

## 火法富集低品位贵金属废料试验

顾华祥, 陆跃华, 贺小塘

(贵研资源(易门)有限公司 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

**摘 要:** 贵金属废料是一类重要的贵金属二次资源, 火法熔炼是从低品位复杂废料中富集贵金属的有效手段。对尾矿、弃渣采用火法熔炼富集的研究表明, 铑中的贵金属富集倍数达到 5~10 倍, 铂、钯、铑的直收率>90%。

**关键词:** 有色金属冶金; 贵金属; 火法富集

**中图分类号:** TF83 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0094-03

### Pyrometallurgy Enrichment of Precious Metals from Low Grade Waste Slag

GU Huaxiang, LU Yuehua, HE Xiaotang

(Sino-Platinum metals resources (Yimen) Co. Ltd., Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** Waste slag is important secondary resources of precious metals, pyrometallurgy is a effective means of enriching precious metals from low grade complex waste slag. Study of pyrometallurgy enrichment precious metals from tailings, wet abandon slag showed that, the enrichment ratio in smelting slag matte reached 5~10 times, and the recoveries of platinum, palladium, rhodium are higher than 90%.

**Key words:** nonferrous metallurgy; precious metals; pyrometallurgy enrichment

铂族金属资源主要源于 3 个方面<sup>[1]</sup>: ① 原生 Pt 矿产资源; ② Cu、Ni 硫化矿冶炼副产品; ③ 铂族金属二次资源。随着矿产资源的日趋枯竭, 从原矿中获取的难度愈来愈大; 而随着铂族金属的应用越来越面广量大, 其报废和淘汰下来的二次资源也越来越多。随着社会对铂族金属回收的逐渐重视, 铂族金属的回收量逐年增加<sup>[2]</sup>。随着应用水平的提高, 含 Pt、Pd、Rh 废料中的贵金属含量呈逐步下降趋势, 提取难度加大, 这就需要不断研究提高低品位物料中贵金属的提取分离水平<sup>[3]</sup>。

铂族金属废料主要有铂族金属冶炼厂的尾矿、铂族金属废料提取后的废渣、硝酸生产产出的氨氧化塔炉灰、汽车尾气净化废催化剂(以硅铝氧化物为载体), 玻璃、玻璃纤维生产中使用铂族金属坩埚或漏板材料产生的含铂族金属耐火砖、玻璃渣(以硅、铝酸盐为主)等。这些废杂物料来源分散、成分复杂、品位波动大, 部分物料铂族金属品位低于 10 g/t。

低品位贵金属物料提取的难度主要体现在如何将贵金属从很低品位的物料中有效地富集, 直接用湿法冶金方法提取因回收率低而不经济。采用加铜或铁作捕集剂进行火法熔炼富集, 使大量非有价成分造渣分离, 然后从富集了铂族金属的铜或铁中进一步提取铂族金属是一种有效途径。火法熔炼富集原料适应性强、流程短, 金属回收率高<sup>[4-7]</sup>。

本文对来自某冶炼厂的铅捕集熔炼后的弃渣、来自南非的含铂、钯、铑、金的尾矿及汽车废催化剂经湿法提取后的尾渣进行了试验, 取得了较好的效果。

### 1 试验设备及方法

#### 1.1 原料及设备

##### 1.1.1 原料

试验原料所用原料分别来自某冶炼厂的铅捕集

熔炼后的弃渣 (编号 1<sup>#</sup>, 含铅 2%); 来自南非的含铂、钯、铑、金的尾矿(编号 2<sup>#</sup>); 汽车废催化剂经湿法提取后的尾渣(编号 3<sup>#</sup>)。其贵金属含量如表 1 所列。

表 1 原料中的贵金属含量

Tab.1 Content of precious metals in the materials

| No.            | 物料量/t | 贵金属含量/(g/t) |       |       |       |         |
|----------------|-------|-------------|-------|-------|-------|---------|
|                |       | Pt          | Pd    | Rh    | Au    | Ag      |
| 1 <sup>#</sup> | 45    | 7~8         | 30~40 | 3~5   | 3~5   | 150~180 |
| 2 <sup>#</sup> | 18    | 10~12       | 12~14 | 11~14 | 20~24 | —       |
| 3 <sup>#</sup> | 0.55  | 30~50       | 20~40 | 60~80 | —     | —       |

1.1.2 主要设备

颚式破碎机、混料机、制团机、0.5 t 电弧炉、布袋收尘装置。

1.2 实验方法

1.2.1 物料混合

含贵金属物料经破碎研磨到 20 目以下,按质量比为 1:0.7 的比例加入配制好的捕集剂和石灰混合,控制混合料含硫小于 5%,水份小于 15%。

1.2.2 混合压团

利用粘结剂中石灰的固化作用,在常温下,用全自动液压成型机将上述混合物料在压力 5000~8000 kN 下压团成型,在常温下放置 5~10 d,等物料在高压下进行氧化反应,风干部分水分后,使得团块熟化,强度以在 1 m 高处自由落体不粉碎即可。

1.2.3 造钕熔炼

将团块和焦炭分批加入电弧炉中在 1400~1450℃下,在弱氧化气氛中,硫化铜和硫化铁一起共融生成钕,钕将贵金属捕集,作为铜冶炼及其贵金属回收的原料;其它的容易挥发的有价金属铅铋锑进入烟尘富集,作为铅铋锑综合回收的原料;而渣则生成钙硅铁渣系,作水泥原料。

造钕熔炼得到的钕经后续的硫酸溶解进行贵贱分离,贵金属富集滤渣中,采用常规贵金属提取湿法流程制备贵金属。

2 结果及讨论

2.1 实验原理

贵金属和铜、镍、钴、铅等重有色金属及铁有相同的晶格结构和接近的晶格半径,在熔融状态下贵金属可部分取代重有色金属,以类质同象进入重

有色金属硫化物晶格或与重有色金属形成固溶体合金或金属间化合物。因此,重有色金属及其合金、熔钕都是贵金属的有效捕集剂。分析上所用的传统火试金法就是利用这一原理来富集和检测矿石中微量乃至痕量贵金属的。用硫化镍或硫化铜的试金法甚至可捕集矿石中仅含 10<sup>-8</sup>~10<sup>-9</sup> 的超微量铂族金属。熔炼富集的一般规律是:① 还原熔炼时,几乎所有贵金属都不进入炉渣,当熔体钕和渣或金属和渣两相平衡时,贵金属被捕集在钕或金属中;② 熔体为钕、金属、渣三相时,绝大部分贵金属被捕集在金属相中,少量在钕中,经吹炼过程中,贵金属都被捕集在合金中。

2.2 实验数据分析

实验分别处理了 45 t 火法铅捕集熔炼后的弃渣、18 t 南非的尾矿坝堆积物及 2.5 t 汽车废气催化剂经湿法回收后的尾渣。火法造钕熔炼得到的钕中的贵金属含量列于表 2,火法造钕熔炼弃渣中的贵金属含量见表 3,火法造钕熔炼烟尘及硫酸溶后废液的贵金属含量见表 4。

表 2 火法富集后钕中贵金属含量

Tab.2 Content of precious metals in the smelting slag matte

| No.            | 钕重量/t | 贵金属含量/(g/t) |       |       |       |
|----------------|-------|-------------|-------|-------|-------|
|                |       | Pt          | Pd    | Rh    | Au    |
| 1 <sup>#</sup> | 3.36  | 90.9        | 367.6 | 49.1  | 21    |
| 2 <sup>#</sup> | 3.2   | 67.3        | 78.8  | 68.1  | 140.9 |
| 3 <sup>#</sup> | 0.55  | 181.8       | 153.0 | 318.1 | —     |

表 3 弃渣成分分析结果

Tab.3 Content of precious metals in the slag / (g/t)

| No.            | 贵金属含量 |     |      |      |      |
|----------------|-------|-----|------|------|------|
|                | Pt    | Pd  | Rh   | Au   | Ag   |
| 1 <sup>#</sup> | 0.1   | 2.1 | 0.03 | 3.8  | 0.01 |
| 2 <sup>#</sup> | 0.3   | 1.1 | 0.25 | 0.85 | —    |
| 3 <sup>#</sup> | 0.3   | 1.5 | 0.8  | —    | —    |

表 4 烟尘及废液贵金属含量

Tab.4 Content of precious metals in the dust and waste liquid

| No.            | 烟尘回收 | 烟尘贵金属    | 废液贵金属  |
|----------------|------|----------|--------|
|                | 量/kg | 含量/(g/t) | 含量/%   |
| 1 <sup>#</sup> | 700  | 15       | 0.0003 |
| 2 <sup>#</sup> | 340  | 11       | 0.0003 |
| 3 <sup>#</sup> | 52   | 8        | 0.0003 |

对比表 1、2 可见,经造钼熔炼得到的钼贵金属含量提高了 5~10 倍,钼的重量不到原料重量的 15%。由表 3 数据可见,弃渣中 Pt 含量小于 0.3 g/t, Pd 含量小于 2.1 g/t, Rh 含量小于 0.8 g/t, Au 含量小于 3.8 g/t。从表 3 中可以看出, Pd、Au 在渣中的含量明显高于 Pt、Rh,这是因为火法造钼熔炼温度较高, Pd、Au 的熔点较低,挥发损失较大,为此在熔炼过程操作中需要尽可能控制熔炼温度,缩短熔炼时间。表 4 数据显示,烟尘产生量不到原料的 2%,其中贵金属含量小于 15 g/t,贵金属进入烟尘的量非常少。

表 5 为最终提取得到的铂、钯、铑的直收率。表 5 数据显示,铂、钯、铑直收率均在 90%以上,贵金属直收率较高。后续酸溶处理后尾液含量均小于 0.0003% (表 4),可以忽略损失。

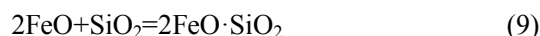
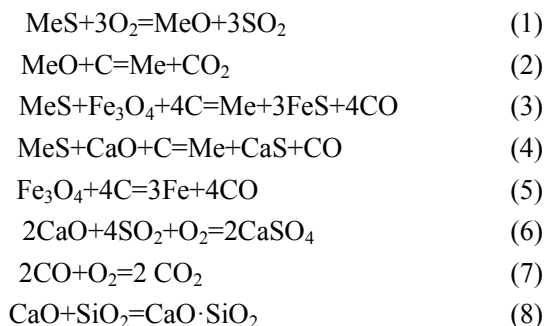
表 5 火法富集直收率

Tab.5 Recoveries of pyrometallurgy

| No.            | Pt 直收率/% | Pd 直收率/% | Rh 直收率/% |
|----------------|----------|----------|----------|
| 1 <sup>#</sup> | 90.49    | 91.49    | 91.65    |
| 2 <sup>#</sup> | 92.03    | 93.39    | 93.13    |
| 3 <sup>#</sup> | 90.90    | 96.17    | 93.31    |

### 2.3 熔炼流程分析

造钼熔炼的关键是熔炼温度要高,选择好合适的渣型和渣成分,使渣和捕集了贵金属的金属相能有效分离。试验根据各批物料成分,加入不超 30% 的 Fe、FeS、CuS<sub>2</sub> 等捕集剂,按生成炉渣量小、熔点低、密度低、粘度小的要求,配入 CaO、CaF<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等溶剂,并加入适量的焦炭粉,本实验采用电弧炉进行熔炼,主要反应如下:



上述反应生成 FeO·SiO<sub>2</sub>、CaO·SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> 为主体的熔渣,铂族金属富集于合金及钼中。

试验过程中需要对物料进行研磨处理,一般要求粒度在 20 目以下,这是为了使部分被氧化铝、氧化硅包裹的铂族金属暴露出来,避免造渣过程中夹带在渣中,提高富集效果。另外需要对物料和捕集剂、造渣剂进行充分混合并制团,避免熔炼过程中因造渣剂与捕集剂的比重差异大而过早分层,降低铂族金属的捕集效果。生产实践表明,贵金属在渣中的损失主要来源于机械夹带,为此生产中要使渣的粘度小、比重小,同时放渣前保持一定时间的保温静置有利于渣钼分离,提高贵金属造钼熔炼直收率。

### 3 结论

采用火法富集技术,能够用于处理含贵金属低于 10 g/t 以下的低品位复杂废料。铂族金属在合金和钼中可以富集 5~10 倍,直收率达到 90%以上。火法富集是为冶炼贵金属二次资源弃渣、尾矿的有效手段。

### 参考文献:

- [1] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [2] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 修订版. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- [3] 杨天足. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [4] 钱东强, 刘时杰. 低品位贵金属物料的富集活化溶解: ZL95106124.0[P]. 1995-05-24.
- [5] 杨茂才, 陆跃华, 张关禄, 等. 金宝山浮选精矿冶炼富集工艺验证及扩大扩大试验报告[R]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2000.
- [6] 汪云华. 云南金宝山铂矿浮选精矿综合利用工艺研究[R]. 昆明: 昆明贵金属研究所, 2007.
- [7] 刘时杰, 杨茂才, 汪云华, 等. 云南金宝山铂钯矿资源综合利用工艺研究[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 1-8.