利用贵金属废料同时，保证二次废弃物能符合环保要求。同时国家应充分发挥技术监督和监管的作用，制定一批符合现阶段中国国情的贵金属回收的技术规范、原料及产品标准，加快贵金属回收体系市场化的建立，规范贵金属回收市场，同时充分发挥新标准的技术拉动作用，推动贵金属回收企业进行技术创新，从而加快贵金属回收再生技术的快速发展。