

有色金属冶金丛书 ●



GUJINSHU TIQU YU JINGLIAN

贵金属 提取与 精炼

主 编 黎鼎鑫
副主编 王永录

中南工业大学出版社

序 言

贵金属包括金、银、铂、钯、铑、铱、钇、钆 8 个元素,其中铂、钯、铑、铱、钇、钆统称为铂族金属。

贵金属,特别是其中的铂族金属,具有独特的物理和化学性能,它们的合金和化学制品更具有综合的物理化学特性,并已成为现代工业和国防建设的重要材料,广泛地应用于航空、航天、航海、导弹、火箭、原子能、微电子技术、化学、石油化工、玻璃纤维、废气净化以及冶金工业各个领域。

贵金属材料在仪器仪表中用作敏感元件,对仪器仪表的精度、可靠性和使用寿命起着关键和核心作用。贵金属化合物和络合物在治癌、石油化学工业中的均相络合催化、精细化工、能源和生物工程等方面发挥了重要作用。贵金属在高技术产业中的作用不同凡响,声名日起。因而人们称贵金属为“现代工业中的维生素”和“现代新金属”。

我国古代的先人们熟知金和银,商代以前就有了黄金的淘洗加工方法。春秋战国的《山海经》列举出“银之山”十处。在殷墟中出土了厚度为 0.01mm 的金箔,东周发明了“鑒金”和“金银错”技术,春秋战国就有了金—银币,从汉代刘胜墓中出土的金缕玉衣,金丝直径为 0.14mm。这些史实充分说明当时黄金的加工技术很高。明末清初的科学家宋应星著的《天工开物》更系统地记载着我国有关金银的光辉知识和技术成就。

至近代,我国贵金属工业几乎没有什么发展。到 50 年代初,

我国还没有铂族金属产业,金银的加工除造币厂外,仅仅是小作坊规模。随后,由于科学技术研究工作逐步展开,才取得了若干重要成果。总之,我国贵金属工业从冶炼、加工、材料、废料再生回收,到分析测试等方面,经历了从无到有、由小到大,由试制到创新的过程。目前,举凡地质勘探、综合利用、分离提纯、再生回收、压力加工、应用研究、分析测试都有了一定规模和基础,还建立了相应的研究和生产体系,能成批生产纯金属、高纯金属、粉末、电位计绕组材料、电刷材料、电接点材料、测温材料、电阻应变材料、弹性材料、磁性材料、焊料、玻纤工业用漏板材料、坩埚材料、催化剂、化合物、浆料、氢气净化材料以及敏感技术用特殊材料等 300 多个品种,近 3000 个规格。品种和规格形成了系列,还制定了我国贵金属冶炼产品、加工产品、物理性能检验和光谱、化学分析等标准。

中国有色金属工业总公司贵金属科技协作组和贵金属规划组的专家们于 1985 年 3 月集会北京,讨论了我国贵金属的发展现状和前景。认为我国贵金属工业的科学研究和生产虽有相当规模和水平,成果丰硕,但缺少有关贵金属的专门论著,有必要深入广泛收集国内外文献,进行分析、整理和总结,出版专著,供贵金属界参阅。于是上述专家们又于 1985 年 6 月在宝鸡举行工作会议,讨论和决定编写“贵金属的提取与精炼”和“贵金属材料学”两部专著,确定黎鼎鑫担任两书的主编,王永录、张永俐、袁弘鸣分别担任两书的副主编,萧德辉和王永立分别担任两书的技术编辑。嗣后议定两书的结构和聘请各章的作者,并着手写作。到 1988 年春完成初稿和初审工作。同年 8 月,贵金属科技协作组和规划组在昆明修改和审定各章内容。1989 年 3 月全书经主编和副主编等终审定稿。事情总是其始亦简,其毕亦钜。

“贵金属的提取与精炼”全书共分七章,包括贵金属的资源 and 生产状况,贵金属冶金的理论基础,从矿石中提取金和银,铂族金属矿石的提取富集,冶金副产品中贵金属的综合回收,二次资源综

合回收以及贵金属的精炼等内容。

本专著取材新颖,资料翔实,适宜从事贵金属材料、冶炼和化学制品的科学研究、工程技术、教学和工业生产的人员阅读。对于冶金院校的学生有更重要的参考价值。本书的出版,将丰富冶金学的内容,也为读者提供特定专业范围的系统知识。我们谨向在编写过程中给予过帮助的有关人士致以真诚的谢意。书中不足之处,敬请读者指正。

黎鼎鑫

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)
1.1.1 世界贵金属矿产资源储量分布	(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	(4)
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	(14)
1.4.3 铂族金属	(20)
参考文献	(29)

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.....	(31)
2.1.1 贵金属的物理性质.....	(31)
2.1.2 贵金属的主要化学性质.....	(32)
2.2 与冶金有关的重要化合物.....	(47)
2.2.1 氧化物.....	(47)
2.2.2 氢氧化物.....	(50)
2.2.3 硫化物.....	(51)
2.2.4 卤化物.....	(52)
2.2.5 贵金属的其他重要化合物.....	(58)
2.3 贵金属的络合物.....	(59)
2.3.1 银的络合物.....	(59)
2.3.2 金的络合物.....	(61)
2.3.3 铂的络合物.....	(62)
2.3.4 钯的络合物.....	(63)
2.3.5 铱的络合物.....	(64)
2.3.6 铈的络合物.....	(66)
2.3.7 钨的络合物.....	(67)
2.3.8 钼的络合物.....	(70)
2.4 贵金属化学冶金的基本热力学基础.....	(70)
2.4.1 贵金属及其主要化合物的基本热力学数据.....	(70)
2.4.2 P. M - H_2O 系 $E - pH$ 图	(74)
2.4.3 P. M - L - H_2O 系 $E - pH$ 图	(87)
参考文献.....	(111)

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(114)
3.1.1 浮选法选别金银矿	(114)
3.1.2 机械选别方法	(119)
3.1.3 选金厂举例	(122)
3.1.4 金银矿石及精矿的预处理	(126)
3.2 氰化法	储建华(127)
3.2.1 氰化浸出	(127)
3.2.2 金银沉淀	(146)
3.2.3 金泥处理	(155)
3.2.4 氰化贫液处理	(161)
3.3 氰化法的发展	余继燮(165)
3.3.1 炭浆法与炭浸法	(165)
3.3.2 树脂矿浆法	(181)
3.3.3 堆浸法	(186)
3.3.4 氰化法研究动向	(192)
3.4 提取金银的其他方法	杨立(194)
3.4.1 硫脲法	(194)
3.4.2 硫代硫酸盐法	(211)
3.4.3 水溶液氯化法	(214)
3.4.4 丙二腈法(有机腈法)	(216)
3.4.5 多硫化物法	(217)
3.4.6 含溴溶液浸出法	(218)
3.4.7 细菌浸出法	(223)
3.4.8 混汞法	(227)
3.4.9 海水提金	(228)
参考文献	(230)

第4章 从矿石中提取铂族金属 王永录

4.1 选矿富集	(236)
4.1.1 重选	(236)
4.1.2 浮选	(241)
4.1.3 重、浮联合流程	(243)
4.2 火法富集	(244)
4.2.1 铂族金属捕集剂	(245)
4.2.2 造钽熔炼及吹炼	(248)
4.2.3 其他富集熔炼	(253)
4.2.4 挥发(气化)富集	(255)
4.2.5 热滤脱硫	(259)
4.3 浸出富集	(262)
4.3.1 常压无机酸浸出	(262)
4.3.2 硫酸化焙烧-浸出	(265)
4.3.3 氯化浸出	(268)
4.3.4 浸出脱硫	(278)
4.3.5 加压浸出	(281)
4.3.6 溶液中低含量贵金属的回收	(290)
4.4 电解富集	(291)
4.4.1 电解实践	(291)
4.4.2 铂族金属电化学溶解的主要原因	(294)
4.4.3 含铂族金属阳极泥的组成及特点	(298)
4.5 含铂族金属的硫化铜镍矿的处理	(300)
4.5.1 铜镍高钼的处理	(300)
4.5.2 铜镍合金单独处理	(306)
4.5.3 镍电解阳极泥处理	(306)
参考文献	(312)

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	(316)
5.1.1 铜阳极泥的组成和性质	(316)
5.1.2 传统工艺(火法-电解流程)	(319)
5.2 铅阳极泥的处理	(332)
5.2.1 铅阳极泥的性质和组分	(333)
5.2.2 传统工艺(火法焙炼-电解流程)	(334)
5.3 阳极泥处理技术的发展	(336)
5.3.1 选冶联合流程	(337)
5.3.2 “INER”法	(342)
5.3.3 住友法	(345)
5.3.4 热压浸出	(348)
5.3.5 中国的湿法处理工艺	(353)
5.3.6 铅阳极泥湿法处理	(358)
5.3.7 铅锑阳极泥的处理	(362)
5.4 黄铁矿烧渣中提取金	(367)
5.4.1 氯化	(368)
5.4.2 从黄铁矿烧渣中溶解金	(370)
5.5 锌渣中金、银的回收	(372)
5.5.1 直接浸出回收银	(372)
5.5.2 浮选富集	(373)
5.5.3 从浮选银精矿回收银	(376)
参考文献	(378)

第6章 二次资源综合回收

李关芳

6.1 废料的预处理	(381)
------------------	-------

6.1.1 贵金属二次资源的分类	(381)
6.1.2 预处理的必要性及方法	(383)
6.1.3 取样	(384)
6.2 贵金属废料的火法处理	(386)
6.2.1 熔炼法	(386)
6.2.2 挥发法	(392)
6.2.3 焚烧法	(393)
6.3 贵金属废料的湿法处理	(394)
6.3.1 酸法	(394)
6.3.2 碱法	(398)
6.3.3 选择性溶解法	(399)
6.3.4 络合剂溶解法	(405)
6.3.5 照相废料的湿法处理	(409)
6.4 从溶液中富集回收贵金属	(413)
6.4.1 金属置换法	(413)
6.4.2 化学沉淀法	(417)
6.4.3 电解法	(421)
6.4.4 离子交换法	(424)
6.4.5 吸附法	(427)
6.5 废料中富集贵金属的其它方法	(431)
6.5.1 机械处理法	(431)
6.5.2 浮选法	(432)
参考文献	(433)

第 7 章 金银及铂族金属的精炼

7.1 金的精炼	赵玉福(437)
7.1.1 金的电解精炼	(437)
7.1.2 金的草酸还原精炼	(440)

7.1.3 金的萃取精炼	(443)
7.2 银的精炼	赵玉福(456)
7.2.1 银的电解精炼	(456)
7.2.2 水合肼还原提取与精炼银	(461)
7.2.3 银的萃取精炼	(465)
7.3 铂族金属的精炼	何焕华(467)
7.3.1 铂族金属精炼的原料及其预处理	(467)
7.3.2 铂族金属的相互分离	(472)
7.4 铂族金属精制	何焕华(483)
7.4.1 粗铂的精制	(484)
7.4.2 粗钯的精制	(492)
7.4.3 钌的精制	(494)
7.4.4 铑的精制	(495)
7.4.5 铱和铱的精制	(497)
参考文献	(502)

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,钯 0.01,铂、金 0.005,铑、铱、钌、钇、钽 0.001,低于稀散元素(镓、铟、锗、铊)中最少的铟也有 0.1g/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、钯金矿、铂金矿、铱金矿、铑金矿等,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 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($300\sim 150^{\circ}\text{C}$)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。

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	16500	6220	22720	45.4
苏 联	6200	3110	9310	18.6
美 国	3421	3654	7075	14.1
加 拿 大	770	778	1548	3.1
澳大利亚	653	467	1120	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	32090	17961	50051	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	22830	26000	—	13.7
加 拿 大	19906	22000	—	11.6
美 国	18351	47000	—	24.7
秘 鲁	16423	19000	—	10
澳大利亚	8056	—	—	4.2
苏 联	6221	—	—	3.3
总 计	155515	19000	252688	100

* 按 1976 年数据计算,但澳、苏则是沿用 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	%
美 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	1360	3725	5585	26.1	6200	12420	14.18
南 非	10860	4660	15520	72.5	43470	62092	70.91
津巴布韦	na	na			3100	3100	3.54
世界合计 (化整)	12900	8510	21410	100	62400	87570	100

注:na表示无可利用数字

自然金多为弥散状($1\sim 5\mu\text{m}$)、粉状($5\sim 50\mu\text{m}$ 和小粒状($0.03\sim 2\text{mm}$)),仅少数为大粒状(大于 2mm)。据有关资料介绍,一般常见的是大于 5g 的块金,其中重量在 10kg 以上的块金,约 $8000\sim 10000$ 块,超过 30kg 的也有十几块,最重的为1872年在澳大利亚发现的“板状霍尔特曼”重 285kg ^[5]。还曾有过重量约 2.5t 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轴砾岩矿床,主要含石英($70\sim 90\%$)、绢云母($10\sim 30\%$)、少量黄铁矿($3\sim 4\%$)及其他硫化矿物($1\sim 2\%$),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 13.28g/t 降为1982年的 7.90g/t),产量也由历史的最高峰 1000.4t (1970年)降至 658t (1981年),尽管如此,它仍占鳌头^[1,6]。

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)年产量达80t。

加拿大、美国、澳大利亚等主要产金国都有一批年产量在1t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、铅、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,为前者为主。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100t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($\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$),硫锑铜银矿($\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$),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1000t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 3~8g/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 3.24 万吨,平均品位为 6~11g/t),其中管状铬铁矿矿体的品位较高,含铂达 11~35g/t,板状矿脉储量 1.18 万吨。在深达 1200m 的基座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 3.78g/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(8g/t)和乌拉尔山脉的砂矿(8~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 60km² 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 0.8g/t^[12,14],实际开采的矿石品位,1947~1957 年为 0.59~0.8g/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)杂岩体中含铂硫化铜镍矿^[10,15]储量约 9000t,含镍、铜很低,以钯为主,典型矿石品位约 22.3g/t,钯:

中国的铂族金属资源主要集中甘肃省的金川硫化铜镍矿床,铂族(Pt:Pd÷2:1)金属平均品位约 0.4g/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 1778~1965 年间共生产铂约 104t。俄国乌拉尔大型砂铂矿,在 1824~1925 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 245t。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]。

铂族金属矿物,列入《铂族元素矿物表》中的有 124 种^[13]。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、铱铂矿、钨铱矿等,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。在南非维特瓦特兰德(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]。

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
	麦尔斯 基层	上部矿脉 UG2	板状矿脉											
	比率 %	储量	比率 %	储量	比率 %	储量	比率 %	储量	比率 %	储量	比率 %	比率 %	储量	比率 %
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	7.6	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。