

金、银及铂族金属再生回收

王永录 刘正华 编著



中南大学出版社

金、银及铂族金属再生回收

王永录 刘正华 编著

中南大学出版社

内容提要

本书是我国贵金属（金、银、铂、钯、铑、钌、铱、锇）再生回收领域的第一部专著。内容包括：贵金属二次资源，与再生回收有关的贵金属基本物理化学性质，从高品位贵金属及合金物料、贵金属废催化剂、感光材料和含少量贵金属的固体废物、溶液（废液）中再生回收贵金属的工艺技术，以及8个贵金属的分离提纯和精制。

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，特别适用于与贵金属再生回收有关的科技和从业人员。

图书在版编目（CIP）数据

金、银及铂族金属再生回收/王永录，刘正华编著．长沙：
中南大学出版社，2005.7

ISBN 7-81105-088-9

I. 金... II. ①王... ②刘... III. ①金—再生—回收②银—再生—回收③铂族金属—再生—回收

IV. TG146.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 066255 号

金、银及铂族金属再生回收

王永录 刘正华 编著

☐责任编辑 秦瑞卿

☐责任印制 汤庶平

☐出版发行 中南大学出版社

社址：长沙市麓山南路

邮编：410083

发行科电话：0731-8876770

传真：0731-8710482

☐印 装 中南大学湘雅印刷厂

☐开 本 889×1194 1/32 ☐印张 20.5 ☐字数 511 千字

☐版 次 2005 年 6 月第 1 版 ☐2005 年 6 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 7-81105-088-9/TF·003

☐定 价 57.00 元

图书出现印装问题，请与经销商调换

前 言

贵金属包括金、银和铂族金属（钌、铑、钯、铱、锇、铂），共八种元素。在元素周期表中，属于第五和第六周期的第Ⅷ族（铂族金属）和ⅠB族（金、银），是一组具有众多优异特性和重要用途的金属。在现代，具有悠久历史、长期作为人类社会财富和权力象征的金、银已经和被称为“现代工业维生素”、“第一高技术金属”（The first and foremost a high-technology metal）的现代新金属——铂族金属一起成为人类社会可持续发展的一类关键材料。21世纪，它们在能源、生态、环境、高新技术等方面的发展中都已显示出其必不可少和不可替代的作用。

贵金属由于资源相对匮乏、工业储量较少、原矿中含量低、提取困难、生产成本低，因而其再生回收价值明显高于一般常见金属，并已在世界贵金属的供给中占据了极其重要的地位。中华民族一向具有勤俭节约、修旧利废的传统美德，必将会在贵金属的再生回收事业中为人类做出应有的贡献。新中国成立后，特别是改革开放以来，随着我国现代工业、科学技术的飞速发展，贵金属的产量、用量显著增加，因而使得贵金属再生回收的工艺技术得到蓬勃发展，回收规模不断扩大。为了进一步推动我国贵金属再生回收事业的高速发展，有必要对已经取得的成就，特别是我国贵金属再生回收领域的技术发展进行系统总结。

本书编著者从20世纪60年代初开始，长期从事贵金属冶金科学技术、信息的研究工作，并有幸一直服务于我国唯一从事贵金属多学科领域综合性研究开发、被誉为“铂族摇篮”的昆明贵金属研究所，直接参加或接触过不少我国贵金属冶金的重要事

件和科技研究、开发工作。因此，不揣冒昧应中南大学出版社的约请撰写本书。

本书以 20 世纪 60 年代以后，特别是最近 20 多年来，我国在贵金属再生回收领域内取得的技术成就为主线，力求比较全面、系统地予以反映，并在注重其实用性的同时，力求在原理上予以简要说明。同时，为了适应初学者和新涉足本领域的各类人员的多方面需求，对一些看似熟知的技术，仍然保留并进行简要介绍；对一些虽然目前看来还暂时用不上的技术和研究成果，则从长远发展出发考虑，也予以介绍。

本书分为八章。第 1 章概略论述贵金属二次资源的特性、地位、来源、分类及再生回收工业的发展和现状；第 2 章简要介绍与再生回收技术有关的贵金属基本物理化学性质；第 8 章，则是为了适应回收产品工业应用的需要，系统介绍 8 种贵金属分离、提纯的实用技术和方法；第 3~7 章是本书的主体：分类论述各种贵金属二次资源的再生回收技术和工艺。因为贵金属二次资源多种多样、再生回收方法各异，很难既分别系统论述，又不过多重复和造成篇幅过大。经反复斟酌后，确定从二次资源的主要特征出发，以共性为主并兼顾各种废料回收技术的系统性和特殊性。将全部废料分为：高品位贵金属及合金物料（第 3 章）、废催化剂（第 4 章）、废感光材料（第 5 章）、含少量贵金属的固体废料（第 6 章）和溶液、废液（第 7 章）五种类型，尽量以其再生回收的通用技术和典型工艺流程为主线，并介绍一些重要的、典型废料的回收工艺流程和同一物料的不同处理方法。我们希望：读者能够从掌握这些方法的实质着手，结合实际、举一反三，找到最适合、最能满足需要的实用技术，并尽量结合本身特点，争取对再生回收的工艺技术有所创新和促使其进一步发展。

本书主要面向与贵金属冶金有关的科研、设计、生产人员和大专院校有关专业的师生，特别是贵金属再生回收的从业人员。

由于这是关于贵金属再生回收的第一本专著，涉及面广，且无借鉴；再加上编著者知识、水平有限，因此书中疏漏、错误难免，敬请专家及广大读者批评指正。

本书得以出版得益于众多科技工作者的辛勤劳动和责任编辑秦瑞卿先生及出版社同仁的共同努力。编著者借此对所有关心、鼓励和为此书出过力的人们表示衷心的感谢。

编著者
2004 年 8 月

目 录

第 1 章 贵金属二次资源	(1)
1.1 再生的定义、特性及在供给中的地位	(2)
1.1.1 定义和特性	(2)
1.1.2 回收价值及在供给中的地位	(4)
1.2 贵金属二次资源的主要来源	(5)
1.2.1 从材料用途和应用领域划分废料源	(6)
1.2.2 产生大宗贵金属废料的主要工业部门	(12)
1.3 二次资源分类	(18)
1.3.1 金废料	(18)
1.3.2 银废料	(21)
1.3.3 铂族金属废料	(22)
1.4 收集、取样、计量及预处理	(28)
1.4.1 收集及预处理	(28)
1.4.2 取样及成分分析	(29)
1.4.3 取样、分析的快速、简易方法	(34)
1.4.4 废料计价	(35)
1.5 废料处理企业类型及主要处理方法	(42)
1.5.1 废料处理企业类型	(42)
1.5.2 贵金属废料处理方法的选择	(44)
1.6 贵金属再生回收工业的发展和现状	(46)
1.6.1 国外贵金属再生回收工业的发展和现状	(46)
1.6.2 国内贵金属再生回收工业的发展和现状	(53)

参考文献	(60)
第2章 贵金属的物理化学性质	(62)
2.1 贵金属的基本理化性质	(62)
2.1.1 贵金属的基本物理性质	(62)
2.1.2 贵金属的基本化学性质	(66)
2.2 贵金属的重要化合物	(80)
2.2.1 氧化物	(80)
2.2.2 氢氧化物	(91)
2.2.3 硫化物	(92)
2.2.4 卤化物	(93)
2.2.5 贵金属的其他重要化合物	(100)
2.3 贵金属的重要配合物	(101)
2.3.1 银的配合物	(103)
2.3.2 金的配合物	(105)
2.3.3 铂的配合物	(106)
2.3.4 钯的配合物	(107)
2.3.5 铑的配合物	(107)
2.3.6 铈的配合物	(109)
2.3.7 钨的配合物	(110)
2.3.8 钼的配合物	(111)
2.4 贵金属的毒性和生理作用	(112)
2.4.1 贵金属的毒性	(112)
2.4.2 贵金属对人体的有益作用	(115)
参考文献	(117)
第3章 高品位贵金属及合金物料的回收	(119)
3.1 预处理及简单再生工艺	(119)

3.2 无机溶剂溶解	(122)
3.2.1 硫酸或硝酸溶解	(123)
3.2.2 王水溶解	(130)
3.2.3 水溶液氯化法溶解	(141)
3.3 碎化(活化) - 溶解	(148)
3.3.1 用 Zn 碎化铂 - 铱合金废料	(150)
3.3.2 用 Sn 碎化合金废料	(151)
3.3.3 Al 热合金化处理高品位贵金属物料	(154)
3.3.4 用复合碎化剂碎化铂族金属合金	(155)
3.4 电化溶解法	(157)
3.4.1 电化溶解法处理货币废料	(161)
3.4.2 电化溶解法从 Ag - W 合金中回收银	(162)
3.4.3 电化溶解法溶解铂铑合金	(163)
3.4.4 电化溶解法处理金铂合金	(166)
3.4.5 交流电化溶解高温合金	(167)
3.4.6 贵铅电化溶解	(168)
3.5 其他处理方法	(171)
3.5.1 氯化焙烧 - 浸出及熔盐氯化	(171)
3.5.2 硫酸氢钠熔铑	(178)
3.5.3 氧化挥发(蒸馏)	(179)
3.5.4 氧化碱熔融	(181)
3.5.5 银铜合金火法分离	(182)
参考文献	(182)
第4章 从废催化剂中回收贵金属	(186)
4.1 载体催化剂的主要回收工艺	(188)
4.1.1 废催化剂预处理	(188)
4.1.2 浸出活性组分	(192)

4.1.3	溶解载体	(197)
4.1.4	全溶解法	(202)
4.1.5	火法富集	(204)
4.2	汽车尾气净化用催化剂的回收	(211)
4.2.1	湿法氧化酸浸	(213)
4.2.2	等离子体熔炼-铁捕集	(218)
4.2.3	铜捕集回收	(221)
4.2.4	高温氰化法回收	(222)
4.2.5	氯化干馏法	(223)
4.2.6	金属载体催化剂的回收	(223)
4.3	化学、石油化学工业用载体催化剂的回收	(224)
4.3.1	含铂废催化剂的再生回收	(225)
4.3.2	含钯废催化剂的再生回收	(242)
4.3.3	含银废催化剂的再生回收	(263)
4.3.4	其他含贵金属催化剂的再生回收	(266)
4.4	从均相催化剂中回收贵金属	(268)
4.4.1	早期回收方法	(270)
4.4.2	蒸馏富集回收贵金属	(272)
4.4.3	焚烧法从蒸馏残留物中回收贵金属	(274)
4.4.4	萃取法回收贵金属	(277)
4.4.5	使贵金属转化为固相物而被分离回收	(279)
4.4.6	通过结晶从反应混合物中回收催化剂	(282)
	参考文献	(282)
第5章	从感光材料中回收银	(289)
5.1	用火法从废胶片、相纸中回收银	(292)
5.1.1	焚烧	(292)
5.1.2	熔炼	(295)

5.2 用湿法从固态感光材料中回收银	(300)
5.2.1 碱法	(301)
5.2.2 酶法	(305)
5.2.3 其他湿法处理	(311)
5.3 从废定影液中回收银	(316)
5.3.1 金属置换法	(316)
5.3.2 化学沉淀法	(323)
5.3.3 电沉积法	(334)
5.3.4 其他回收方法	(345)
5.4 从废水中回收微量银	(349)
5.4.1 沉淀法	(349)
5.4.2 其他回收方法	(352)
参考文献	(354)

第6章 从含少量贵金属的固体废料中再生回收贵金属

.....	(358)
6.1 表面薄层(膜) 贵金属的回收	(358)
6.1.1 化学剥离	(359)
6.1.2 电化学剥离法	(375)
6.1.3 物理剥离法	(377)
6.1.4 从贴金废件中回收金	(378)
6.2 从电子废料中回收贵金属	(381)
6.2.1 预处理	(382)
6.2.2 火法冶金工艺	(384)
6.2.3 湿法冶金工艺	(386)
6.3 从废耐火砖及各种低品位固态物料中回收贵金属	(406)
6.3.1 选矿法回收	(407)

6.3.2	火法回收	(412)
6.3.3	湿法回收	(426)
6.3.4	其他回收工艺	(437)
	参考文献	(439)
第7章	从低含量溶液中富集回收贵金属	(444)
7.1	金属置换法	(445)
7.1.1	锌置换	(447)
7.1.2	铝置换	(448)
7.1.3	铁置换	(449)
7.1.4	铜置换	(449)
7.2	化学沉淀法	(450)
7.2.1	含硫化物沉淀	(452)
7.2.2	还原沉淀	(455)
7.2.3	其他沉淀剂	(460)
7.2.4	共沉淀法	(461)
7.3	电沉积法	(462)
7.3.1	电沉积法回收金	(462)
7.3.2	电沉积法回收银	(470)
7.4	离子交换法	(473)
7.4.1	离子交换树脂吸附	(473)
7.4.2	螯合树脂吸附	(481)
7.4.3	萃淋树脂吸附	(484)
7.5	溶剂萃取和液膜法	(486)
7.5.1	萃取设备及技术	(486)
7.5.2	从低含量溶液中萃取贵金属	(490)
7.5.3	液膜法富集提取贵金属	(492)
7.6	吸附法	(505)

7.6.1 活性炭吸附	(505)
7.6.2 天然物质吸附	(513)
7.6.3 无机吸附剂吸附	(515)
7.6.4 微生物吸附	(519)
参考文献	(527)
第8章 贵金属的提纯和精制	(534)
8.1 金的精炼	(535)
8.1.1 金的还原精炼	(536)
8.1.2 金的电解精炼	(544)
8.1.3 金的萃取精炼	(550)
8.2 银的精炼	(564)
8.2.1 银的电解精炼	(564)
8.2.2 银的还原精炼	(571)
8.2.3 银的萃取精炼	(578)
8.3 铂族金属与金、银及贱金属的分离和进一步富集	(582)
8.3.1 分离贱金属	(582)
8.3.2 金与铂族金属的分离	(586)
8.3.3 铂族金属的相互分离	(588)
8.4 铂族金属的精制	(603)
8.4.1 粗铂的精制	(606)
8.4.2 粗钯的精制	(612)
8.4.3 钌的精制	(617)
8.4.4 铑的精制	(619)
8.4.5 铱和铱的精制	(621)
参考文献	(633)

第1章 贵金属二次资源

我国是世界上最早生产和使用金、银的文明古国之一，也是金、银的生产和使用大国。在生产实践中，我国金、银工业取得过巨大成就，形成了符合我国实际的生产体系，研究出一批先进、实用的工艺、技术和装备。但在近代，我国的金、银工业发展迟缓，不仅技术上落后了，生产规模也大大缩减。直到20世纪50年代，我国的金、银生产仍陷于低谷，铂族金属工业尚属空白。新中国成立后金、银生产逐步恢复、发展，并开始建立铂族金属的生产基地。特别是改革开放以来，发展更加迅速，到20世纪末，我国的贵金属的生产开始逐步进入世界前列：矿金产量1997年达181.60 t，居世界第6位；矿银产量1995年突破千吨，占第4位；新兴的铂族金属工业已初步建立，2001年矿产铂族金属首次突破1000 kg，进入次要生产国行列。随着我国工业的蓬勃发展和对贵金属消费的迅猛增加，现在已成为贵金属的消费大国。因此，我国对贵金属再生回收也日益重视。由于曾在不短的一段时间内贵金属原料供不应求，特别是铂族金属因为国内矿产资源匮乏，长期依靠进口，并一度遭到封锁，因此对铂族金属废料的再生回收工作更为重视。改革开放以来，因为我国已经掌握了一批较先进的回收技术，且发展初期对环保要求、监控不严、处理成本较低，使不少贵金属废料进入我国，从而进一步促进了贵金属回收业的发展。近代中国的贵金属再生回收业正在蓬勃发展，尤其是铂族金属再生回收的数量一直远远超过本国矿产铂族金属的产量。

正如我国再生资源回收利用“十五”规划(2001~2005年)^[19]所指出的：“随着我国国民经济的快速发展和人民生活水平的不

断提高,生产和生活过程中产生的能够回收利用的各种再生资源日益增多。大力开展再生资源回收利用,是提高资源利用效率、保护环境、建立资源节约型社会的重要途径之一。”“近年来,我国废旧物资回收企业基本摒弃了‘收进来,卖出去’的传统经营模式,采取了清洗、除油、去污、干燥、拆解、剪切、打包、破碎、分选、除杂等加工预处理手段,加工生产各类再生原料,并逐步向产业化方向发展。”需要特别指出的是:“在铂族金属回收利用工艺研究上,我国已充分运用现代分离提取技术,实现了高效回收和提纯”,“含贵金属废料的回收利用技术……已接近或达到国际水平”。

20世纪80年代以来,我国学者已经出版了一批贵金属冶金专著,如《铂族金属》^[9]、《金银冶金》^[10]、《贵金属提取与精炼》^[3]、《铂族金属化学冶金理论与实践》^[11]、《铂族金属矿冶学》^[12]等,以及用于贵金属冶金专业大学本科教材的《贵金属冶金学》^[13, 14]。在这些著作中虽然都介绍了一些贵金属再生回收技术与科研成果,但由于篇幅限制,都只是附带提及,远不能反映我国已经取得的成就和进步。因此,为了适应和推动我国贵金属再生回收工业的发展,提高其科学技术水平,需要通过整理可能搜集到的资料、较系统地反映我国在贵金属再生回收方面已经取得的技术成就并适当介绍一些有应用前景的科研成果,以促进我国贵金属再生回收技术和工业更加迅猛发展。

1.1 再生的定义、特性及在供给中的地位

1.1.1 定义和特性

“再生”是指对某种废品进行处理、恢复其原有性能,使之成

为新产品的过程。其所处理、加工的对象就称为“再生资源”。“二次资源”则是泛指包括“再生资源”在内的、自然界原生资源(主要是矿产资源)以外的各种可供利用的资源,其范围更广,包括: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,以及含有回收对象的所有物料。贵金属二次资源与一般常见的大宗物料不同,它具有其特殊性,主要为:

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、各种工业用元、器件等)。既有较纯的贵金属和以贵金属为主及贵金属含量较高的合金,又有多种化合物、配合物;有各种复合材料及与多种金属组成的贵金属含量很低的合金,或附着于其他基体表面的贵金属镀、涂层和表面活性物质,以及各种废液、废渣等等。品位则从万分之几(甚至到百万分之几,即 10^{-6} 级)到几乎纯净的金属。

2. 流通多路、来源多样

(1)在生产或制造过程中产生的废料。主要包括加工过程中产生的废料、边角料及次生、派生的各种含贵金属物料。由于很多贵金属加工企业都设有再生回收系统,故多数企业自行回收。不能或不便于自行回收的,则集中储存并出售或委托回收。

(2)产品经工厂或部门集中使用后,性能变差或外形损坏,需重新加工者,如含贵金属的失活催化剂,用坏的坩埚、器皿、用具,性能变坏的电气、电子、测温材料等,以及次生的含贵金属物料,如废耐火材料、炉尘等。大部分由材料生产厂或有关冶炼厂组织回收,多采用委托回收、以旧换新、旧品折价、废品收购等多种方式收集。

(3)分散在众多消费者(多数为个人或零星加工业者)手中,

已丧失使用价值的含贵金属制品,如用具、饰品、家用电器及耐用消费品上的贵金属零件等。主要通过废品收购,或出售商对购买者实行旧品折抵少量价款等方式收集,聚集到一定数量后再由再生回收企业处理,回收、提纯为单一金属(锭、粒、粉、海绵状,或化合物),供应市场。

3. 多持原状、价值犹存

由于贵金属具有物理、化学性质的高度稳定性,因而即使某种使用性能丧失后,通常仍保持原来的形态,且因价值较高,消费者一般乐于保存而可予以回收。

但对其中过于分散、单件质量小、价值有限,且鉴定、估价比较困难的废料,至今在广泛收集上仍然存在很多问题和限制。

1.1.2 回收价值及在供给中的地位

贵金属二次资源的利用价值越来越大^[1, 2, 3],这主要是因为:

(1) 贵金属资源匮乏,特别是金、银工业储量较少。目前矿产银已不能满足日益增长的消费需要。早在1984年,罗马俱乐部的《增长的极限》研究报告中就指出:根据金、银的已知全球储量,按静态(消费量按现行的利用率)及指数(消费量按年平均增长率增长)指标计算,分别只能维持11年、9年(金)和16年、13年(银)。虽不断有新资源发现,储量继续增加、使用年限延长,但矿产资源是属于不可再生资源,新增储量终究有限。

(2) 二次资源中贵金属含量大大高于原矿中的含量。原矿中金、铂族金属含量仅约几g/t,甚至更低;而作为二次资源,一般都在0.01%~0.1%以上,即至少要高几十到几百倍。从二次资源中回收,多数情况下都会比从原矿中提取的成本低得多,经济上有利。

(3) 人类已生产了大量的贵金属。据统计:铂族金属约8 500 t,金约16万t,银约110万t^[3]。其中除一部分作为珍贵文