

火法冶金中贱金属及铕捕集贵金属原理的讨论

陈景

(云南大学化学科学与工程学院, 昆明 650091)

[摘要] 从微观层次讨论火法熔炼过程中贱金属相及铕相捕集贵金属的原理。认为捕集作用的发生是由于熔融的渣相和贱金属相两者的组成结构差异很大。渣相靠共价键和离子键把硅、氧原子和 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} 等离子束缚在一起, 键电子都是定域电子, 贵金属原子在熔渣中不能稳定存在。金属相靠金属键把原子束缚在一起, 原子间的电子可以自由流动。贵金属原子进入金属相可降低体系自由能。铕在高温下具有相当高的导电率 (数值在 $10^3 \sim 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围), 且温度系数呈负值, 属电子导电。熔铕的性质类似金属, 因此, 在造铕熔炼过程中, 贵金属原子进入熔铕而不进入熔渣。

[关键词] 火法冶金; 镍铕; 贱金属; 捕集; 铂族金属

[中图分类号] TF83 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742 (2007) 05-0011-06

1 前言

铜、镍、铅、锌、铋等有色冶金的长期实践表明, 矿石原料中含有的微量或痕量贵金属, 在火法熔炼过程均可被捕集到铕或最终的金属相中。如铜精矿中所含的金、银在造铕熔炼时进入铜铕 (冰铜), 在铜铕吹炼时进入粗铜。铜镍硫化精矿中的铂族金属在造铕熔炼时进入低镍铕 (低冰镍), 氧化吹炼时进入高镍铕 (高冰镍)。如果吹炼按产出少量铜镍合金的条件操作, 则百分之几的铜镍合金可以捕集高冰镍中 90% 以上的铂族金属。如以南非英帕拉公司和加拿大鹰桥公司为例来说, 前者物料中的铂族金属品位在浮选精矿中为 66 g/t , 在低镍铕中为 300 g/t , 而在高镍铕中则达到 $1\,250 \text{ g/t}$; 后者铂族金属品位在镍精矿中为 0.75 g/t , 在缓冷铜镍高铕中为 $20 \sim 50 \text{ g/t}$, 在经磨磁浮分离获得的一次铜镍合金中则达到 $500 \text{ g/t}^{[1]}$ 。

用贱金属捕集贵金属的方法已广泛用于从各种二次资源物料中回收贵金属。如质量分数为 0.1%

~0.3% 铂族金属的汽车尾气净化废催化剂, 用等离子电弧炉在 $1\,600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上进行铁捕集还原熔炼时, 获得的铁捕集料中铂族金属的品位可高达 5% ~ 8%, 比原料中的品位提高约 50 倍, 熔渣中的铂族金属含量可降低到 $< 5 \times 10^{-6}$ 。铁捕集法还可用于从失效化工催化剂和从硝酸生产厂的氧化塔炉灰中回收铂族金属。此外, 人们还经常使用铅捕集法从各种低品位物料中回收金、银及铂族金属。

分析化学家已把贱金属捕集贵金属的技术应用于分析含贵金属样品的预处理方法中。将含微量贵金属的岩石、矿石、冶金中间产品或二次资源物料与石英、硼砂、纯碱等熔剂混合, 在坩埚中加热熔融。生成的硅酸盐、硼酸盐熔渣浮在上面, 捕集了贵金属的贱金属或合金下沉到坩埚底部, 冷却后分离出来称为试金扣。试金扣经火法氧化或湿法处理可使贵金属进一步定量富集, 然后再用各种检测方法测定贵金属量, 此即所谓的火试金。此法允许对试样的取量可多至 100 克以上, 能测定样品中 10^{-6} 至 10^{-12} 量级的贵金属。分析化学家已广泛使用了

[收稿日期] 2006-07-11

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50374060)

[作者简介] 陈景 (1935-), 男, 云南大理市人, 中国工程院院士, 云南大学教授

铅试金法、铋试金法、锡试金法、镍铈试金法、铜铁镍试金法以及铜试金法^[2]。

贱金属或铈为何能从品位极低的物料中几乎定量地捕集贵金属，这是一个在理论上和实际应用上都有重要意义的课题。遗憾的是欲用热力学计算或通过实验进行研究的难度都非常大，以致至今文献中鲜有阐述这种捕集机理的研究报道，仅在近年出版的几本著作中提出了一些推论的“原理”。笔者分析了现有的有关论点，并从微观层次提出了自己的观点。虽然本文仍属定性论述，但希望能对今后的深入研究，起到抛砖引玉的作用。

2 贱金属捕集贵金属的原理

2.1 热力学分析的难点

从热力学的角度，我们可以把贵金属视为杂质元素，研究它们在渣相和贱金属相熔体间的分配热力学，这就涉及到需要知道或测定贵金属在两相中的活度和活度系数^[3]。然而，所讨论的体系贵金属在熔体中的质量浓度都相当低，特别是在熔渣中，文献中也无法找到有关的热力学数据。

表1 贵金属和作为捕集剂的一些贱金属的特征参数*

Table 1 Some physical characteristic parameters of discussed precious metals and base metals

贵金属	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
原子半径 /nm	0.133	0.134	0.137	0.144	0.135	0.135	0.138	0.144
晶型	III	I	I	I	III	I	I	I
晶胞参数 /nm	0.270 (a) 0.428 (c)	0.380	0.389	0.409	0.274 (a) 0.432 (c)	0.384	0.392	0.408
贱金属	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb	Bi
原子半径 /nm	0.126	0.124	0.128	0.138	0.162	0.159	0.175	0.170
晶型	I, II	I	I	III	IV	V	I	V
晶胞参数 /nm	0.359 (I) 0.287 (II)	0.352	0.361	0.267 (a) 0.495 (c)	—	—	0.495	—

* 晶型资料取自文献 [6]: I—面心立方; II—体心立方; III—六方密堆; IV—金刚石结构; V—三方晶系
晶胞参数取自文献 [7]: III型的晶胞参数有 a 轴值及 c 轴值, Fe 的晶胞参数有 I 型 γ -Fe 及 II 型 α -Fe 的数值

从表1看出, Zn, Sn, Sb, Bi 的晶型结构和晶胞参数与 Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag 等贵金属并不相同, 但它们都可以捕集贵金属。从原子半径看, Fe, Ni, Cu 的原子半径明显地小于贵金属, Sn, Sb, Pb, Bi 的原子半径则明显地大于贵金属, 原子半径是否相近也不能作为能否发生捕集的判据。

此外, 文献 [8] 提出了贱金属捕集贵金属是一种高温萃取过程的观点, 并以二硫化碳可以从含

2.2 近年文献中的有关论点

文献 [4] 认为贱金属捕集贵金属的原理是“铂族金属和金、银与铁及重有色金属铜、镍、钴、铅具有相似的晶格结构和相似的晶格半径, 可以在广泛的成分范围形成连续固溶体合金或金属间化合物”, “因此熔融状态的贱金属及其二元或多元合金, …是贵金属的有效而可靠的捕集剂”。文献 [5] 采纳了上述观点, 同时还认为原子半径也起一定作用, 指出“铜是面心立方结构, 原子半径也与铂族金属接近, 与铂、钯、铑皆能形成固溶体, 且可溶解一定量的铋”。文献 [2] 在叙述试金法时, 也指出“铜、铁、镍原子半径与铂族金属原子半径相近, 有利于形成固溶体”(顺便指出的是上述文献中使用的“晶格半径”一词概念不妥, 应更正为“晶胞参数”)。

显然, 文献中的上述观点是以贵金属和贱金属的晶型、晶胞参数、原子半径等物理特性参数相同或相近, 作为贱金属可以捕集贵金属的“原理”。但从表1给出的数据分析可以看出, 这些参数不能作为捕集原理的必充条件。

碘的水溶液中萃取碘为例, 认为铅可以捕获贵金属是因为贵金属易溶解在铅中, 像碘易溶解在二硫化碳中一样。但该文献作者未深入分析发生这种“萃取”的反应推动力。

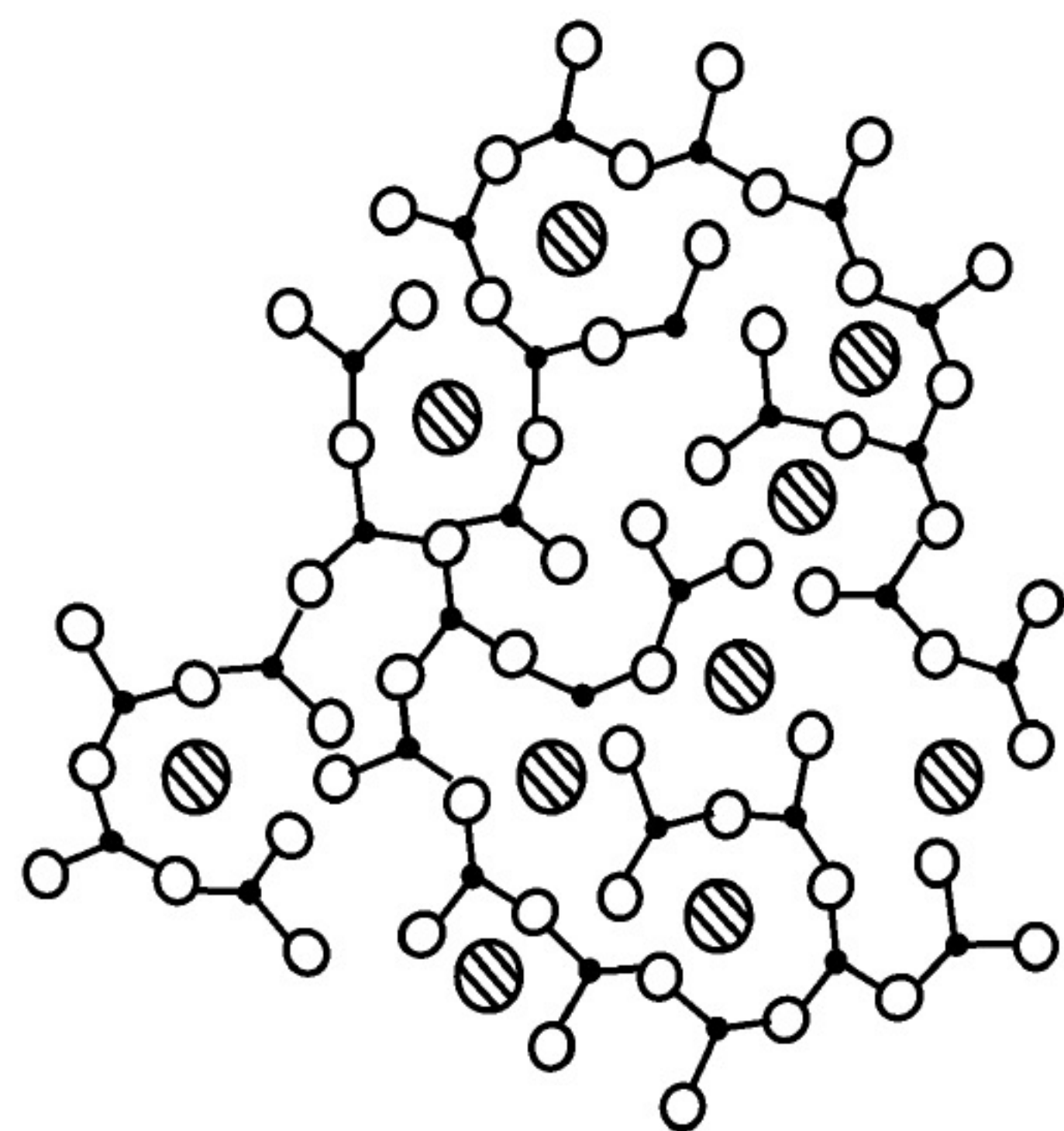
2.3 本文的观点

笔者认为贱金属捕集贵金属的原理在于以下几点:

1) 火法熔炼时, 无论还原熔炼还是氧化吹炼,

反应炉中均将出现渣相和金属相。渣相由脉石矿物成分 SiO_2 , MgO , CaO 以及熔炼中产生的 FeO 所组成, 它们形成熔融的硅酸盐, 是一种熔融的玻璃体, 其结构示意图于图 1^[9]。

硅酸盐骨架中有链型的组成基元 $[\text{SiO}_3]_n$ 和分立型的组成基元 $[\text{SiO}_4]$, 硅酸盐骨架携带的负电荷由 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} 等正离子中和平衡。硅酸盐熔渣中有三种化学键, 即属于共价键的硅桥氧键 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)、硅端氧键 ($\text{Si}-\text{O}$) 以及端氧与金属离子间的离子键 ($\text{O}-\text{M}$)。共价键和离子键的电子都是定域电子。熔渣靠离子导电具有很低的导电性, 如 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 的熔体, 在 1400°C 时, 电导率仅为 $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其中离子导电占 90%。



● Si ○ O ⊘ $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$

图 1 熔融硅酸盐结构示意图

Fig. 1 Structure of melted silicate

金属相中的原子靠金属键束缚在一起。熔融态与晶体相比时, 前者金属原子的取向和位置两种长程有序均已消失, 原子的位置具有无序性和非定域性^[10]。熔融金属快速急冷可获得玻璃态金属, 就是将原子冻结在无序结构中。无论按价键理论或能带理论的观点, 熔融金属中原子的价电子可以自由流动, 其所具有的导电性是电子导电。

上述情况表明, 渣相和金属相的化学键合方式差别很大, 其粘度、密度和表面张力也各不相同。两相之间像液液萃取体系中的油和水一样, 存在互不相溶的界面。贵金属原子或原子簇不可能分散在渣相中, 因为它们的价电子或原子簇表面的悬挂键不可能与周围的定域电子发生键合。但贵金属原子却可以分散在具有无序堆积结构的熔融贱金属相中, 因为它们的键电子可以和周围贱金属原子的键电子发生键合, 可以使体系的自由能降低, 这就是

贱金属捕集贵金属的热力学原因。

2) 贵金属是一些电负性高、标准电极电位为正值金属。因此, 在还原熔炼过程中, 贵金属化合物将先于贱金属化合物被还原; 在氧化吹炼过程中, 贵金属将后于贱金属被氧化^[11,12]。实际上, 在各种矿石原料中, 贵金属多半以自然金属或合金状态存在, 即使有一部分以硫化物、碲化物或砷化物存在, 它们也都不太稳定, 在高温下将分解为金属。当贱金属矿物被还原而出现金属相时, 微量贵金属矿物已早先一步转化为原子态或原子团簇, 从而进入贱金属相。而在氧化吹炼过程中, 它们将稳定地保留在金属相或钨相中, 除非全部贱金属都被氧化为氧化物。

3) 从物相分析知, 在浮选精矿中贵金属矿物基本上都是与贱金属硫化物连生在一起。因此, 贱金属捕集贵金属实际上将在微颗粒的贱金属硫化物被还原时即已发生, 而不是渣相与金属相界面形成后才发生, 这一点它又与液液萃取有一定差异。

3 钨捕集贵金属的原理

钨是两种以上贱金属硫化物的共熔体。铁、钴、镍、铜硫化物都具有很高的熔点和分解温度, 能形成共熔体。见下表。

表 2 几种贱金属硫化物的熔点与分解温度

Table 2 The melting points and decomposition temperature of some base metal sulfides

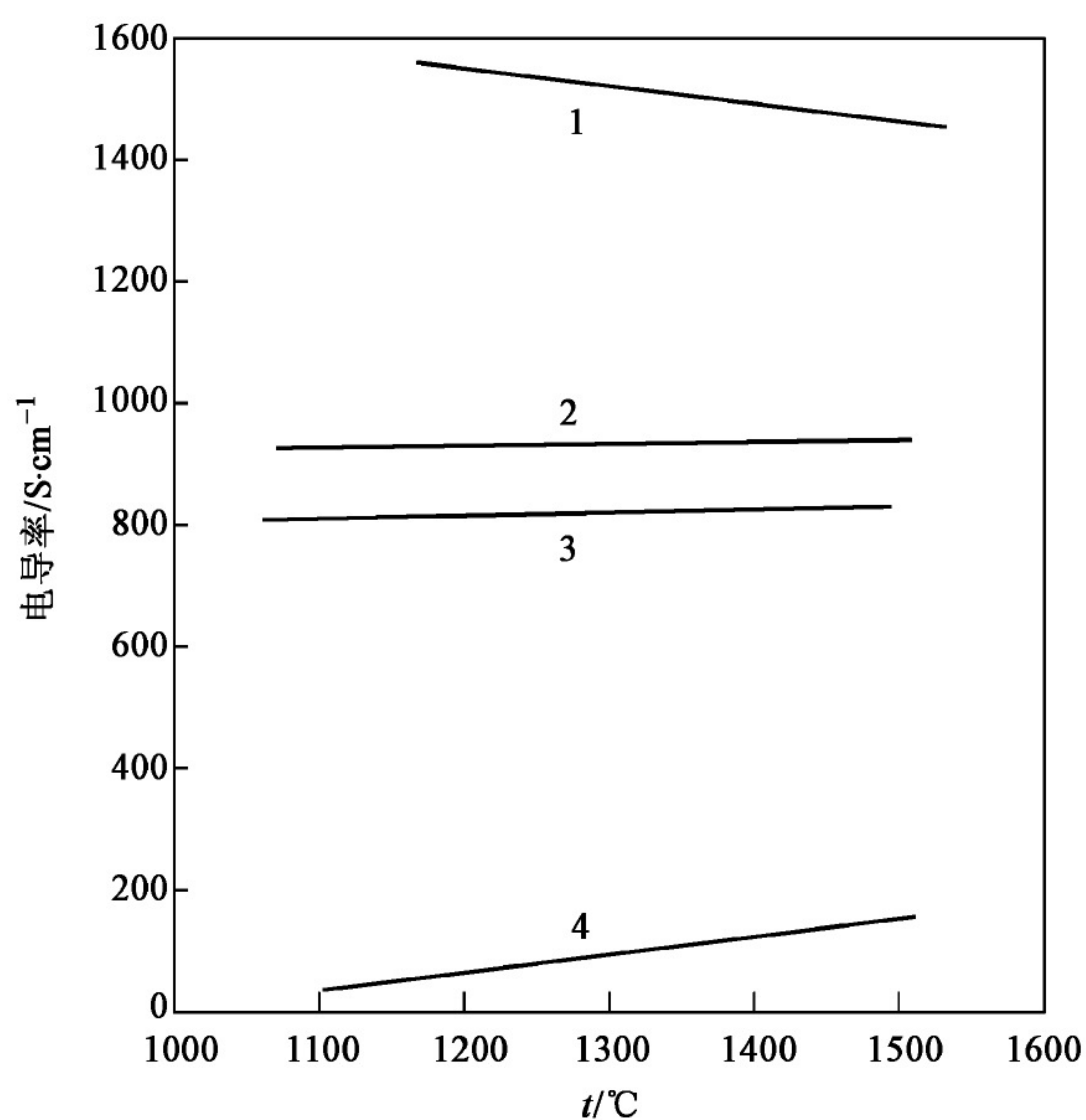
硫化物	FeS	CoS	NiS	Ni_2S_3	Cu_2S
熔点/ $^\circ\text{C}$	1 190	1 180	976	790	1 130
分解温度/ $^\circ\text{C}$	—	—	2 047	2 979	—

铜冶炼中的铜钨是 FeS 与 Cu_2S 的共熔体。镍冶炼中的低镍钨和高镍钨, 则都是 $\text{FeS}-\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{Cu}_2\text{S}$ 系的共熔体。其中低镍钨的平均组成范围 (质量%) 为: Ni 13~16, Cu 6~8, Fe 47~49, S 23~28; 高镍钨 (质量%) 为: Ni 49~54, Cu 22~24, Fe 2~3, S 22~23。可以看出两者硫的质量分数相近, 但高钨中的镍和铜含量比低镍钨提高了 3~4 倍, 铁含量则降低至原来的 1/20。

钨能捕集贵金属的原理在文献中仍然被认为是重有色金属硫化物具有与贵金属相似的晶格结构和相近的晶胞参数^[4]。实际上, FeS 为六方晶系, 晶胞参数 0.343 nm ; Ni_3S_2 为三方晶系, 晶胞参数 0.408 nm ; Cu_2S 为立方晶系, 晶胞参数 0.556 nm 。

三者晶系不相同,晶胞参数也相差很大,按照文献中的观点恰恰是不能形成固溶体。因此,从晶型和晶胞参数相近来解释硫捕集贵金属的原理是不合理的。

笔者认为硫捕集贵金属的原理主要在于熔硫具有类金属的性质。对于硫的化学组成、物相组成、相平衡图以及高温下的密度、电导率及表面张力等,冶金学家已做过大量的研究。已知在冶炼过程中熔硫和熔渣形成两相,但对熔硫结构的电子键合方式了解则很不清楚。从熔硫的电导率来看,Cu-Fe-S熔硫的电导率与温度的关系如图2所示^[3],工厂低镍硫及Ni₃S₂的电导率与温度的关系如图3所示。



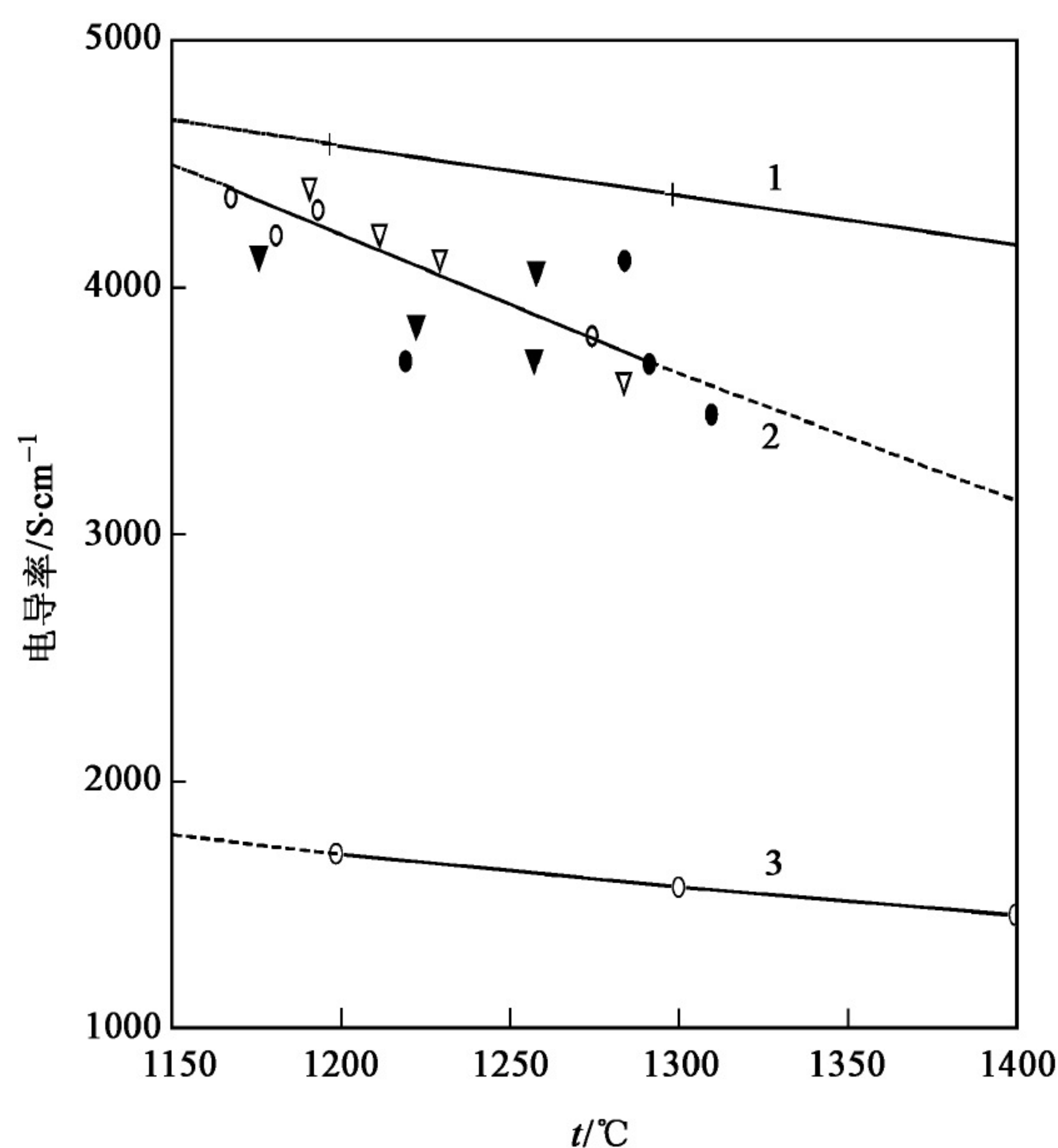
1—FeS; 2—75%FeS~25%Cu₂S; 3—65%FeS~35%Cu₂S; 4—Cu₂S

图2 Cu-Fe-S熔硫电导率与温度的关系

Fig. 2 Relationship on electrical conductivity of Cu-Fe-S matte versus smelting temperature

从图2看出,在1300°C下,FeS的电导率可达1500 S·cm⁻¹左右,并且有较小的负温度系数,已类似于金属。从图3看出,在1200~1500°C之间,Ni₃S₂的电导率达(4.9~4.6)×10³ S·cm⁻¹。工厂低镍硫在1190~1320°C之间,电导率可达到(4.4~3.75)×10³ S·cm⁻¹。两者温度系数为明显的负值,比FeS更类似金属。对于工厂高镍硫,在1200~1400°C电导率可高达9×10³ S·cm⁻¹^[9]。

熔硫的电导属电子导电而不是离子导电,这一点还可从与碱金属氯化物(LiCl, NaCl, KCl)熔盐



工厂低镍硫组成(质量%): Cu 6.70;

Fe 51.99; Ni 11.24; S 27.89

1—Ni₃S₂; 2—工厂低镍硫; 3—FeS

图3 工厂低镍硫电导率与温度的关系

Fig. 3 Electrical conductivity of low Ni-matte and Ni₃S₂ versus smelting temperature

的离子导电比较看出。氯化物熔盐在约700°C时电导率仅为4~7 S·cm⁻¹,并可用能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式计算。如将熔硫中的硫视为负离子,同样用能斯特-爱因斯坦公式计算时,Cu₂S电导率的计算值仅为测量值的1%,FeS的计算值仅为测量值的0.1%^[9]。这也是人们认为Cu, Fe, Ni硫化物的导电性属电子导电的主要原因。

熔硫为什么产生电子导电?熔硫中的硫原子是否会具有类似金属原子的性质?文献中找不到答案,有待深入研究。但对晶格结构的研究表明,在NiS晶体中,两个镍原子间的距离约为0.260~0.268 nm,与面心立方型金属镍的晶胞参数0.252 nm相近,与六方密堆型金属镍晶胞参数的α轴值0.265 nm相同。因而人们认为必然存在一定数量的金属键,使这个化合物具有合金或半金属的特征。另一方面,已知NiS与NiAs有相同晶型。当NiAs的晶胞原点放在Ni原子上时,在c轴出现Ni原子连接成线的金属键,如图4所示^[7],也可推知NiS中存在金属键。对于Ni₃S₂,金属原子与硫原子的比值高于NiS,其中的金属键特性必然更为突出。以上所述可以推测解释图3中Ni₃S₂电导率很高的原因。

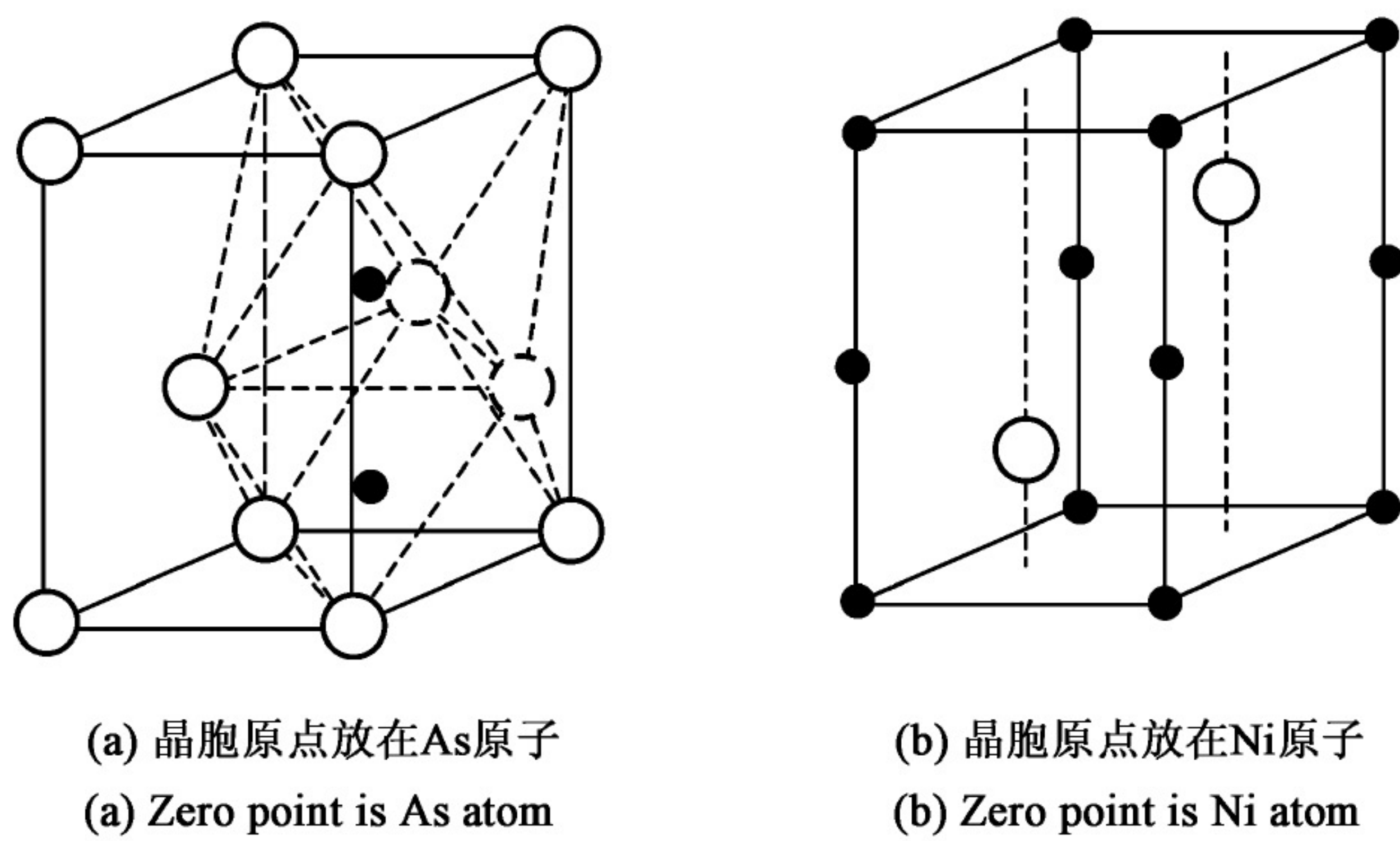


图4 NiAs 的结构

Fig. 4 Structure of NiAs

根据熔钨具有类金属的性质, 用本文观点即可以解释钨捕集贵金属的原理。并可推断出金属比类金属具有更强的捕集能力。这就可以解释高镍钨被氧化到出现铜镍合金相时, 百分之几(质量%)的铜镍合金可以捕集高镍钨中90%以上的铂族金属的原因。文献[13]用合成样研究了金、银在铅及钨中的分配规律, 也证实了金属铅捕集金、银的能力比钨强。

4 结语

1) 目前文献中用晶体结构类型、晶胞参数及金属原子半径是否相同或相近作判据, 不能合理地解释贱金属及钨捕集贵金属的原因。

2) 本文认为贱金属捕集贵金属的原因是熔融的贱金属相及渣相结构差异很大。前者的原子靠金属键结合, 后者的各种原子靠共价键和离子键结合。贵金属原子进入金属相时, 其价电子可以与贱金属原子发生键合作用, 从而降低体系的自由能。

3) 钨可以捕集贵金属是因熔钨具有类金属的性质。镍钨在1 200 °C的熔炼温度下, 电导率可高达 $4 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而且电导率随温度的升高而明

显降低, 属电子导电。贵金属原子进入熔钨中同样可以降低体系的自由能。

4) 由于贵金属的电负性及标准电极电位高, 贵金属化合物在还原熔炼中将先于贱金属化合物被还原; 在氧化性熔炼中将后于贱金属被氧化。因此, 在硫化矿的冶炼过程中, 贵金属原子先进入钨相, 后进入粗金属, 最后进入阳极泥。

5) 根据本文的观点, 熔渣的粘度愈小, 流动性愈高, 愈有利于贱金属相或钨相捕集贵金属。

参考文献

- [1] 卢宜源, 宾万达. 贵金属冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004. 284~289
- [2] 化学分离富集方法及应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2001. 603~620
- [3] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 120~127, 56
- [4] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 167
- [5] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼(修订版)[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003. 293
- [6] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2005. 310
- [7] 麦松威, 周公度, 等. 高等无机结构化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001. 314
- [8] 黄初登. 金矿床成因勘探与贵金属回收[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 422
- [9] 何焕华, 蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 93~105, 51~63
- [10] 冯端, 师昌绪, 等. 材料科学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 71~77
- [11] 陈景. 从原子结构探讨贵金属在提取冶金过程中的行为[J]. 中国工程科学, 1999, 1(2): 34~40
- [12] 陈景. 原子态与金属态贵金属化学稳定性的差异[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 289~293
- [13] 李运刚. 金银在铅和钨中的分布规律[J]. 贵金属, 2000, 21(4): 37

Discussion on the Micro-mechanism of Precious Metals Trapped in Pyro-metallurgical Processes by Base Metals and Matte Phase

Chen Jing

(School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091, China)

[Abstract] The micro-mechanism of precious metals trapped in pyro-metallurgical processes by base metals or

their mattes were discussed in present paper. It was forwarded that the reasons for trace amount of precious metals trapped into base metals or mattes were that the melted slag phases possessing very different structure and properties from that the melted base metal or matte phases. For the slag phase, its formation is thought depending on the covalent bonds and the ionic bonds between Si, O atoms and Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ions to tie up between each other. Because the bonding electrons in the slag phases are all thought as the localized electrons, the precious metal atoms are not stable among them. However, for the metal phase, its formation is thought depending on the metal bonds to bind up together the metal atoms. And because the electrons in the metal phases can move freely among the atoms, the precious metal atoms entering into the metal phase can cause the system free energy decreased. For the melted mattes phase, because it has high conductivities (between $10^3 \sim 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) at the higher temperature, and its temperature coefficients present the negative values, its conductance belongs to the electron conductance. The properties of the matte are in fact similar with that of metal at their melted state, therefore precious metal atoms will enter into the matte phase, but not the slag phase in matte-smelting process.

[**Key words**] pyro-metallurgy; matte smelting; trapping; precious metals

(cont. from p. 10)

Planning and Design on Windproof and Desert Controls of Railway Engineering

Jiang Fuqiang^{1,2}, Wang Xilai¹

(1. Northwest Research Institute Co. Ltd of CREC, Lanzhou 730000, China;

2. Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

[**Abstract**] The problem of wind-breaking of railroad and the desert-control in the northwest of China has existed for a long time and the situation is more and more austere. The paper, combining general and specific policies for the development of the western, elaborated new guiding idea about the plan designs of railway wind-breaking and the desert-control under the new situation. In view of the harmonious development between man and nature, it brought forward many advices for the plan designs of wind-breaking and desert-control, and proposed the solutions for calculating the width of sand-fixing and fireproof belt and the embedding depth of the sand barrier pile in the plan design.

[**Key words**] railroad; wind-breaking and desert-control; plan designs