

贵金属提取与精炼

主 编 黎鼎鑫

副主编 王永录

内容提要

本书是贵金属提取和精炼的学术专著。内容包括：贵金属的资源和生产、性质及冶金热力学，并论述从矿石、冶金副产品、二次资源中综合回收贵金属的理论和方法，对各种先进的工艺流程作了介绍。本书可供从事贵金属冶金专业的科研、设计、生产人员以及大专院校有关专业师生阅读。

贵金属提取与精炼

主编 黎鼎鑫 副主编 王永禄

责任编辑：秦瑞卿

*

中南工业大学出版社出版发行

湖南财经学院印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本：850×1168 1/32 印张：16.6875 字数：432千字

1991年11月第1版 1996年3月第3次印刷

印数：3501—6500

*

ISBN7-81020-365-7/TF·019

定价：20.00元

本书如有印装质量问题，请直接与承印厂家联系解决。

目 录

序 言	黎鼎鑫
-----------	-----

第1章 贵金属资源及生产	王永录
--------------------	-----

1.1 矿产资源

1.1.1 世界贵金属矿产资源储量及分布	(1)
1.1.2 金的主要矿物及矿床	(1)
1.1.3 银的矿产资源	(4)
1.1.4 铂族金属矿产资源	(5)

1.2 有色冶金副产品

(7)

1.3 二次资源

(8)

1.3.1 二次资源的特点

(8)

1.3.2 回收价值及在生产中的地位

(9)

1.4 贵金属生产、消费及主要应用领域

(10)

1.4.1 金

(10)

1.4.2 银

(15)

1.4.3 铂族金属

(21)

参考文献

(31)

第2章 贵金属的性质及冶金热力学

..... 杨显万 何蔼平

2.1 贵金属的基本理化性质.....	(33)
2.1.1 贵金属的物理性质.....	(33)
2.1.2 贵金属的主要化学性质.....	(34)
2.2 与冶金有关的重要化合物.....	(49)
2.2.1 氧化物.....	(49)
2.2.2 氢氧化物.....	(52)
2.2.3 硫化物.....	(53)
2.2.4 卤化物.....	(54)
2.2.5 贵金属的其他重要化合物.....	(60)
2.3 贵金属的络合物.....	(61)
2.3.1 银的络合物.....	(61)
2.3.2 金的络合物.....	(63)
2.3.3 铂的络合物.....	(64)
2.3.4 钯的络合物.....	(65)
2.3.5 铱的络合物.....	(66)
2.3.6 铑的络合物.....	(67)
2.3.7 钌的络合物.....	(69)
2.3.8 锇的络合物.....	(71)
2.4 贵金属化学冶金的热力学基础.....	(72)
2.4.1 贵金属及其主要化合物的基本热力学数据.....	(72)
2.4.2 P.M-H ₂ O系 E-pH图.....	(76)
2.4.3 P.M.-L-H ₂ O系 E-pH图.....	(88)
参考文献	(112)

第3章 从矿石中提取金银

3.1 金银矿石的选别及预处理·····	陈志忠 (116)
3.1.1 浮选法选别金银矿·····	(116)
3.1.2 机械选别方法·····	(121)
3.1.3 选金厂举例·····	(125)
3.1.4 金银矿石及精矿的预处理·····	(127)
3.2 氰化法·····	储建华 (129)
3.2.1 氰化浸出·····	(129)
3.2.2 金银沉淀·····	(150)
3.2.3 金泥处理·····	(158)
3.2.4 氰化贫液处理·····	(164)
3.3 氰化法的发展·····	余继望 (168)
3.3.1 炭浆法与炭浸法·····	(169)
3.3.2 树脂矿浆法·····	(184)
3.3.3 堆浸法·····	(189)
3.3.4 氰化法研究动向·····	(195)
3.4 提取金银的其他方法·····	杨立 (198)
3.4.1 硫脲法·····	(198)
3.4.2 硫代硫酸盐法·····	(215)
3.4.3 水溶液氯化法·····	(218)
3.4.4 丙二腈法(有机腈法)·····	(220)
3.4.5 多硫化物法·····	(221)
3.4.6 含溴溶液浸出法·····	(223)
3.4.7 细菌浸出法·····	(227)
3.4.8 混汞法·····	(230)
3.4.9 海水提金·····	(232)

参考文献	(234)
------------	-------

第4章 从矿石中提取铂族金属.....王永录

4.1 选矿富集	(240)
4.1.1 重选	(240)
4.1.2 浮选	(244)
4.1.3 重、浮联合流程	(247)
4.2 火法富集	(248)
4.2.1 铂族金属捕集剂	(249)
4.2.2 造钼熔炼及吹炼	(252)
4.2.3 其他富集熔炼	(258)
4.2.4 挥发(气化)富集	(260)
4.2.5 热滤脱硫	(264)
4.3 浸出富集	(266)
4.3.1 常压无机酸浸出	(267)
4.3.2 硫酸化焙烧-浸出	(270)
4.3.3 氯化浸出	(274)
4.3.4 浸出脱硫	(283)
4.3.5 加压浸出	(287)
4.3.6 溶液中低含量贵金属的回收	(295)
4.4 电解富集	(296)
4.4.1 电解实践	(296)
4.4.2 铂族金属电化学溶解的主要原因	(299)
4.4.3 含铂族金属阳极泥的组成及特点	(303)
4.5 含铂族金属的硫化铜镍矿的处理	(305)
4.5.1 铜镍高硫的处理	(306)
4.5.2 铜镍合金单独处理	(310)

4.5.3 镍电解阳极泥处理.....	(312)
参考文献	(317)

第5章 冶金副产品中贵金属的综合回收

..... 卢宜源

5.1 铜阳极泥的处理.....	(322)
5.1.1 铜阳极泥的组成和性质.....	(322)
5.1.2 传统工艺(火法-电解流程)	(326)
5.2 铅阳极泥的处理.....	(338)
5.2.1 铅阳极泥的性质和组分.....	(339)
5.2.2 传统工艺(火法-电解流程)	(340)
5.3 阳极泥处理技术的发展.....	(342)
5.3.1 选冶联合流程.....	(343)
5.3.2 “INER”法	(350)
5.3.3 住友法.....	(353)
5.3.4 热压浸出.....	(356)
5.3.5 中国的湿法处理工艺.....	(361)
5.3.6 铅阳极泥湿法处理.....	(366)
5.3.7 铅锑阳极泥的处理.....	(371)
5.4 黄铁矿烧渣中提取金.....	(375)
5.4.1 氯化.....	(376)
5.4.2 从黄铁矿烧渣中溶解金.....	(378)
5.5 锌渣中金、银的回收.....	(379)
5.5.1 直接浸出回收银.....	(381)
5.5.2 浮选富集.....	(381)
5.5.3 从浮选银精矿回收银.....	(384)
参考文献	(358)

第6章 二次资源综合回收 李关芳

6.1 废料的预处理	(389)
6.1.1 贵金属二次资源的分类	(389)
6.1.2 预处理的必要性及方法	(392)
6.1.3 取样	(393)
6.2 贵金属废料的火法处理	(396)
6.2.1 熔炼法	(396)
6.2.2 挥发法	(400)
6.2.3 焚烧法	(401)
6.3 贵金属废料的湿法处理	(402)
6.3.1 酸法	(402)
6.3.2 碱法	(406)
6.3.3 选择性溶解法	(407)
6.3.4 络合剂溶解法	(414)
6.3.5 照相废料的湿法处理	(417)
6.4 从溶液中富集回收贵金属	(422)
6.4.1 金属置换法	(422)
6.4.2 化学沉淀法	(426)
6.4.3 电解法	(429)
6.4.4 离子交换法	(432)
6.4.5 吸附法	(437)
6.5 废料中富集贵金属的其它方法	(441)
6.5.1 机械处理法	(441)
6.5.2 浮选法	(442)
参考文献	(443)

第7章 金银及铂族金属的精炼

7.1 金的精炼	赵玉福 (447)
7.1.1 金的电解精炼.....	(448)
7.1.2 金的草酸还原精炼.....	(451)
7.1.3 金的萃取精炼.....	(453)
7.2 银的精炼	赵玉福 (466)
7.2.1 银的电解精炼.....	(466)
7.2.2 水合肼还原提取与精炼银.....	(472)
7.2.3 银的萃取精炼.....	(475)
7.3 铂族金属的精炼	何焕华 (478)
7.3.1 铂族金属精炼的原料及其预处理.....	(478)
7.3.2 铂族金属的相互分离.....	(482)
7.4 铂族金属精制	何焕华 (493)
7.4.1 粗铂的精制.....	(495)
7.4.2 粗钯的精制.....	(502)
7.4.3 钌的精制.....	(504)
7.4.4 铑的精制.....	(506)
7.4.5 铱和铱的精制.....	(507)
参考文献	(513)

第1章

贵金属资源及生产

1.1 矿产资源

1.1.1 世界贵金属矿产资源储量及分布

贵金属在地壳中的含量甚少，其含有率为(g/t)：银0.1，钼0.01，铂、金0.005，铌、铀、钒、钨0.001，低于稀散元素（镓、铟、锗、铊中最少的铟也有0.1 g/t）[1]，且分布极不平衡。世界上，为数不多的大型资源都集中于少数几个国家，但小型资源分布很广，特别是零星的金矿可以说是遍布全球。已知世界贵金属资源储量，分别列于表1-1至1-3。

1.1.2 金的主要矿物及矿床

金是所有元素中最惰性的，常以自然金（含金70~100%，余为银及少量铁、铜）状态存在。含金矿物种类较少，主要是与其他金属的互化物，如：银金矿、金银矿、铋金矿、铜金矿、钼金矿、铂金矿、铀金矿、铌金矿等，其次为碲化物（如碲金矿、针碲金矿、针碲银矿）等。

金的储量为5万吨（表1-1），有的资料为6.22万吨[2]。主要为原生矿床和次生的砂矿床。原生金矿床，主要为热液矿床，且多与有色金属伴生。目前开采的多为中温（300~150℃）热液矿床。其次为目前工业价值还不大的接触矿床和岩浆矿床。这些矿床都与石英（石英脉）或硫化物（多数为黄铁矿）有密切关

表 1-1 世界黄金资源储量 (t) [1~3]

国 家	工业储量	潜在储量	合 计	占世界总储量(%)
南 非	18 500	6 220	22 720	45.4
苏 联	6 200	3 110	9 310	18.6
美 国	2 421	3 654	7 075	14.1
加 拿 大	770	778	1 548	3.1
澳大利亚	853	467	1 120	2.2
加 纳	778	155	933	1.9
津巴布韦	467	311	778	1.6
菲 律 宾	467	311	778	1.6
墨 西 哥	249	467	716	1.4
世界合计	32 090	17 951	50 051	100

表 1-2 世界白银储量 (t) [4]

国 家	1969年	1976年	1978年	占世界总储量 (%) *
墨 西 哥	22 830	26 000	—	13.7
加 拿 大	19 906	22 000	—	11.6
美 国	18 351	47 000	—	24.7
秘 鲁	16 423	19 000	—	10
澳大利亚	8 056	—	—	4.2
苏 联	8 221	—	—	3.3
总 计	155 515	190 000	252 888	100

* 按1976年数据计算，澳、苏则沿用1969年的数据。

表 1-3 世界铂族金属资源储量[1] (t)

国 别	工业储量				远景 储量	资源总计	
	铂	钯	合计	%		总计	%
英 国	na	na			9283	9300	10.62
加 拿 大	124	124	248	1.1	217	500	0.57
哥伦比亚	—	—			124	155	0.18
苏 联	1860	3725	5585	26.1	6200	12 420	14.18
南 非	10 860	4660	15 520	72.5	43 470	62 092	70.91
津巴布韦	na	na			3100	3100	3.54
世界合计 (化数)	12 900	8610	21 410	100	62 400	87 570	100

注。na表示无可用数字

系，且金均呈自然金状态存在。砂矿是原生金矿床遭到破坏后形成的，其中冲积砂矿多具有工业价值，因易采、易选，在40~50年前一直是主要开采对象，且至今仍在少数国家起着重要作用，但从全世界来看，已让位于脉矿。目前世界最大的金矿床（南非）是一种特殊类型：变质砂金（含金的砾岩），但其起源尚无定论。

自然金多为弥散状（1~5 μm ）、粉状（5~50 μm ）和小粒状（0.03~2 mm），仅少数为大粒状（大于2 mm）。据有关资料介绍，一般常见的是大于5 g的块金，其中重量在10 kg以上的块金，约8000~10000块，超过30 kg的也有几十块，最重的为1872年在澳大利亚发现的“板状霍尔特曼”重285 kg[6]。还曾有过重量约2.5 t的巨型块金的记载，但实际上很可能是含金量很高的石英包裹体或是许多小金块的集合体。

世界上最重要的金矿为1883年发现的威特沃特斯兰德含金铀

砾岩矿床, 主要含石英(70~90%)、绢云母(10~30%)、少量黄铁矿(3~4%)及其它硫化矿物(1~2%), 到1980年已累计生产黄金36478t[3], 估计可采储量还有4.5万多吨(表1-1统计中为2.2万吨)[6]。但是, 矿山的平均品位逐年下降(由1970年的13.28 g/t降为1982年的7.09 g/t), 产量也由历史的最高峰1000.4 t (1970年)降至658 t (1981年), 尽管如此, 它仍独占鳌头[1, 8]。

其次为苏联[3], 黄金产量约2/3产于远东和东西伯利亚的砂金矿, 其余产自脉金矿和有色金属副产品综合回收(占20%)。最大的穆龙淘金矿(乌兹别克)年产金达80 t。

加拿大、美国、澳大利亚等主要产金国都有一批年产量在1 t以上的大型金矿山。

中国以脉金、伴生金为主。脉金主要集中在胶东、小秦岭、黑龙江和吉林地区, 属于中温热液和含金石英脉矿床。伴生金以铜矿为主, 主要是斑铜矿及矽卡岩、细脉浸染, 热液及硫化铜铁矿床。砂金虽在总储量中所占比例不大(大型矿区都集中在黑龙江), 但分布广、易开采, 目前在生产中占有重要地位。

1.1.3 银的矿产资源

银矿产资源基本上为两种类型: ①伴生矿, 主要为镍、铜、钼、铅、锌、金和其他金属, 银仅是副产物; ②银矿, 以银为主要的工业金属[7]。目前资源, 以前者为主。据统计, 从有色金属矿回收的银占银总产量的80%[8]。年产银在100 t以上的国家有16个, 多数产自有色金属冶炼厂。

最常遇到的银矿物为[7]: 自然银, 辉银矿(Ag_2S), 淡红银矿(Ag_3AsS_3), 硫锑银矿(深红银矿, Ag_3SbS_3), 硫砷铜银矿($\text{Ag, Cu}_{10}\text{As}_2\text{S}_{11}$), 硫锑铜银矿($\text{Ag, Cu}_{10}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$), 碲银矿(Ag_2Te)和角银矿(AgCl)。除此还有其他银矿物, 但较

为少见。

矿产银年产量在1000 t 以上的有秘鲁、墨西哥、苏联、加拿大、澳大利亚等国，主要是从铅、锌、铜矿中综合回收。中国银矿资源约一半是与铅锌矿共生，其他主要与铜矿（约占1/3）和黄铁矿型多金属硫化矿伴生。

1.1.4 铂族金属矿产资源

铂族金属的巨大资源是南非德兰士瓦地区的布什维尔德杂岩体（Bushveld Igneous Complex）[1, 14]，其中已大量开采的是麦伦斯基（Merensky）含铂的岩浆熔离硫化镍铜矿床，铂、钯品位4~10 g/t（目前开采的矿石品位3~8 g/t），储量1.76万吨，含镍、铜很低，UG-2矿脉为含铂的岩浆铬铁矿床，储量2.24万吨，平均品位为6~11 g/t，其中管状铬铁矿矿体的品位较高，含铂达11~35 g/t，板状矿脉储量1.16万吨。在深达1200 m的基岩还有第三层潜在资源。

其次是苏联西伯利亚西北部的诺里尔斯克，为含铂的岩浆熔离矿床[14]，目前产量约占苏联的90%[9]。富矿含铂族金属10.6 g/t，浸染矿石和氧化矿石含铂族金属分别为2.2及3.78 g/t，且铜、镍含量高。苏联的其他重要资源是西伯利亚科拉半岛的帕特萨姆矿区（8 g/t）和乌拉尔山脉的砂矿（8~10 g/t）。

目前产量处于第三位的是加拿大安大略省的萨德伯里含铂岩浆熔离铜镍矿床（在约600 km²范围内有40多个矿床群），矿石以铜、镍为主要回收对象，含铂约0.8 g/t[12, 14]，实际开采的矿石品位，1947~1957年为0.59~0.8 g/t。

近年来新发现的一个大型资源为美国蒙大拿州的斯蒂尔瓦特（Stillwater）杂岩体中的含铂硫化铜镍矿[10, 15]，储量约9000 t，含镍、铜很低，以钯为主，典型矿石品位约22.3 g/t，钯：

中国的铂族金属资源主要集中在甘肃省的金川硫化铜镍矿床, 铂族 ($Pt: Pd \approx 2: 1$) 金属平均品位约 0.4 g/t 。其他多为中小型资源, 且 90% 与硫化铜镍矿伴生。

1823年前, 哥伦比亚砂铂矿为世界铂族金属的唯一来源, 在 $1778 \sim 1965$ 年间共生产铂约 104 t 。俄国乌拉尔大型砂铂矿, 在 $1824 \sim 1925$ 年间为世界主要产地, 1911 年占世界产量的 93% , 到 1930 年共产铂约 245 t 。目前, 北美、亚洲、非洲、澳大利亚的一些砂矿资源多已开采殆尽, 除哥伦比亚及苏联等尚有少量生产外, 都已退居十分次要的地位[11, 12]。

表 1-4 在某些矿床中铂族金属的相互比率、品位和储量 (百万盎司)

	南非布什维尔德杂岩体*						萨德伯里 加拿大		诺里尔斯克 苏联		哥伦比亚	斯蒂尔瓦特 美国		金川** 中国
	麦伦斯基层		上部矿脉 UG2		板状矿脉		比率 %	储量	比率 %	储量	比率 %	比率 %	储量	比率 %
	比率 %	储量	比率 %	储量	比率 %	储量								
Pt	59	333	42	437	42	160	38	3.4	25	50	93	19	7	44.7
Pd	25	141	35	365	46	175	40	3.6	71	142	1	66.5	23	22.2
Ru	8	45	12	125	4	15	2.9	<1	1	2	—	4.0	1.4	1.6
Rh	3	17	8	83	3	12	3.3	<1	3	6	2	7.8	2.7	0.7
Ir	1	6	2.3	24	0.8	3	1.2	<1			3	2.4	<1	1.6
Os	0.8	5			0.6	2	1.2	<1			1			1.8
Au	3.2	18	0.7	7	3.4	13	13.5	1.2				0.5	<1	27.3
储量 合计	565		1041		380		9		200			35		
品位, g/t	8.1		8.71		7-27		0.9		3.8			22.3		约0.4

* 储量计算到纵深1200m。

** 引自《有色金属进展》下篇30分册“贵金属”1984, 8。

铂族金属矿物，列入《铂族元素矿物表》中的有124种[15]。其一般产出特点为[12, 14]与超基性-基性岩有关的铜镍硫化物矿床，多以铂、钯的碲、锑、铅、锡、砷、硫化物形式出现，如：砷铂矿、钯铂矿、硫铂矿、锑铂矿、锑钯矿、硫铂钯矿和含铂、钯的磁黄铁矿、黄铜矿、硫镍矿等。在与超基性岩有关的铬铁矿型铂矿床中，多以自然元素、金属互化物，如铁铂矿、粗铂矿、铌铂矿、钽铌矿等，间或也以硫化物、砷化物等形式出现。砂矿中则以自然元素状态为主，并偶有块状自然铂产出，大的达8.24kg[12]。热液含铂、铜、金、钴矿床内铂族金属多以硒化物和含铂硫化物形式存在。在南非维特发特斯堡（Witwatersrand）的金矿山中还含有钨、钼矿物，至今是世界钨、钼的重要来源。

各矿区铂族金属的构成比率不同。目前，主要矿区的数据见表1—4[15]。

1.2 有色冶金副产品

事实上，几乎全部银、二分之一以上的铂族金属和相当数量的金，是作为有色冶金的副产品，在提取主金属的过程中附带回收的。据报道，七十年代以来，副产金约占世界产金量的十分之一，其中：苏联约占20%，美国约占35%[16]，中国约占1/5。全世界约有80%的银产自含银的铅、锌、铜硫化矿和金矿副产品[16]，西方各国直接从银矿山生产的银只占3%。一半以上的铂族金属是在硫化铜镍矿冶炼过程中综合回收的。

最重要的来源是有色重金属电解阳极泥。因为贵金属标准电势都为正值（如：银、铑为+0.8V，金+1.5V，铂、钯、铱居中），并大于铜（+0.34V）、铅（-0.13V）、锡（-0.14V）、镍（-0.25V）、锌（-0.76V）等，因此在它们电解时，多富集在阳极泥中。特别是金、铂、钯，在一般情况下，基本全部富集

在阳极泥中[19]。它们的存在状态很复杂，一般认为：金主要以金属，银以金属及硒、碲化物，铂、钯以无定形的互化物及镍、铜合金等形态存在。

阳极泥成份波动很大。对于铜阳极泥，一般含金0.2~0.8%，银3~24%，及大量的铜、铅、硒、碲和微量铂、钯。铅阳极泥一般含银8~13%，金很少（0.02~0.045%），基本不含铂族金属。镍（及镍高硫）阳极泥，视原矿中铂族金属品位而定，一般镍高硫电解阳极泥热滤渣每吨含铂族金属约600g（中国金川）到1000~2500g（加拿大萨德伯里）[9, 20]，苏联含铂族粗镍电解阳极泥有的高达8%[21]，一般金、银含量都很低。

黄铁矿烧渣是金的一个重要来源。估计每年硫铁矿的世界产量约3000万吨[22]，脱硫后残渣一般含金0.5~2g/t，高的达5~10g/t，炼锌厂窑渣含银约300g/t（中国主要锌渣含银300~400g/t）。湿法炼铜渣也是银和少量金的重要来源。海水是金的巨大潜在资源，据估计总储量可达1500~1800万吨，但浓度极低，目前尚难以回收[22]。

1.3 二次资源

1.3.1 二次资源的特点

二次资源是指矿产资源以外的各种再生资源，如生产、制造过程中产生的废料或已丧失使用性能而需要重新处理的各种物料。贵金属二次资源的主要特点有如下几个方面。

1. 品种繁多，规格庞杂

由于贵金属使用面广，因而废料的种类、形状、性质、品位各异，既有各种型材（管、棒、丝、片、箔）、异型材，又有颗粒、粉末以及各种制成品（如废弃的货币、器皿、工艺品、各种