

从低品位废料与碎屑中
快速而又完全地回收贵金属的方法

(德) 福尔克尔·容博士著

彭正清 译

黑龙江省冶金研究所

从低品位废料与碎屑中 快速而又完全地回收贵金属的方法

(德) 福尔克尔·容博士著

彭正清 译

黑龙江省冶金研究所情报室

目 录

1. 本研究课题的目标	1
2. 工作初期的技术状况	1
2.1 鼓风炉法	1
2.2 灰吹炉法	2
2.3 特殊工艺流程	3
3. 本课题研究范围	4
3.1 鼓风炉的工艺流程	4
3.1.1 含贵金属的物料的准备	4
3.1.2 鼓风炉结构的最佳化	4
3.1.3 鼓风炉工艺的最佳化	5
3.2 由灰吹炉法革新为转炉法	10
3.2.1 转炉的结构	10
3.2.2 转炉工艺概述	11
3.2.3 灰吹炉与转炉的技术比较	12
3.2.4 经济效益的对比	14
3.2.5 含Zn和Cd的废料的处理	14
3.2.6 用转炉无铅灰吹	20
3.3 处理含Zn和Cd的物料的真空中蒸馏法	23
3.4 胶片灰和相纸灰的处理	23
3.5 含Pt和Pt族金属物料的处理	24

3.5.1 用坩埚炉浸渍熔炼	24
3.5.2 用鼓风炉浸渍熔炼	26
3.5.3 用转炉精炼鼓风炉捕收剂金属	28
3.5.4 贵金属的平衡问题	29
4. 结束语	30
5. 图表	32
6. 参考文献	35

1. 本研究课题的目标

贵金属由于蕴藏量极其有限，因而具有很高的经济价值。而且，这种经济价值随着贵金属价格的猛涨以及由于回收工艺还未趋完善，还会增大许多倍。此外，由于应用范围日益扩大，以及单位消耗量的降低，含贵金属的废料虽然越来越多，但废料的贵金属含量却越来越少，这就要求有效地利用现有的回收方法以及研制新的工艺。

《从低品位废料与碎屑中，快速而又完全地回收贵金属》这项课题的目的，就是要用操作合理、成本低廉的工艺取代迄今一直在采用的贵金属回收方法，即在还原性鼓风炉内将非金属组分造渣并分离，同时将贵金属聚集在铅相中，随后在用空气进行氧化的灰吹炉内分离贱金属和贵金属。在坩埚炉、真空炉内采用特殊工艺，可使这些分离和回收过程更趋完善。

同时，我们也特别重视工作条件和环境保护的问题。

下面综合介绍一下我们从1977年10月20日根据本研究课题制定的方案进行研究所取得的成果。

2. 工作初期的技术状况

2.1 鼓风炉法〔1〕

大部分含贵金属的废料都是在鼓风炉中处理的，这种鼓风炉的设计结构和炼铁高炉相似。可是，贵金属鼓风炉只是在炉子圆周平面上等距离地装设6个进风口（“风嘴”），并通过它们送入焦炭燃烧所需要的空气。此外，这种鼓风炉还有一个内砌耐火材料的炉身，由炉身上部装入含贵金属的炉料和添加料（焦炭、石灰、 PbO 、返回渣等）。氧化铅被碳或一氧化碳还原后生成的铅，用来作为贵金

属捕收剂，而且以生铅形式和 $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Pb}-\text{S}$ 相(即所谓“粗冰铜”)一起从炉缸(所谓“熔融金属接受槽”)内排出。在“熔融金属接受槽”内,夹杂着金属液滴上浮的渣有可能通过离析作用,把金属液滴交给“熔融金属接受槽”底部的金属相。而渣本身则从设在较高处的出渣口由炉内排出。生铅与粗冰铜在鼓风炉外凝固后,用纯粹的机械方式(敲打方式)进行分离。随后用灰吹法进行生铅的精炼。

在处理其它材料,例如高熔点或具有各种贵金属溶解度的材料时,并不排除由于已经超过或部分超过溶度积,而出现贵金属析出的情况,特别是在炉缸区域内。正如以前的研究所发现的那样,这种金属主要沉积在裂缝、孔隙或其它加热不充分的区域内。

2.2 灰吹炉法〔2、3、4〕

从鼓风炉排出的生铅的进一步处理是用灰吹法进行的。采用灰吹法时,贱金属(例如 Cu 、 Pb 、 Ni 等)由于氧化电位高而被氧化成渣,以所谓“密陀僧”(一氧化铅)形式排出。然后再将其装入鼓风炉内还原成用作贵金属捕收剂的金属(见2.1节)。灰吹剩下的则是通常将其铸造成阳极供电解用的纯贵金属。

这种操作工艺过去一向都是在灰吹炉中进行的。灰吹炉是一种带有可倾斜炉底(英国式结构)和固定炉顶的、砌有耐火内衬的长方形膛式炉。用喷枪供给对熔池进行加热的侧烧嘴以空气。金属熔体的运动不是来自外部。为了放出“密陀僧”以及浇铸贵金属,可以使炉底倾斜。本研究课题的目的就是要用最新的技术革新这种通用的方法,使之更加完善。

传统的灰吹法的缺点,可以归纳为以下几点:

——没有对流,只有熔体本身轻微运动;

- 由于是敞开式结构，能量利用差；
- 由于排出废气，会造成环境污染；
- 由于采用的是大气中的氧（已被 N_2 稀释，所以反应速度慢；
- 由于在灰吹炉内停留时间长，贵金属结合物相当多；
- 耐火内衬烧损严重，消耗量大；
- 由于炉体碎块等废渣量大，贵金属被其带走而造成的损耗多；
- 由于惰性气体 N_2 的影响，过滤设备负荷大或者需要安装大型过滤设备；
- 装料与出炉操作繁重。

应当通过采用新的方法（在设备和工艺方面）以及使新的方法更加完善来克服灰吹法的上述许多缺点。

此外，还应当使新方法便于添加辅助材料，简化过去复杂而又繁重的工艺操作，在提高贵金属回收率的同时，提高经济效益。

2.3 特殊工艺流程

在这方面，只就改善现有方法或研制新的方法，进行过少量研究工作。

这种特殊工艺流程特别适合于处理用化学法生产的含贵金属多的废料（例如含贵金属的残渣、乳浊液等），以及自鼓风炉法或灰吹法过程中生成并分离出来的，而又不能用简便经济的办法加以处理的中间产品和付产品（例如胶片灰等）。

为了达到上述目的，我们建议采用坩埚炉、感应炉和其它特殊装置。

我们在这方面进行的研制工作不太多，只是在部分领域进行了深入的研究。

3. 本课题研究范围

3.1 鼓风炉的工艺流程

3.1.1 含贵金属的物料的准备

改进炉料制备设备的结构与工艺以及研制合理制备炉料的新设备，是为了提高鼓风炉生产能力以及贵金属的回收率。

装入鼓风炉的含贵金属球团开始是由两台直径1000毫米的小型造球机生产的，后来用的是一台直径2200毫米的大型造球机。由于物料在大型造球机内停留时间长，因而球团更加致密，机械强度更高。由于球团损坏率小，料柱自由空间比（孔隙度）增大，也就是作为鼓风炉生产能力重要指标的透气性得到改善。

同时还应使用于鼓风炉内的球团的控制达到最佳化，这样才有助于球团的输送以及提高球团的寿命。为此，应尽量减少球团转运次数以及缩短输送距离。

3.1.2 鼓风炉结构的最佳化〔5〕

处理特殊的返回料时，存在如下危险，即很有价值的贵金属由于比重大或者在“熔融金属接受槽”（鼓风炉砌耐火内衬下部）内冷却时因为超过溶度积而析出，并被砌体吸收而积存于缝隙和孔隙内。

回收这类暂时不能直接冶炼的金属既费工又费时，而且成本高。

因此，在改进鼓风炉结构方面，曾设想设计一种“倾斜的熔融金属接受槽”来减少炉缸内砖砌体和金属的容积，也就是减少“无

效容积”。此外，还可以缩小金属熔池深度，保持金属具有较高温度以及减少砖砌体体积从而限制金属渗入裂缝。这种新型设计结构首先是被用来进行处理含Zn和Cd的废料的试验。这种设计结构在工艺方面没有遇到什么困难，因此，这种“熔融金属接受槽”也可用在其它（例如以残渣或Pt和Pt族金属含量高的废料作炉料）的特殊操作中。

3.1.3 鼓风炉工艺的最佳化〔2〕

在改进鼓风炉工艺方面进行了大量研究工作，诸如采用富氧鼓风提高贵金属回收速度和收得率，降低从鼓风炉排出的粗冰铜（含约7%贵金属）品位以及其它各种细节问题等。

鼓风炉采用富氧鼓风的目的是：

- 降低焦炭用量，节省能源，
- 提高产量
- 均匀风温
- 避免或减少悬料。

所以在一系列试验中，采用小时鼓风量约为2000标米³，反压为800—1000毫米水柱，并在三个不同阶段采用富氧鼓风。

开始使空气氧含量（大约21%）增加2%，提高到23%，随后提高到24%，最后提高到25%；试验条件每次保持4小时，以便使鼓风炉内（当炉料通过时间约为2小时时）达到平衡状态。

结果（见图1）如下：

- 提高了氧含量 → 产量提高
- 温度稍有提高，温度分布均匀
- 采用+3%富氧，效果最好。

根据所得结果，以富含24%O₂的鼓风为基础进行比较计算，就可以看出费用和产量提高之间存在着明显的关系。

这种关系表明，只有在生产中出现困难，例如由于采用特殊炉料，炉况发生变化时，鼓风机采用富氧鼓风才是经济的。

鼓风机法的主要产品是一起从炉内排出的渣以及生铅和粗冰铜。采用通常的方法时，是把后两者浇铸在锭模内，凝固后，再用机械方法分离，缺点是体力劳动繁重，部分物料难以分离，从而使粗冰铜含有较多的贵金属。

降低这种含约7%贵金属的粗冰铜的品位以及改进粗冰铜和生铅分离的方法是进行专门研究的迫切任务。

至于改进粗冰铜和生铅的分离方法，在生产方面已经将熔析炉投入了生产。在熔析炉内，呈液态的两相，由于比重不同而分离。这样一来，由于粘附冰铜而造成生铅含铜量高的情况，就有所减少，因而缩短了用灰吹法处理生铅的时间。此外，还由于冰铜粘附生铅少，而使冰铜的贵金属含量也有所降低。

为了改善贵金属这种物理状态的分布，还进行了关于加入其它金属来改变贵金属在冰铜中的溶解度的研究。首先用铅或铜以及将两者按不同比例组合起来作贵金属“捕收剂”。在一系列试验中，是将普通的粗冰铜和三种不同组分的捕收剂一起再熔，由于反应速度提高，粗冰铜和捕收剂互相拌和得很均匀。

用作炉料的是：

粗冰铜：	Ag = 7.02%	
	Cu = 45.8%	其余为Fe、S、等。
	Pb = 9.7%	

炉料重量： 500—750克

温 度： 1250℃

保持时间： 60分钟

炉内气氛： 氩气

粗冰铜：捕收剂 = 1 : 1

= 2.5 : 1

= 5 : 1

捕收剂成分： a) 100% Pb

b) 50% Pb + 50% Cu

c) 100% Cu

采用各种类型捕收剂，也就是将粗冰铜和捕收剂按上述不同配比组合进行了研究。让试样在坩埚内凝固，以便防止浇铸时出现无法控制的混合情况。

测得的数据列于表 1，并绘制成图 1。

——采用 a) 类捕收剂所得的结果

用铅作捕收剂的想法是建立在经过鼓风炉处理后，接着用另一座炉子处理不含贵金属的铅，从而可以使铅处于平衡状态的基础之上的。

随着粗冰铜和捕收剂之比值增大，效率则降低。初始粗冰铜内所含的贵金属进入捕收剂的百分数越来越小。当粗冰铜与捕收剂之比为 1 : 1 时，初始粗冰铜所含贵金属进入捕收剂的百分数为 66% 左右，当比值为 2.5 : 1 时，则约为 47%，比值为 5 : 1 时，则该百分数降低到 37% 左右。只有少量的铅或铜（大多数情况小于 5%）从粗冰铜进入捕收剂中。这样就可保证，主要是贵金属被富集在捕收剂

中，而不发生贱金属转移的情况。

——采用b)类捕收剂所得的结果

正如采用a)类捕收剂时一样，采用这种组分捕收剂时，在粗冰铜和捕收剂之比为1:1的条件下，贵金属在粗冰铜中的含量显著减少。这时，粗冰铜中约有77%的贵金属转入了捕收剂。当粗冰铜与捕收剂之比为2.5:1时，无论如何还有约56%的贵金属转入了捕收剂。当比值为5:1时，也还有约42%的贵金属转入了捕收剂。

这些数据显然高于用纯铅作捕收剂所达到的值；也就是说，采用50% Pb和50% Cu组成的合金作捕收剂显然是有利的；而且这种合金成分与其说类似纯铅相，还不如说类似鼓风机内的生铅。

——采用c)类捕收剂所得的结果

采用纯铜作捕收剂，同样可以达到提高贵金属收得率的目的。

至于粗冰铜与捕收剂之比的影响与上述例子相似：比值越小，洗涤效应越好。最大值几乎达到80%（比值为1:1时），当比值为2.5:1时，则降低到大约57%，比值为5:1，则降低到大约44%。

总起来说，虽然粗冰铜与捕收剂之比为5:1时，贵金属在捕收剂中的含量可以达到最大值（超过12%），但是，从量平衡的对比来看，显然，比值为1:1时，洗涤效应最佳，这时剩在粗冰铜中的贵金属含量将降低到约1.5%。

在生产条件下处理粗冰铜时，还要考虑产出的捕收剂的数量，因此，尽管贵金属有所贫化，但是看来，粗冰铜与捕收剂之比为2.5:1时还是比较适宜的。

用50% Pb + 50% Cu的合金或纯铜作捕收剂比用纯铅达到的效率高。

在以后进行的一系列到实验中，用 50% Pb + 50% Cu 组成的捕收剂研究了以下问题：

- a) 贵金属在捕收剂中的饱和度
- b) 半连续性处理方法
- c) 间断性处理方法（与 b 比较）

——a) 项所得结果

将含约 7% 贵金属的冰铜在事先规定的试验条件下，用 Pb/Cu 合金作捕收剂（每次均为 1:1 比值）熔炼 5 次。

贵金属在捕收剂中的含量由第一次占冰铜炉料的 5.1% 升高到第 5 次占冰铜炉料的 17.3%。

贵金属从冰铜转入捕收剂的效率，由第一次的约 80% 降低到了最后一次添加冰铜时的 20% 以下，从而更加接近饱和度。

这就意味着，长时间多次采用捕收剂金属的方法是不经济的。

因此，有必要采用一种（半）连续的只有一小部分捕收剂金属经常和冰铜接触的操作方法。

——b) 项所得的结果

将 1000 克冰铜分成 5 份，每份和 200 克捕收剂（50% Pb 和 50% Cu）（粗冰铜与捕收剂总比值 = 1:1）混合进行熔炼。

含于冰铜中的 70.2 克贵金属，经过 5 次洗涤之后，约有 62.4 克（ $\triangle 90\%$ ）被收集在金属中。

为了进行检验，又在相同的试验条件下，用 1000 克冰铜 + 1 × 1000 克 Pb/Cu 合金进行了比较试验。

——所得的结果记录在 c) 项下：

冰铜带入的贵金属（35.1 克），有 26.7 克（ $\triangle 76\%$ ）被富集在

Pb/Cu 捕收剂中。这个值显然低于用半连续方法得到的值。由于较高的值是分几个阶段达到的，因此，对中间产品进行处理与离析是有好处的。

要把所得的结果变为实际操作数值是相当困难的，因为加料和混合技术都有问题。此外，目前还没有找到最佳的进一步加工捕收剂金属的方法。

3.2 由灰吹炉法革新为转炉法

鼓风炉生铅或其它含贵金属的合金经过氧化法处理之后，由于贱金属对氧的亲合力大，贱金属将和贵金属分离。

这时主要由氧化铜和氧化铅组成的氧化产品（所谓“密陀僧”）具有在液体状态下再吸收氧化物的能力，因而能使全部熔融金属释放出贱金属。经过这种氧化法（即所谓“灰吹法”）处理后，剩下则是应接着进行精炼（例如电解）处理的不能被氧化的纯贵金属。

应当用一种工艺先进而又经济的方法取代这种用灰吹炉进行的存在许多缺点的“灰吹法”。

3.2.1 转炉的结构（见图3）

转炉的出现，不论在结构方面，还是在工艺方面都可以取代在贵金属工业部门普遍采用的传统的灰吹炉法。最主要的是由于采用了转炉，无论是在结构还是在工艺流程方面都有利于降低成本，节省能源，有利于环境保护。其所以如此，一方面，是由于转炉砖砌体寿命长，维修费用少；更主要的是在产品质量不受影响的情况下大大提高产量；另一方面是由于辐射散热减少，以及又利用了用纯氧化贱金属时所放出的反应热；最后是由于排气量减少，操作简便。

第一座试验转炉的内衬采用了耐火与抗渣材料。炉罩用耐火材料打结，并设有装料口和烧嘴孔。转炉与烧嘴装置之间最初是采用刚性连接，后来被内衬耐火材料的水冷式炉罩取代，烧嘴、吹氧管支架以及装料口和废气口都集中设在炉罩上。炉罩密封严密，单独固定，以便于圆柱形转炉进行旋转与倾斜到任何位置，不受采用其它各种工艺措施的影响。转炉轴倾角可以适应任何工序需要，而且还可进行无级调节以适应充填比。转数在 0.5 转/分与 2 转/分之间。后来生产用的转炉的倾转轴设在流嘴上，这样可保证倾出高度不变，而且浇铸出的阳极干净。

3.2.2 转炉工艺概述

用试验设备和以后的生产设备进行第一批初始试验时所采用的炉料为鼓风炉生铅，其成份大致如下：

25% 贵金属

50% 铅

20% 铜

5% 杂质 (Ni、Fe 等)

这种方法一开始是借助烧嘴将炉料熔化。而后用吹氧管往熔体表面吹氧，使贱金属很快氧化。在一段时期可以利用所产生的大量反应热，而不必用烧嘴辅助加热。只有到操作末期，因为所有贱金属都已氧化，只剩下纯贵金属，因而不会产生反应热，才必须对熔体进行加热，以免浇铸时发生熔体凝结。

转炉操作时最重要的是及时排出氧化产物（主要是氧化铅和氧化铜），也就是所谓“密陀僧”。因为密陀僧层太厚会妨碍吹入的氧流与熔体内的贱金属接触，从而大大阻碍或者完全终止氧化过

程。另一方面，在熔体表面还必须保持足够厚度的密陀僧层。以便使后来加入的炉料很好地熔化，即进行“浸渍”熔炼。

此外，转炉工艺最佳化还有助于转炉装入直接来自鼓风机炉的液态生铅、采用含贵金属的废料、有效地排出废气等。如果实现了最后两项，而且将其用于生产用转炉上（每半年处理40吨，转炉和炉罩之间装设环形排气装置），就可以不再象过去那样要经常准备液态生铅，而且操作也简便了。生产时可装入大型生铅锭（重量比以前鼓风机生产的生铅锭大六倍）也是其优点之一。

单独研究在工艺过程最后阶段凝聚于包金银中的残余铜在生铅中的分布情况查明，没有转炉内的搅拌作用，这种生铅在熔体中的散布很慢，因而和铜的反应迟缓。

通过剧烈转动以及往熔体内短期吹氧，可以加强对流，使氧化产物很快析出。

为了消除铅对环境的污染，简化贵金属的继续处理，以后又进行了为结合残存在贵金属熔体中的铜而在工艺过程最后阶段加入生铅代用品的试验研究。

这时采用一种氧化性渣（ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ）可以取得部分效果。（ Cu 由2.1%降低到0.7%）（ Pb 由0.19%降低到0.01%）。有关这方面的研究还没有结束。

3.2.3 灰吹炉与转炉的技术比较

转炉炉料主要由大约65%生铅、15%废料、10%内部返料以及大约10%碎屑组成。

研究初期，除采用了几台灰吹炉之外，还采用了一台容量约为2吨的转炉进行对比。考虑到生产能力，只限于用转炉进行“予灰

吹”，然后将富集了贵金属90%的炉料再从转炉装入灰吹炉，用灰吹炉灰吹到约98%的纯度。

由于改善了大量的操作环节，不断使各项工序（例如装料、吹氧技术、转炉的调节、浇铸方法、炉衬砌筑等）最佳化，成功地使生铅只经过一道加工就达到了所希望的符合进一步处理要求的成份。

比较一下以后随着操作的熟练而得到的转炉的几项技术数据（1978年/79年的情况），就可以说明应用转炉或转炉技术回收含贵金属炉料，其中包括鼓风炉法的中间产品（生铅）中的贵金属所具有的优点：

	灰吹炉	转炉
清炉渣（公斤 / 吨炉料）	24	4
密陀僧中的贵金属（%）	5.5	3
炉料的氧化浮渣（%）	10	3
炉料（公斤 / 操作小时）	150	275
密陀僧（公斤 / 操作小时）	50	170
金属（公斤 / 操作小时）	86	87
炉料中的贵金属※（%）	56	34

※ 虽然转炉炉料的贵金属含量低，约为35%，但每个操作小时生产出的金属量却是一样的，这再次显示了转炉法在技术上的优越性。

对转炉法进行全面考察，最重要的毫无疑问是生铅处理中最终产品的质量。其中起重要作用的是贵金属含量以及有碍随后工序（例如电解）进行的杂质元素（尤其是铅和铜）的含量。