

铂族金属矿冶学

刘时杰 编著

冶金工业出版社

铂族金属矿冶学

刘时杰 编著

北 京

冶金工业出版社

2001

内 容 简 介

铂、钯、铑、铱、钌、锇 6 种金属统称为铂族金属,因其具有许多独特、优越的物理、化学特性,作为一种战略资源,在现代工业、军工及高新技术产业中获得广泛应用,被誉为“首要的高技术金属”。

本书共 12 章,以铂族金属为主线,分别介绍了与提取冶金有关的主要物理化学性质,地球化学性质,矿产资源的形成、分类、分布和特点,矿石采、选,冶炼富集,贵金属分离,贵金属相互分离,精炼为纯金属产品、二次资源的再生回收及铂族金属冶金的环境保护等方面的知识和发展信息。

本书可供从事铂族金属地质矿产和提取冶金研究实践的科技人员和管理人员参考,也可供高等院校和中等专业学校地质矿产、冶金专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

铂族金属矿冶学/刘时杰编著. —北京:冶金工业出版社, 2001.7

ISBN 7-5024-2793-7

I. 铂… II. 刘… III. 铂—有色金属冶金
IV. TF833

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 027350 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 郭庚辰 美术编辑 王耀忠 责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波
北京东光印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2001 年 7 月第 1 版, 2001 年 7 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 15.75 印张; 1 插页; 420 千字; 487 页; 1~1800 册

38.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



刘时杰，云南省保山市人，1938年生，1961年毕业于昆明理工大学冶金系，同年分配到昆明贵金属研究所工作至今，职称研究员，研究生导师。40年来一直从事我国贵金属矿产资源、有色金属冶炼厂含贵金属中间产品及贵金属二次资源提取贵金属的新技术和新工艺研究开发，承担国家重点科技(攻关)项目和省部级课题10多项。先后获国家科技大会奖、国家科技进步奖特等奖、一等奖和省部级科技成果奖10多项次，在国内外发表论文30多篇，参编专著、手册等8部。1987年云南省人民政府首批授予有“突出贡献的优秀专业技术人才光荣称号(一等奖)”，1991年起享受国务院的政府特殊津贴。



科学技术是第一生产力,技术创新是社会发展的强劲动力,国家富强、民族振兴必须依靠科技的发展和进步,科技工作者肩负着重要而光荣的责任。就科学技术本身而言,其发展过程是在已有知识的基础上,踩着探索未知向前迈进的,也可以说科技发展史是用问号和答案写成的,问号后面是答案,答案后面又是问号,这个过程没有穷尽,掌握已找到的答案(知识)是能提出问号、探索未知的重要前提条件。近一二百年以来,人类有目的的探索和求解,非常主动地在问号中找答案,在答案中提出新问号,不断地创造和发明,知识的积累呈几何级数增长。很多事实证明:不同学科知识的交叉和融合是21世纪科技发展的主要趋势,新思路、新技术和新工艺多在学科交叉点上产生。

知识是人类共同的宝贵财富,在科技飞速发展,专业分类越来越细而又交叉越来越密切的今天,知识(智力)已成为最重要的生产要素进入经济生产领域,掌握知识的人成为最重要的资本,有人说人类已进入“知本”新经济时代,新时代要求科技工作者应该具备“厚基础、宽专业、多方向”及更强的实际工作能力。因此科技人员除必须系统全面地掌握所从事专业的科技知识外,还应扩大知识面,学习和继承相关学科的科学知识,不断积累和“消化”、反复比较和鉴别、认真融汇和贯通、勇敢探索和实践,才能少走弯路、事半功倍的做好所从事的工作,才会获得有所发现、有所发明、有所创造的条件和机会。

铂族金属,即铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、铱(Ir)、钌(Ru)、铑(Rh)6种金属是一组具有复杂共生组合特点的天然元素,在矿石中的合计品位低至每吨0.1g,一般约为每吨3~6g,提取困难,产量很少。但它们具有许多独特、优越的物理、化学特性,作为一种战略资源,在现代工业、军工及高新技术产业中获得广泛应用,被誉为“首要的高技术金属”(First and foremost high-technology met-

als)。以铂族金属为主线,上下左右延伸的系统知识是地质学、矿床学、重有色金属选矿学、冶金学、无机化学、有机化学等多学科知识的交叉融合,内容非常丰富。冶金的对象——矿产资源和二次资源,分别涉及到矿床成因、分类、元素的共生组合规律、工艺矿物种类及赋存特点等地质科学方面的知识,以及铂族金属的广泛应用领域及二次资源的来源、分类等方面的知识,都是冶金工作者应该学习了解的。提取冶金过程由富集-分离-精炼等一系列复杂的工艺组成,如何有效地富集和提取铂族金属,涉及到与之共生的重有色金属选矿-冶金方面的知识,铂族金属的相互分离和精炼为产品的过程完全建立在无机化学、配合物化学和有机化学的学科基础之上,这些是地质矿产工作者应该学习了解的。

自20世纪60年代开始,中国勘查和开发了铂族金属资源,实现了零的突破,创建和发展了从矿产资源和二次资源中提取铂族金属的科技和产业,积累了丰富的科技知识,在提取冶金的某些方面已跻身于世界这一领域的先进行列,为21世纪的发展打下了基础。作者在参加中国铂族金属提取冶金科技事业的创建,在先后承担国家5个五年计划的科技攻关(重点)课题研究和产业化实施中,学习和积累了相关的知识和资料,形成了一些获奖并先后实施产业化的科技成果,发表了30多篇论文。在10年前出版的一些专著,如《铂族金属(性质、资源、冶金、材料应用)》、《稀有金属手册》及近3年出版的《中国冶金百科全书·有色金属冶金》卷,《湿法冶金》和正在编撰的《中国现代科学全书(有色冶金卷)》等著作中,作者承担了相关篇、章、节的编写任务,又编译了《南非的铂》等文献资料。这些著作的编撰目的和侧重点不同,关于铂族金属矿产资源和提取冶金方面的知识不够全面和系统。在与从事铂族金属地质矿产和提取冶金研究实践的中青年科技人员共事的过程中,深切感到他们需要一本有关这些领域知识全面、内容系统的参考书。作者编著本书即期望达到这个目的。该书也能作为矿冶院校地质矿产、重有色金属和贵金属冶金专业教学中的参考书。时逢令人振奋的2001年出版,该书同时作为献给新世纪的一份薄礼。

本书共 12 章,以铂族金属为主线,分别介绍与提取冶金有关的铂族金属的主要物理化学性质,地球化学和工艺矿物学,矿产资源的形成、分类、分布和特点,矿石采、选,冶炼富集,贵贱金属分离,贵金属相互分离,精炼为纯金属产品,以及二次资源再生回收及铂族金属冶金的环境保护等方面的知识和发展信息。第 12 章“铂族金属与环境”是考虑到生态环境是人类进入新世纪可持续发展的重大问题,一切行业都不能回避而增加的,介绍了相关的基础知识。书中引用了已出版的一些专著中作者所编写章节的基础知识,增补了近 10 年来国内外这一领域公开发表的一些新知识和新成果,介绍的内容除基础知识外,技术和工艺以应用或有应用前景为原则。由于内容涉及的学科范围宽,文献资料浩瀚,难于全部追根溯源;加之作者的知识结构和水平有限等原因,书中错误与疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

昆明贵金属研究所,云南省计委,云南省地勘局的孙加林、李晓明、吴凡、赵劲等领导先后鼓励作者编写该书,该书由国家科技攻关(重点)项目(97-227)办公室资助出版。颜景耀、赵怀志、王永录、杨懿昆、李关芳、蒋鹤龄等专家分别审评书稿的相关章节,《贵金属》编辑部王瑛和王永立二位编辑帮助文字、符号订正,他们都提出了宝贵的修改意见,作者一并深表谢意。书中涉及到中国铂族金属矿冶方面的成就,是几代人辛勤劳动的结晶。数十年来,在铂族金属提取冶金科技创业、发展和创新过程中,在资源综合利用的科技攻关研究和产业化实施中,先后得到昆明贵金属研究所各级领导和数十位同志以及其他科研、设计和生产单位的很多同志对我的支持和帮助,作者深表谢意。

2001 年 1 月 12 日

目 录

1 绪论	1
1.1 定义及历史	1
1.2 应用及地位	5
1.3 资源及分布	7
1.4 冶金及再生	9
1.5 生产及消耗	11
2 基本物理化学性质	16
2.1 物理性质	16
2.2 主要化学性质	18
2.3 生化性质	21
2.4 化合物和配合物	22
2.4.1 氧化物	22
2.4.2 水合氧化物	23
2.4.3 硫化物	24
2.4.4 硫酸盐和硝酸盐	25
2.4.5 配合物	25
3 地球化学与矿产资源	37
3.1 铂族元素在自然界的分布	37
3.1.1 铂族元素是宇宙元素	37
3.1.2 铂族元素是地球元素	39
3.1.3 铂族元素在地壳中的分布	41
3.1.4 铂族元素在各类超基性岩体和基性岩体中的分布	44
3.2 成矿模式	45
3.3 铂族元素的矿物及特点	51
3.3.1 砂铂矿中的铂族元素矿物及赋存特点	53
3.3.2 共生矿中的铂族元素矿物及赋存特点	58

3.4 矿床分类及分布	59
3.4.1 分类	59
3.4.2 分布	63
3.5 主要铂族元素矿床及特点	64
3.5.1 南非布什维尔德杂岩	64
3.5.2 美国斯蒂尔瓦特杂岩	71
3.5.3 津巴布韦大岩墙	73
3.5.4 俄罗斯的铂族元素矿床	74
3.5.5 加拿大含铂族元素矿床	82
3.5.6 中国的铂族元素矿床	87
3.5.7 澳大利亚的含铂族元素矿床	110
3.5.8 其他含铂资源类型	111
3.6 铂矿资源的开发和生产发展	116
4 含铂族元素矿石的选矿富集	120
4.1 砂铂矿的重选	120
4.1.1 采掘	122
4.1.2 重选	123
4.1.3 混汞	124
4.2 共生矿的浮选	126
4.2.1 不同介质混合浮选	130
4.2.2 多产品分选工艺中铂族元素的走向	133
4.2.3 处理富矿石的重-浮选工艺	134
4.2.4 共生矿贫矿的浮选	135
4.3 原生铂矿的采矿和选矿	136
4.3.1 原生铂矿的采矿	136
4.3.2 原生铂矿的直接湿法处理问题	140
4.3.3 南非铂矿的选矿富集	142
4.3.4 美国斯蒂尔瓦特铂矿的选矿富集	150
4.4 中国低品位铂钯矿的选矿富集	152
4.4.1 铂钯品位 2g/t 矿石的浮选富集	152

4.4.2 铂钯品位约等于 4g/t 矿石的浮选	154
4.5 结语	156
5 火法冶炼富集及低钨湿法浸出	159
5.1 铂族金属冶金工艺的原则和特点	159
5.1.1 浮选精矿的组成特点	159
5.1.2 冶金工艺的原则框架流程	160
5.2 浮选精矿的造钨熔炼富集	163
5.3 氧化吹炼除铁	166
5.4 熔炼富集贵金属的原理和规律	167
5.4.1 原理	167
5.4.2 基本规律	168
5.4.3 钨钼在火法冶炼中的行为	169
5.5 火法冶炼富集的典型实例	172
5.5.1 原生铂矿浮选精矿的火法冶炼	172
5.5.2 金川共生矿浮选精矿的火法冶炼富集	175
5.5.3 低品位铂矿石熔炼钙镁磷肥法富集	179
5.6 浮选精矿直接湿法冶金的问题	181
5.6.1 直接湿法浸出浮选精矿	181
5.6.2 焙烧-浸出浮选精矿	183
5.7 浮选精矿熔炼低钨-湿法浸出	184
6 贵贱金属分离及提取铂族金属精矿	191
6.1 分层熔炼	192
6.2 加压浸出	195
6.2.1 原理	195
6.2.2 应用实例	197
6.2.3 铂族金属在加压浸出过程中的行为	212
6.3 选择性氯化浸出	213
6.3.1 原理	214
6.3.2 氯气选择性浸出铜镍高钨提取铂族金属精矿	222
6.3.3 氯气选择性浸出铜镍合金提取铂族金属精矿	228

6.3.4 高温氯气选择性浸出及防腐材质和设备	232
6.3.5 镍电解阳极泥的氯气选择性浸出	234
6.4 高铈磨-浮-磁选分离	236
6.4.1 原理	236
6.4.2 二次硫化-氯气浸出	239
6.5 电解	241
6.5.1 粗镍阳极电解富集铂族金属	241
6.5.2 电溶	245
6.5.3 电积	246
6.6 羰基法精炼镍及富集铂族金属	247
6.6.1 羰基法提镍的基本原理	247
6.6.2 INCO 羰基法提取镍及富集铂族金属工艺	248
6.6.3 铂族金属在羰化工艺中的行为和富集规律	249
6.7 硫酸浸煮及焙烧	252
6.7.1 浓硫酸浸煮	252
6.7.2 硫酸盐化焙烧	255
6.7.3 氧化焙烧	256
6.8 元素硫的分离	256
6.8.1 溶解脱硫	257
6.8.2 热过滤脱硫	259
6.8.3 挥发脱硫	260
6.9 火法氯化分离贱金属	260
6.9.1 原理	261
6.9.2 研究及应用实例	265
7 铂族金属的选择性沉淀分离	268
7.1 选择性沉淀分离的传统工艺	269
7.1.1 溶解金铂钯	269
7.1.2 从溶液中分离金铂钯	270
7.1.3 从不溶渣中回收铑铱钇	273
7.2 俄罗斯的分选精炼工艺	277

7.3 优先氧化蒸馏钨钼-选择性沉淀分离工艺	281
7.3.1 优先氧化蒸馏钨钼	281
7.3.2 蒸残液铜置换	284
7.3.3 金钼铂分离	284
7.4 砂铂精矿的铂钨铋分离	285
7.4.1 从砂铂精矿中提取铂	287
7.4.2 分离和提取钨铋	287
8 铂族金属的溶解和低浓度溶液、废液的二次富集	289
8.1 铂族金属的有效溶解	290
8.1.1 火法氯化	290
8.1.2 湿法氯化	293
8.1.3 预处理活化	293
8.1.4 熔融铝热还原浸出法	298
8.2 低浓度铂族金属溶液、废液的二次富集	300
8.2.1 置换	301
8.2.2 硫化物沉淀	305
8.2.3 黄药沉淀	306
8.2.4 硫脲沉淀	307
8.2.5 活性炭吸附	307
8.2.6 硼氢化钠还原沉淀	308
8.2.7 水合肼还原	309
9 溶剂萃取和离子交换分离	310
9.1 溶剂萃取分离	310
9.1.1 基本概念及萃取体系	310
9.1.2 贵金属溶液的制备和特点	313
9.1.3 一般的分离顺序	316
9.1.4 萃取剂和萃取机理	317
9.1.5 有机相体系	325
9.1.6 萃取分离金	326
9.1.7 萃取分离钼	335

9.1.8 萃取分离铂	344
9.1.9 共萃铂钯	349
9.1.10 萃取铀	350
9.1.11 萃取铯	355
9.1.12 贱金属的萃取分离	359
9.1.13 几个典型的萃取工艺流程	361
9.2 离子交换吸附	369
9.2.1 交换树脂的分类及特点	369
9.2.2 离子交换机理	372
9.2.3 应用	373
9.3 溶剂萃取和离子交换设备	380
9.3.1 溶剂萃取设备	380
9.3.2 离子交换设备	385
9.4 展望	386
10 铂族金属的应用和二次资源的再生回收	388
10.1 来源分类及特点	388
10.1.1 应用及二次资源的来源	388
10.1.2 分类及特点	395
10.2 再生回收技术和工艺	396
10.2.1 低品位二次资源的再生回收	397
10.2.2 从汽车尾气净化废催化剂中回收铂钯铑	404
10.2.3 铂族金属合金废料的再生回收	409
10.2.4 复杂成分废杂料的回收	419
10.2.5 废电镀液的回收	419
11 贵金属精炼	422
11.1 金精炼	422
11.1.1 化学精炼	422
11.1.2 电解精炼	423
11.2 银精炼	425
11.2.1 化学法	425

11.2.2 电解精炼	428
11.3 铂精炼	430
11.3.1 氯化铵多次沉淀法	431
11.3.2 溴酸钠水解法	432
11.3.3 载体水解法	433
11.3.4 阳离子树脂交换除贱金属	433
11.3.5 其他精炼方法	434
11.3.6 金属制备及产品标准	434
11.4 钯精炼	435
11.4.1 氯钯酸铵沉淀法	435
11.4.2 氨络合法	436
11.4.3 联合法	437
11.4.4 产品制备和标准	437
11.5 铑精炼	438
11.5.1 纯化合物制备	439
11.5.2 金属制备及产品标准	442
11.6 铱精炼	443
11.6.1 纯铱化合物制备	443
11.6.2 金属铱制备及产品标准	445
11.7 铱精炼	445
11.7.1 加压氢还原法	446
11.7.2 硫化钠沉淀法	447
11.7.3 氯化铵沉淀法	447
11.7.4 甲酸还原法	447
11.7.5 金属铱的产品标准	448
11.8 钌精炼	448
11.8.1 钌吸收液提纯	449
11.8.2 制备金属钌	449
12 铂族金属与环境	451
12.1 人类与自然环境的化学元素平衡	454

12.2 贵金属及其化合物与生命机体的关系	456
12.2.1 贵金属及其化合物对生物体的危害	457
12.2.2 贵金属对人体的有益作用	459
12.3 铂族金属冶金中的污染源及污染方式	462
12.4 主要污染物对人体危害的途径和症状	463
12.4.1 盐酸 HCl 和氯气 Cl ₂	464
12.4.2 硫酸 H ₂ SO ₄ 和三氧化硫 SO ₃	465
12.4.3 二氧化硫 SO ₂ 和硫化氢 H ₂ S	465
12.4.4 氮氧化物	466
12.4.5 氨(NH ₃)	467
12.4.6 碳氧化物和碳基化物	467
12.4.7 溴 Br ₂ 及溴化氢 HBr	467
12.4.8 砷及砷化物	468
12.4.9 氰化物	468
12.4.10 二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯	469
12.4.11 苯、甲苯、二甲苯	469
12.4.12 有机致癌物质	469
12.4.13 石棉粉尘	471
12.4.14 恶臭物质	471
12.4.15 易燃易爆物质	473
12.5 限制污染物浓度的标准	473
12.6 某些污染物的治理和化害为利	475
12.6.1 SO ₂ 的治理	475
12.6.2 H ₂ S 的治理	477
12.6.3 NO _x 的治理	479
12.6.4 低浓度 Cl ₂ 和 HCl 的回收	481
12.6.5 废酸液的处理	481
12.7 贵金属精炼厂的“零排放”	481
参考文献	483

1 绪 论

1.1 定义及历史

铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、铱(Ir)、锇(Os)、钌(Ru)、金(Au)、银(Ag) 8 种金属元素,在地壳中含量稀少,提取困难,但性质优越,应用广泛,价格昂贵,在所有金属元素中成为“贵族之家”,统称为“贵金属”(Precious Metals 简称为 PMs)。除人们熟知的金、银外,前 6 种元素称为“铂族元素(铂族金属)”(Platinum Group Metals 简称为 PGMs 或 Σ Pt),因资源和产量比金、银少得多,铂族金属又被称为“稀有贵金属”。根据它们某些性质的差异及在提取冶金中为了叙述方便,又将 6 种金属细分为多组。依密度不同,钌、铑、钯称为“轻铂族金属”,锇、铱、铂称为“重铂族金属”。6 种金属中铂钯在地壳中含量相对另 4 种元素多且应用更广泛,称为“主铂族金属”,另 4 种称为“副铂族金属”。纵向对应的金属性质比较接近,又可将 6 种元素分为钌钌、铑铱和铂钯 3 组。

在贵金属提取冶金中,除上述 8 个贵金属元素之外的铁钴镍铜及其他黑色和有色金属统称为“贱金属”(Base Metals 简称为 BMs),贵金属与它们的相互分离简称为“贵贱金属分离”。本书叙述的内容中,侧重地质时用“铂族元素”,侧重冶金及应用时称“铂族金属”,涉及 8 个贵金属共存的情况,使用“贵金属”,不含金银的地方使用“铂族金属”,都属约定俗成的习惯,没有本质差别,常难截然分别使用。

金、银是人类相继发现、应用最早且最熟悉的两种金属。我国先民早在商代就知道黄金的淘洗和加工方法。春秋战国时期已大量使用金、银饰品和作为货币流通储备。但人类发现、定名和使用

铂族金属迄今仅有 200 多年的历史。

传说人类很早就曾在砂金开采时接触过某些铂族金属矿物,南美洲的古代淘金者将金砂中混杂的很重的灰白色金属颗粒(实际上是铂铁合金或铍铀金属矿物)视为无用的“小银”而弃去;我国古代工匠在加工金银饰品时,则把混在金银中极硬且难熔的某种成分称为“金刺”或“毒银”弃去。考古学家在埃及和南美发现的一些古代先民使用的金银饰物,分析含有铂族金属,但古代先民并不知道那些弃去的废物是另一类更贵重的金属。

这种“小银”当时被称为“Platina”。1741 年英国化学家伍德(Charles Wood)将这些颗粒样品从牙买加带回英国,引起了欧洲化学家的研究兴趣,1778 年分离出一种新金属,它与当时仅知道的 7 种金属(金、银、汞、铜、铁、锡、铅)不同,化学家将这第 8 号金属命名为“铂”(Platinum)。1802 年英国化学家沃拉斯顿(William Hyde Wollaston)确定了分离和提取铂的方法,并应用于生产,同时分离提取出另一种金属,因它总是与铂共存,因此用希腊神话中的智慧女神及当年发现的小行星“Pallas”的名字命名为“钯”(Palladium)。1803 年法国人柯莱德斯科提尔(H. V. Collet-Descotils)从王水溶铂后的残渣中分离出另一种与铂钯不同的新金属,但未命名。一年后英国人坦能特(Smithson Tennant)深入研究这种残渣,发现有两种金属,一种金属的化合物有多变的颜色,按拉丁文“彩虹”之意命名为“铱”(Iridium),另一种其化合物易挥发且有特殊的气味,用希腊文“气味”命名为“锇”(Osmium)。1804 年沃拉斯顿宣布发现了另一种新金属,因其化合物的稀溶液显美丽的红色,用希腊文的“玫瑰”命名为“铑”(Rhodium)。1844 年俄国化学家克劳斯(Klaus)发现了铂族元素中最后一个金属,并以他的祖国的名字——“俄罗斯”将它命名为“钌”(Ruthenium)。从发现铂到钌,前后经历了约 100 年。

6 种铂族金属发现并命名的同时,关于其物理化学性质、分离提取方法、加工应用技术的研究也随之发展,1819 年发现乌拉尔砂铂矿后,英、法、俄等国相继建立了从哥伦比亚和俄国乌拉尔砂