

铂族金属火法冶炼技术研究进展

裴忠冶, 王政华, 冯亚平, 梁新星, 王大文, 李相良, 于梓丰, 段帅康, 王振银
(北方矿业有限责任公司, 北京 100053)

[摘要] 全球铂族金属资源高度集中,我国铂族金属资源匮乏,随着我国对海外铂族金属矿产的开发,实现对铂族金属资源的高效回收利用有着重要意义。本文对目前铂族金属的火法冶炼机理、工艺进行了综述,以期今后铂族金属火法冶炼技术相关研究提供借鉴和参考。同时指出,对于浮选后的铂族金属精矿,电炉+转炉工艺仍然是主要的火法冶炼方法,工艺流程包括干燥、电炉熔炼制备低镍钨(低冰镍)、转炉吹炼制备高镍钨(高冰镍)等。未来铂族金属火法熔炼技术的研究可重点关注铂族金属矿物的强化熔炼、熔池熔炼等高效熔炼方法,低镍钨吹炼可重点关注连续吹炼(底吹、多枪顶吹)替代 PS 转炉吹炼的可行性。

[关键词] 铂族金属;浮选精矿;火法冶炼;钨;地球化学;强化熔炼;连续吹炼

[中图分类号] TF83 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)06-0016-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.06.002

0 引言

铂族金属(Platinum Group Metals, PGMs)指化学元素周期表中第Ⅷ族,第5、第6周期的钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)和铂(Pt)共计6种元素^[1],与金(Au)、银(Ag)合称“贵金属”。早在20世纪60年代铂族金属即被称为“现代工业维他命”^[2-3]。20世纪80年代,国外将其地位提升到“首要的高技术金属”(First and foremost high-technology metal)^[4]。铂族金属具有催化活性好、熔点高、化学惰性强、耐腐蚀性和延展性好、强度高、优良特性,被广泛应用于汽车、化工、石油、电气电子、原子能、环保、首饰及燃料电池等领域^[5-6]。

铂族金属矿产是重要的战略资源,在经济和科技上均具有无法比拟的双重特性,先后被欧盟、美国等发达国家列入关键矿产目录^[7-9]。全球对铂族金属的需求在2019年达到峰值,约695 t^[10];2020年,全球经济持续低迷,铂族金属需求量低位徘徊;随着

全球经济复苏,对铂族金属的需求将持续回升,预测2024年全球铂族金属需求量将基本恢复到2019年的水平。2024年后,在新能源汽车、5G信息技术、高端装备制造、节能环保等产业带动下,以铂为代表的铂族金属未来需求将进一步升高^[9]。我国铂族金属资源匮乏,对外依存度高达98%以上,存在巨大的供应风险^[8],随着我国对海外铂族金属矿产的开发,合理开发利用铂族金属矿产资源并回收含铂族金属二次资源,对实现铂族金属资源的供需平衡具有重要意义。

6种铂族金属中,铂、钯元素在地壳中含量相对较多且应用更广泛,称为“主铂族金属”,另4种元素合计含量仅为铂钯的5%~10%,称为“副铂族金属”^[2],因此,有学者常以铂钯矿指代铂族金属矿。浮选法目前是处理铂族金属原矿(铂钯矿)最重要、应用最广泛的方法^[11],本文阐述的火法冶炼处理原料主要是铂族金属原矿(铂钯矿)的浮选精矿,铂族金属二次资源回收的相关研究将另文阐述。铂族金属火法冶炼工艺的确定与浮选精矿的成分、性质密切相关,例如,当浮选精矿中MgO含量较高时可考虑用电炉法生产低镍钨加以回收,当浮选精矿中MgO含量低时则可使用强化熔炼方法进行回收,如闪速、顶吹等,此外,硫含量、熔炼温度、时间、渣型等也影响铂族金属的回收和冶炼工艺选择。本文通过

[收稿日期] 2023-08-16 [修订日期] 2023-10-02

[录用日期] 2023-10-07 [出版日期] 2023-12-28

[第一作者] 裴忠冶(1980—),男,辽宁鞍山人,博士,正高级工程师,主要从事火法冶金工艺技术研究。

[引用格式] 裴忠冶,王政华,冯亚平,等. 铂族金属火法冶炼技术研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(6): 16-25.

综述铂族金属矿的火法冶炼工艺现状,分析火法富集机理并提出不同见解,最后对未来铂族金属火法冶炼技术发展方向进行展望,以期为铂族金属矿产资源的相关冶炼技术研究提供借鉴和参考。

1 铂族金属资源现状

我国铂族金属资源匮乏,对外依存度极高。国内铂族金属资源分布相对集中,95%以上的资源分布在甘肃、云南、四川、新疆、黑龙江、青海和河北7省及自治区,其中,甘肃省铂族金属资源储量约占全国的50%^[9]。

世界范围内铂族金属资源分布极不均衡,根据美国矿产品概要(Mineral Commodity Summaries)的统计数据,2023 年世界铂族金属资源量不低于 $10\times 10^4\text{ t}$ ^[12],布什维尔德杂岩体(南非)仍然是世界上铂族金属储量最大的矿体^[13-14]。从国别储量来看,南非储量为63 000 t,津巴布韦为7 900 t,俄罗斯为5 500 t,美国为900 t,加拿大为310 t^[2]。从2022 年铂、钯金属产量来看,南非(55%)、俄罗斯(27%)、津巴布韦(6.75%)、加拿大(5.25%)和美国(3.58%)仍然是主要的铂钯金属生产国。世界铂钯产量及铂族金属储量如表1所示^[12]。

表 1 世界铂钯产量及铂族金属储量

Table 1 Yield and reserve of PGMs in the world t

国家	Pt 产量		Pd 产量		铂族金属 储量
	2021 年	2022 年	2021 年	2022 年	
美国	4.02	3.3	13.7	11	900
加拿大	6	6	15	15	310
俄罗斯	21	20	86	88	5 500
南非	142	140	84.3	80	63 000
津巴布韦	14.7	15	12.4	12	7 900
其他	4.27	4.2	2.54	2.5	—
合计	192	190	214	210	约 80 000

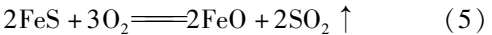
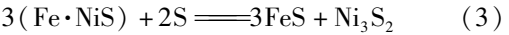
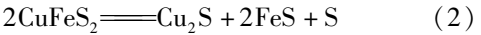
目前世界上开采的铂族金属矿分为砂铂矿和共生矿两大类^[15]。砂铂矿由长期风化侵蚀作用得来^[16],与砂金矿类似,只需简单重选即可提取出密度较大(约 20 g/cm^3)的以粗铂矿和钨铌矿为主要成分的铂族金属精矿,现今砂铂矿提供的产量仅占世界总产量的2%~3%。共生矿分为2种:一种是原生铂矿,由于铂族金属品位高,而铜、镍品位低,主

要以回收铂族金属元素(价值占80%以上)为主,如南非布什维尔德^[14]、津巴布韦大岩墙、美国斯蒂尔瓦特等;另一种是伴生铂矿(伴生铂族金属的硫化铜镍矿),该类型矿主要以回收铜镍为主,铂族金属作为伴生金属综合回收(价值一般占15%以下),如俄罗斯诺里尔斯克^[10]、加拿大萨德伯里和我国的金川等。

2 铂族金属火法冶炼机理

2.1 造钼熔炼机理

世界上全部铂矿、含或不含铂族金属的硫化镍铜共生矿的浮选精矿,都几乎毫无例外地首选火法熔炼——造钼熔炼技术富集,熔炼产出含铂族金属的镍铜铁硫化物“合金”,冶金上称为“低镍钼”或“低冰镍”^[17]。造钼熔炼技术被广泛应用在硫化矿物的火法冶炼中^[17-20],其原理是精矿配入一定比例的熔剂后在 $1\,300\sim 1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉内发生物理变化和化学反应,不同性质的组分重新组合,铁、硅、铝、钙、镁的氧化物形成惰性硅酸盐炉渣废弃,镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等发生分解,部分硫化铁和硫发生氧化^[2]。发生的化学反应见式(1)~(5)。



上式的生成物组成“ $\text{FeS}+\text{Ni}_3\text{S}_2+\text{Cu}_2\text{S}$ ”低镍钼对包括铂族金属在内的全部贵金属元素进行有效富集。这种造钼熔炼的方法同时也被用在废催化剂和城市矿产资源回收领域,以实现贵金属的高效捕集回收^[21-28]。值得注意的是,在分析化学领域,镍钼试金法已被广泛用作检测岩石、矿石、冶金中间产品或二次资源物料中贵金属元素含量的预处理方法,其本质也是造钼熔炼捕集技术/贱金属捕集贵金属技术,如铅试金法、铋试金法、铜铁镍试金法等^[29-32]。

2.2 铂族金属火法富集机理

刘时杰^[15]认为,铂族金属和金、银与铁及重有色金属铜、镍、铅、钴具有相似的晶格结构和相近的晶格半径(表2),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。重有色金属硫化物具有相似的晶格结构和相似的晶格半径,可在广泛的

成分范围形成连续固溶体合金“铈”。因此,熔融状态的贱金属及其二元或多元合金,熔融状态的贱金属硫化物,对贵金属都是有效的捕集剂。陈景^[33]认为,捕集作用的发生是因为熔融的渣相和贱金属相/铈相两者的组成结构差异很大,而熔铈具有类金属的性质,贵金属原子进入熔铈中可以降低体系的自由能。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,贵金属原子先进入铈相,后进入粗金属,最后进入阳极泥。郭学益等^[34]分析了上述观点并提出了两种观点各自的不足之处,但也认为熔炼体系内化学反应应朝着总吉布斯自由能降低的方向进行,即贵金属在熔铈中富集有利于降低体系总吉布斯自由能。

表2 贵金属和作为捕集剂的一些贱金属的特征参数^[35-38]

Table 2 Some physical characteristic parameters of precious metals and base metals

贵金属	Ru	Rh	Pd	Ag	Os	Ir	Pt	Au
晶型	Ⅲ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅰ
原子半径/pm	132.5	134.5	137.6	144.5	133.8	135.7	138.8	144.2
晶胞参数/pm	270.4(a)	380.3	389.0	408.6	273.5(a)	383.9	392.3	407.8
	428.2(c)				431.9(c)			
熔点/℃	2334	1963(4)	1555	961.8	3045(33)	2447(6)	1769(8)	1064.2
贱金属	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn	Sb	Pb	Bi
晶型	Ⅰ、Ⅱ	Ⅰ	Ⅰ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅰ	Ⅴ
原子半径/pm	124.1	124.6	127.8	133.3	140.5	143.9	175.0	182.0
晶胞参数/pm	359.1(Ⅰ)	352.4	361.5	266.5(a)	—	—	495.1	—
	286.7(Ⅱ)			494.7(c)				
熔点/℃	1535(8)	1453(5)	1084.6	419.5	231.9	630.7(6)	327	271.5(4)

注:晶型和原子半径引自文献[35],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;晶胞参数引自文献[36],Ⅲ型的晶胞参数有a轴和c轴值,Fe的晶胞参数有Ⅰ型γ-Fe及Ⅱ型α-Fe值;熔点数据引自文献[37]和[38],括号外为文献[37]数据,括号内为文献[38]数据,仅列出最后1位/2位不同。

笔者认为,由于铂族金属的电负性、标准电极电位高,表现出更强的化学惰性(易被还原不易被氧化),其化合物在还原熔炼中先于贱金属化合物被还原。这些还原出的铂族元素(均为高熔点元素)质点在短程有序、长程无序的液态金属或表现出类金属性质的熔铈中形成大小不等的团簇,随后在吹炼(氧化性气氛)过程中后于贱金属被氧化,并优先进入金属/合金相^[39-40]。在凝固过程中,这些铂族元素(均为高熔点元素)质点构成的团簇促进了非均匀形核的发生,即增加了非均匀形核的形核率,这可以合理解释文献中提到的“铜镍合金相吸收了高镍铈中几乎全部金和铂族金属”的现象^[17,41-42]。

2.3 地球化学对铂族金属火法富集机理的启示

值得注意的是,近年来有的学者试图从地球化学的角度来解释提取冶金的特征和原理,指出地球化学成矿作用的岩浆作用、热液作用、风化作用与冶金学中的火法熔炼、湿法浸出、氧化分解,从反应原

理到反应条件上都高度契合,这为冶金工作者提供了不同视角,开学科交叉互学互鉴之风^[43-44]。这种理论引用了现代地球化学之父 Goldschmidt 的学说,即根据地球化学亲和性将元素划分为5大类:亲石元素(亲氧元素)、亲铁元素(亲金属元素)、亲铜元素(亲硫元素)、亲气元素和亲生物元素,其中前四类元素在元素周期表中位置如图1所示^[45]。

Railsback^[46]提出,同一种元素由于价态不同其亲和性也存在差异,并据此更新了周期表,使其更具实用性。虽然 Goldschmidt 的分类表未包含元素的多价态,但其对元素的总结分类仍非常有意义,尤其对火法冶金工作者。将周期表中元素归结为4类:①亲石元素对应冶金炉渣,如高炉渣、电炉渣、转炉渣等,这些炉渣包括FeO、MgO、CaO、Al₂O₃、SiO₂中的2种以上;②亲铜/硫元素对应冶金过程中的“铈”,通常是铜铈或镍/钴铈,如Cu₂S、Ni₃S₂、CoS、FeS;③亲铁元素对应金属或合金;④亲气元素对应

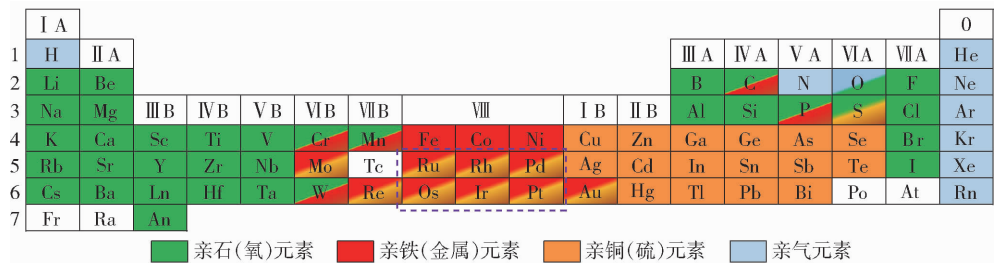


图1 元素周期表与地球化学亲和性分类

Fig.1 Periodic table of elements showing the classification of geochemical affinity

冶金过程中的气相,如 H、C、N、O 及易以 CO、CO₂、H₂O、SO₂、N₂、Ar 等形式进入气相的气体。文献[44]根据上述地球化学亲和性解释了我国甘肃金川岩浆成矿过程和火法冶金过程中富集行为的相似性。对于全球范围内岩浆分异形成的铂族金属矿床,其成矿过程中,不同温压条件下的地球化学演化过程与火法冶金过程的原理,特别是元素富集行为均有可比性。这对冶金工作者来说是一个启示,对系统解释钨/金属对贵金属捕集作用机理有益。因此,未来对铂族金属矿的矿床地球化学和铂族金属火法冶金开展跨学科综合研究对于理解矿床成因和火法冶金机理可能有一定的指导作用。

2.4 铂族金属火法冶炼试验研究

Avarmaa 等^[47-48]研究表明,在温度 1 250 ~ 1 350 ℃、SO₂分压 0.1 atm(标准大气压)条件下,铜钨品位分别为 55%、65%、75% 时,除 Ag 在金(金属/钨)渣之间的分配系数略低外(100 ~ 200),其他贵金属元素的分配系数均可达数千量级,具体为 Au-1500、Pd-3000、Pb-6000、Ru 可达 10 000 以上。Yamaguchi^[49]在温度 1 300 ℃、SO₂分压 0.1 atm 条件下,测定了 Pt、Pd 元素在铜钨和铁硅渣系两相中分配比例约为 1 000。Hidayat 等^[50]研究了 Cu-Fe-O-Si 体系在 1 250 ~ 1 300 ℃ 温度区间达到平衡时,Ag、Bi 和 Sb 元素在铜液和液态铁橄榄石渣中的分配比例分别可达 832、693 和 1 106。陈景^[51]对 Ni + Cu(20% ~ 24%) - Fe 50% - S 25% 的低冰镍(低镍钨)捕集铂族金属研究表明,低冰镍对 Pt、Pd、Ir、Rh 的提取率可达 99.0% 以上。Amdur 等^[52]在实验室条件下对质量比为磁黄铁矿:黄铜矿:镍黄铁矿:磁铁矿:硅酸盐 = 42.8:20.0:11.3:16.0:9.9 的体系进行了研究,结果表明,钨能够有效富集 Pt 元素,且 Pt 以长度 20 ~ 500 μm、厚度 10 μm 的针状金属间化

合物形式存在。随后,Amdur 等^[53]又在渣型质量比为 CaO: SiO₂: Al₂O₃ = 40: 40: 20 条件下进行了试验,证明合适的渣型可有效降低渣中贵金属的含量。在随后的转炉吹炼中转入熔渣相的铂族金属为 Pt < 0.5%、Pd < 0.5%、Rh < 1.0%、Ir < 1.0%,产物高冰镍(高镍钨)含有约 10% 的铜镍合金相,约 95% 的铂族金属被捕集到具有磁性的铜镍合金相中。

贵金属在镍铜钨转炉吹炼过程中的富集行为如图 2 所示。由图 2 可见,低冰镍(低镍铜钨)转炉吹炼过程中同时存在 3 个熔体相,即渣相(主要是 FeO-SiO₂-CaO)、高镍铜钨相(Ni₃S₂和 Cu₂S)和金属/合金相(Ni-Cu),而 PGMs 及 Au 等亲铁元素很容易在金属/合金相中富集^[54]。在未产生 Ni-Cu 合金之前的造钨熔炼中,如电炉熔炼含 PGMs 的硫化铜镍精矿,PGMs 及 Au、Ag 会进入钨相。在随后的吹氧造渣除铁过程中,Ni-Cu 合金相出现,Au、Ag 及 PGMs 又从钨相进入金属/合金相,这使得贵金属(PGMs、Au 和 Ag)在金属/合金相中的富集量是钨相中富集量的数十倍^[2]。这一现象很好地验证了文献[43-44]中所论述的火法冶金过程中地球化学元素的亲和性,表明 PGMs 和 Au 的亲性和顺序为

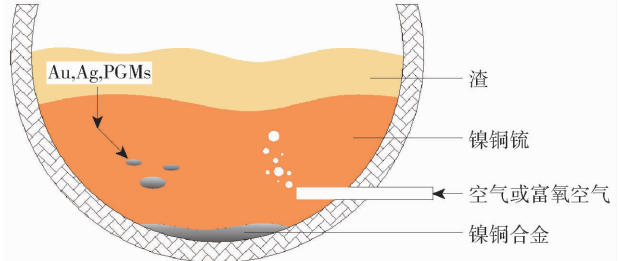


图2 铂族金属和金、银在镍铜钨转炉吹炼过程中的富集行为示意

Fig.2 Schematic diagram of enrichment behavior of PGMs, Au, and Ag during Ni-Cu matte converter blowing process

亲铁性 > 亲铜/硫性 > 亲石性。

3 铂族金属火法冶炼工艺现状

目前,世界上处理铂族金属浮选精矿均选用火法冶炼技术,有的学者提出全湿法流程并进行了试验验证^[55-57],但并未见后续工业化报道。火法冶炼仍是从铂族金属浮选精矿中去除占绝对数量的硅、铝酸盐脉石和铁的硫化或氧化矿物的首选技术。目前处理原生铂族浮选精矿的火法冶炼厂流程绝大多数采用电炉+转炉工艺,一般有干燥、熔炼和吹炼3道主要工序,浮选精矿经干燥脱除水分后进入熔炼工序,熔炼产出含铂族金属同时含铁较高的低钼,随后采用氧化吹炼的方法去除铁,产出的渣返回熔炼,产出的富集贵金属的高钼送湿法工序进行贵贱金属分离和精炼^[58-59],湿法工序本文不再赘述。

3.1 浮选精矿的干燥

原生铂族浮选精矿一般含水 12%~18%,熔炼前经干燥处理后含水不大于 3%,20 世纪 80~90 年代,大部分冶炼厂采用圆筒干燥或多膛炉焙烧,由于圆筒干燥存在热利用率低、设备脱水率低、占地面积大等缺点,近年来已被流态化干燥所替代,改为闪蒸干燥或喷雾干燥,其中闪蒸干燥应用较多。闪蒸干燥是一种对流式干燥设备,具有干燥强度高、生产能力大、干燥时间短、设备紧凑,及被干燥物料一次成粉、含水均匀等优点。表 3 是世界主要铂族金属生产厂家的浮选精矿干燥方式,原生铂族精矿多采用

闪蒸干燥。

3.2 浮选精矿的熔炼

将干燥至含水不大于 3% 的浮选精矿经气力输送至电炉,电炉内完成式(1)~(5)的反应后,产出的低钼经钢包运至转炉吹炼,电炉产出的熔炼渣水碎后堆存,电炉产出低浓度 SO₂ 烟气经电收尘后送至烟气脱硫车间或直接排放。电炉熔炼过程中,PGMs 富集在低钼钼中,富集倍数为 5~10 倍,典型的低钼钼含 Ni 10%~20%、Cu 10%~15%、Co 0.5%、Fe 30%~40%、S 20%~30%,含 PGMs 约 400~1 000 g/t,PGMs 回收率约 95%~98%,钼回收率约 96.5%~98%,铜回收率约 96%~97%,钴回收率约 79%~85%,电耗约 600~850 kWh/t 精矿。表 4 是世界主要铂族金属生产厂家的浮选精矿熔炼方式,原生铂族精矿多采用电炉熔炼。

3.3 低钼钼的吹炼

电炉产出的低钼钼在转炉/顶吹炉内经吹氧(空气或富氧)造渣除铁后,产出的高钼钼经水碎后外售或送湿法厂精炼,转炉渣返回矿热电炉,烟尘返回配料,产出的烟气与电炉烟气一起经电收尘后送烟气脱硫系统脱硫后达标排放,或直接制酸。目前铂族金属工厂低钼钼吹炼炉的情况如表 5 所示。全球范围内,除英美资源集团 Anglo Waterval 工厂采用 Ausmelt 顶吹吹炼炉(处理英美资源集团旗下南非 Waterval、Mortimer、Polokwane 和津巴布韦 Unki 四家工厂产出的电炉低钼钼)和美国 Stillwater 采用顶吹旋转转炉(Kaldo,TBRC)外,其他各铂族金属冶炼厂均采用 PS 转炉吹炼。

4 铂族金属火法冶炼工艺选择简析

世界典型冶炼厂铂族金属浮选精矿成分如表 6 所示。原生铂族金属浮选精矿(南非 Anglo Waterval、Lonmin、Impala、津巴布韦 Zimplats 和美国 Stillwater)一般硫低、铁低、MgO 高(≥13%),该类型精矿熔炼形成以硅酸镁为主体的炉渣,且炉渣熔点较高(操作温度高),不能实现自热熔炼,宜使用适应性强、操作简便又能补热的电炉进行冶炼。伴生铂族金属浮选精矿(俄罗斯 Norilsk-Nadezhda、加拿大 Sudbury 和我国的金川)一般 MgO 低(≤7%)、硫高、铁高,该类型精矿冶炼渣型温度较低(操作温度低),且能实现自热熔炼,在精矿年产量有足够保障的情况下,宜选择闪速熔炼、顶吹熔炼等强化熔炼方

表 3 铂族金属浮选精矿干燥形式^[60-62]

Table 3 Drying form of platinum group metal flotation concentrate

序号	企业	干燥形式	区域
1	Anglo Waterval	闪蒸干燥(4)	南非
2	Anglo Mortimer	闪蒸干燥	南非
3	Anglo PoloIkwane	闪蒸干燥(2)	南非
4	Anglo Unki	闪蒸干燥(1)	津巴布韦
5	Impala	喷雾干燥(4)	南非
6	Lonmin	闪蒸;喷雾(2台旧)	南非
7	Northam	闪蒸干燥	南非
8	Zimplats SMC	闪蒸干燥(1)	津巴布韦
9	Stillwater	流化床	美国
10	Norilsk-Nickel	烧结	俄罗斯
11	Norilsk-Nadezhda	Niro 喷雾干燥(6)	俄罗斯
12	Norilsk-Copper	回转窑(3)	俄罗斯

表 4 铂族金属浮选精矿熔炼炉数据^[60-62]

Table 4 Data of Furnace for PGMs Flotation Concentrate

企业	熔炼炉型	功率	熔炼炉尺寸*/m	电极直径/mm
Anglo Waterval	2 台 6 电极直列矩形炉 (Hatch)	34 MW (39 MVA)	25. 8 × 8. 0	1 100
	3 电极圆形炉电炉	28 MVA	—	1 200
Anglo Mortimer	6 电极直列矩形炉	19. 5 MVA	25. 3 × 7. 0	1 250
Anglo Polokwane	6 电极直列矩形炉	68 MW	28. 7 × 9. 6	1 600
Anglo Unki	3 电极圆形炉	8. 5 MVA	10. 8 (I. D.)	500
Impala	6 电极直列矩形炉	38 MW	25. 9 × 8. 2	1 140
	6 电极直列矩形炉	35 MW	25. 9 × 8. 2	1 140
	3 电极直流圆形炉 (Hatch)	28 MW	11	1 400
Lonmin	3 电极圆形炉	5 MVA	5. 2 (I. D.)	500
	6 电极直列矩形炉	12. 5 MVA	18. 2 × 5. 3	900
Northam	6 电极直列矩形炉	15 MW (16. 5 MVA)	25. 9 × 8. 7	1 000
Zimplats SMC	3 电极圆形炉	12. 5 MW (9 ~ 10 MW , 13. 5 MVA)	12 (O. D.)	1 200
Stillwater	3 电极直列矩形炉	5. 0 MW (5. 3 MVA)	9 × 5	305
	3 电极直列矩形炉	1. 5 MW (1. 68 MVA)	7. 5 × 2. 6	305
	5 台 6 电极直列矩形炉 (3 用 , 1 备 , 1 维修)	75 MW (正常工作 45 MW)	—	—
Norilsk - Nickel	2 台转炉渣贫化电炉 (1 用 1 备)	20 MW	—	—
	6 台电阳极炉 (3 石墨电极) 用煤还原	—	—	1 500
	2 台奥托昆普闪速炉	—	245 m ²	—
Norilsk - Nadezhda	1 台瓦纽科夫炉	—	—	—
	4 台 3 电极渣贫化电炉	18 MW 单台	—	—
Norilsk - Copper	2 台瓦纽科夫炉	—	15. 6 × 2. 3	—
	1 台瓦纽科夫炉	—	20 m ²	—

注:除 Norilsk 外,其他铂族金属浮选精矿均采用电炉熔炼; * 参数中的矩形炉尺寸为长 × 宽。

表 5 铂族金属吹炼炉数据^[60-62]

Table 5 Data of PGMs Converter

企业名称	吹炼炉类型	吹炼炉数量	吹炼炉尺寸(直径 × 长度)/m	每炉风眼数/个
Anglo Waterval	奥炉 (ACP)	2 ^[63-64]	—	1
	PS 转炉	6	3. 0 × 7. 6	—
Anglo Mortimer	无	—	—	—
Anglo Polokwane	无	—	—	—
Anglo Unki	无	—	—	—
Impala	PS 转炉	2	3. 6 × 7. 3	32
	PS 转炉	4	3. 0 × 4. 6	16
Lonmin	PS 转炉	3	3. 0 × 4. 6	18
Northam	PS 转炉	2	3. 0 × 6. 1	22
Zimplats SMC	PS 转炉	2	3. 0 × 4. 6	16
Stillwater	卡尔多炉 (TBRC)	2	2. 0 × 3. 32	—
Norilsk - Nickel	PS 转炉	6	4 × 9	—
Norilsk - Nadezhda	PS 转炉	6	4 × 9	—
Norilsk - Copper	PS 转炉	9	4 × 12	—

式进行冶炼,进一步提升资源开发的规模效益。在我国的金川,顶吹熔炼已被用来处理一种高 MgO 浮选精矿,以强化冶炼过程,由于渣中 MgO 高,操作温度较高。闪速熔炼、顶吹熔炼和底吹熔炼是强化熔

炼的代表,从技术先进性来说毫无疑问可以作为处理原生铂族金属浮选精矿的合理选项,是未来开发类似资源的一个可行方向。

表 6 铂族金属浮选精矿的成分(质量分数)^[2,17,60-62]
Table 6 Composition of PGMs flotation concentrate(mass fraction) %

企业	Ni	Cu	Fe	S	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Co	Cr ₂ O ₃	PGMs/(g·t ⁻¹)
Anglo Waterval	3.5~4	2~2.3	15.6	9	3	15	39	6	0.008	0.8	110~150
Lonmin(UG2)	2.4	1.2	16	4	2.5	21	47	3.6	0.06	3.21	430
Impala	2.1	1.3	12.3	4.5	2.9	18.1	42	4.1	0.06	1.1	138
Zimplats	2.05	1.5	13.2	5.9	1.6	24	41.9	1.6	0.09	0.37	91.9
Stillwater	5.2	3.3	15	13	—	13	40	—	—	—	—
Norilsk-Nadezhda	11.3	5.2	42	33	—	—	1.9	—	0.35	—	—
Sudbury	12.7	4.3	31	28	—	4	—	—	—	—	—
金川(闪速炉)	7.0	4.0	38.3	27.1	1.0	6.5	6.7	—	0.18	—	2~3
金川(顶吹炉)	4.21	2.47	30.35	20.91	—	13.96	15.65	—	0.13	—	2~3

注:PGMs 表示铂族金属含量。

5 结语与展望

我国铂族金属资源极其匮乏,随着我国对海外铂族金属矿山的开发,实现铂族金属资源的高效回收利用有重要意义。虽然学者们对高温熔体捕集贵金属机理还未形成统一定论,但这并不影响在可以预见的一段时间内,以“电炉+PS 转炉”的火法工艺仍将是处理高镁铂族金属浮选精矿的主流技术。

未来铂族金属火法冶炼技术的研究应重点关注铂族金属浮选精矿的强化熔炼-高效冶炼方法的研究和应用。熔炼方面,在保证金属回收率的前提下,综合考虑原料适应性、投资运营成本、工艺成熟度、规模效益等方面的影响,科学合理选择新建项目和改造项目的熔炼工艺,如闪速、顶吹、侧吹、底吹为代表的强化熔炼工艺;吹炼方面,在既有较成熟的 PS 转炉吹炼技术基础上,考虑连续吹炼(如氧气底吹或多枪顶吹)替代 PS 转炉吹炼的可行性。

[参考文献]

[1] YAKOUMIS I, PANOU M, MOSCHOVI A M, et al. Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: a review [J/OL]. Cleaner Engineering and Technology, 2021, 3: 100112. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100112>

[2] 刘时杰. 铂族金属冶金学[M]. 长沙:中南大学出版社, 2013.

LIU Shijie. Metallurgy of platinum group metals[M]. Changsha:

Central South University Press, 2013.

[3] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.

NING Yuantao, YANG Zhengfen, WEN Fei. Platinum[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.

[4] 刘时杰. 铂族金属提取冶金技术发展及展望[J]. 有色冶炼, 2002(3): 4-8.

LIU Shijie. Development and prospects of extractive metallurgical technology of platinum metal[J]. Non-ferrous Smelting, 2002(3): 4-8.

[5] 李鹏远, 周平, 齐亚彬, 等. 中国主要铂族金属供需预测及对策建议[J]. 地质通报, 2017, 36(4): 676-683.

LI Pengyuan, ZHOU Ping, QI Yabin, et al. Forecast and suggestions on supply and demand of major PGM in China[J]. Geological Bulletin of China, 2017, 36(4): 676-683.

[6] 董海刚, 汪云华, 范兴祥, 等. 近年全球铂族金属资源及铂、钯、铑供需状况浅析[J]. 资源与产业, 2012, 14(2): 138-142.

DONG Haigang, WANG Yunhua, FANG Xingxiang, et al. Analysis of global platinum group metal resources and the supply and demand status of platinum, palladium and rhodium in recent years[J]. Resources and Industry, 2012, 14(2): 138-142.

[7] 余韵, 杨建锋, 杨宗喜, 等. 2019 年全球矿业形势分析与展望[J]. 中国矿业, 2020, 29(2): 1-5.

YU Yun, YANG Jianfeng, YANG Zongxi, et al. Global mining market in 2019: overview and outlook [J]. China Mining Magazine, 2020, 29(2): 1-5.

[8] 侯增谦, 陈骏, 翟明国. 战略性关键矿产研究现状与科学前

- 沿[J]. 科学通报, 2020, 65(33): 3651–3652.
- HOU Zengqian, CHEN Jun, ZHAI Mingguo. Current status and frontiers of research on critical mineral resources [J]. Chinese Science Bulletin, 2020, 65(33): 3651–3652.
- [9] 王丰翔, 李晓明, 栾卓然, 等. 全球铂族金属资源分布、供需及消费格局[J]. 地质通报, 2022, 41(10): 1829–1846.
- WANG Fengxiang, LI Xiaoming, LUAN Zhuoran, et al. Global PGEs resource distribution, supply and demand and consumption trends[J]. Geological Bulletin of China, 2022, 41(10): 1829–1846.
- [10] COWLEY A. PGM market report[R]. London: Johnson Matthey PLC Market Research Department, 2022.
- [11] 于保强, 刘敬智, 王怀, 等. 世界铂钯矿选矿技术研究进展[J]. 金属矿山, 2022, 554(8): 151–160.
- YU Baoqiang, LIU Jingzhi, WANG Huai, et al. Research progress of global platinum-palladium ore beneficiation technology [J]. Metal Mine, 2022, 554(8): 151–160.
- [12] USGS. Mineral commodity summaries 2023[R]. Virginia: U. S. Geological Survey, 2023: 134–135. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>.
- [13] CAWTHORN R G. The platinum group element deposits of the bushveld complex in South Africa[J]. Platinum Metals Rev., 2010, 54(4): 205–215.
- [14] KLEMD R, HERDERICH T, JUNGE M, et al. Platinum-group element concentrations in base-metal sulphides from the Platreef, Mogalakwena Platinum Mine, Bushveld Complex, South Africa [J]. South African Journal of Geology, 2016, 119(4): 623–638.
- [15] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- LIU Shijie. Mining of platinum group metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001.
- [16] CABRI L J, OBERTHÜR T, KEAYS R R. Origin and depositional history of platinum-group minerals in placers-A critical review of facts and fiction[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 144: 104733. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104733>.
- [17] 北京有色冶金设计研究总院, 长沙有色冶金设计研究院, 南昌有色冶金设计研究院, 等. 重有色金属冶炼设计手册: 铜镍卷[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- Beijing Nonferrous Metallurgical Design and Research Institute, Changsha Nonferrous Metallurgical Design and Research Institute, Nanchang Nonferrous Metallurgical Design and Research Institute, et al. Design manual for heavy nonferrous metal smelting: copper nickel roll [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996.
- [18] 何焕华, 蔡乔方. 中国镍钴冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- HE Huanhua, CAI Qiaofang. Nickel-cobalt metallurgy in China [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [19] 彭容秋. 重金属冶金学[M]. 2 版. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- PENG Rongqiu. Heavy metal metallurgy [M]. 2nd ed. Changsha: Central South University Press, 2004.
- [20] 曲胜利. 黄金冶金新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018.
- QU Shengli. New technologies for gold metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018.
- [21] PENG Z W, LI Z Z, LIN X L, et al. Thermodynamic analysis of smelting of spent catalysts for recovery of platinum group metals [C] // 9th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, 2018, F10: 215–223.
- [22] EBIN B, MEHMET I. Pyrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE [J]. WEEE Recycling, 2016: 107–137.
- [23] KHALIQ A, RHAMDHANI M, BROOKS G, MASOOD S. Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: a review and Australian perspective [J]. Resources, 2014, 3(1): 152–179.
- [24] SUN S Q, JIN C X, HE W Z. A review on management of waste three-way catalysts and strategies for recovery of platinum group metals from them [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 305: 114383.
- [25] 高首坤, 陈正, 卢超, 等. 火法工艺对废催化剂中铂、钯回收的试验研究[J]. 甘肃冶金, 2020, 42(3): 16–18, 22.
- GAO Shoukun, CHEN Zheng, LU Chao, et al. Experimental study on recovery of platinum and palladium from waste catalyst by pyrolysis process [J]. Gansu Metallurgy, 2020, 42(3): 16–18, 22.
- [26] 李勇, 贺小塘, 熊庆丰, 等. 熔炼法从失效汽车尾气催化剂中富集回收铂钯铑[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(8): 40–43.
- LI Yong, HE Xiaotang, XIONG Qingfeng, et al. Recovery of platinum group metals from spent auto-catalyst by smelting[J]. Nonferrous Metals (Smelting), 2017(8): 40–43.
- [27] PENG Z W, LI Z Z, LIN X L, et al. Pyrometallurgical recovery of platinum group metals from spent catalysts [J]. JOM, 2017, 69(9): 1553–1562.
- [28] PADAMATA S K, YASINSKIY A S, POLYAKOV P V, et al. Recovery of noble metals from spent catalysts: a review [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(5): 2413–2435.
- [29] FAYE G H, INMAN W R. The determination of platinum and palladium in copper-nickel matte and ore concentrates. a fire assay method using tin as a collector[J]. Analytical Chemistry, 1961, 33(2): 278–283.
- [30] 孙亚莉, 孙敏, 巩爱华. 小试试金铂族元素富集方法[J]. 分析化学, 2000, 28(8): 1010–1012.
- SUN Yali, SUN Min, GONG Aihua. Pre-concentration of platinum group elements with about 2.5 g nickel sulfide button

- [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(8): 1010–1012.
- [31] 王夺. 镍试金-微波消解法联合测定汽车三元催化剂中铑[J]. 有色矿冶, 2023, 39(2): 59–61, 49.
WANG Duo. Determination of rhodium in automobile ternary catalyst by nickel matte assay and microwave digestion[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2023, 39(2): 59–61, 49.
- [32] 周春山. 化学分离富集方法及应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
ZHOU Chunshan. The method and application of chemical separation enrichment[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.
- [33] 陈景. 火法冶金中贱金属及钨捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5): 11–16.
CHEN Jing. Discussion on the micro-mechanism of precious metals trapped in pyro-metallurgical processes by base metals and matte phase[J]. Engineering Science, 2007, 9(5): 11–16.
- [34] 郭学益, 王松松, 王亲猛, 等. 造钨捕金机理及富氧熔炼过程贵金属分配行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2951–2962.
GUO Xueyi, WANG Songsong, WANG Qinmeng, et al. Mechanism of gold collection in matte and distribution behavior of precious metals in oxygen-enriched smelting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2951–2962.
- [35] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 5版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
ZHOU Gongdu, DUAN Lianyun. Basis of structural chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Peking University Press, 2017.
- [36] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001.
MAI Songwei, ZHOU Gongdu, LI Weiji. Higher inorganic structural chemistry[M]. Beijing: Peking University Press, 2001.
- [37] Dean J A. 兰氏化学手册[M]. 魏俊发, 译. 2版. 北京: 科学出版社, 2003.
Dean J A. Lange's handbook of chemistry[M]. Wei J F, tr. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2003.
- [38] LIDE D R. CRC Handbook of chemistry and physics[M]. 87th ed. Internet Version, 2007.
- [39] 胡庚祥, 钱庙根. 金属学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
HU Gengxiang, QIAN Miaogen. Metallography[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980.
- [40] 胡庚祥, 蔡珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000.
HU Gengxiang, CAI Xun. Fundamentals of materials science[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000.
- [41] 刘智恩. 材料科学基础[M]. 2版. 西安: 西北工业大学出版社, 2003.
LIU Zhi'en. Fundamentals of materials science[M]. 2nd ed. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2003.
- [42] THYSE E L, AKDOGAN G, TASKINEN P, et al. Towards understanding nickel converter matte solidification[J]. Minerals Engineering, 2013, 54(SI): 39–51.
- [43] SUN F L, ZHAO Z W. An interdisciplinary perspective from the earth scientist's periodic table: Similarity and connection between geochemistry and metallurgy[J]. Engineering, 2020, 6(6): 707–715.
- [44] 雷云涛, 孙丰龙, 赵中伟. 地球化学与提取冶金的学科借鉴——以铂族金属和金为例[J/OL]. 中国有色金属学报. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20221019.0916.001.html>.
LEI Yuntao, SUN Fenglong, ZHAO Zhongwei. Interdisciplinarity of geochemistry and extractive metallurgy taking platinum group metals and gold as examples[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20221019.0916.001.html>.
- [45] GOLDSCHMIDT V M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks[J]. Journal of the Chemical Society, 1937: 655–673.
- [46] RAILSBACK L B. An earth scientist's periodic table of the elements and their ions[J]. Geology, 2003; 117(5): 737–740.
- [47] AVARMAA K, O'BRIEN H, JOHTO H, et al. Equilibrium distribution of precious metals between slag and copper matte at 1 250 ~ 1 350 °C[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2015, 1(3): 216–228.
- [48] AVARMAA K, JOHTO H, TASKINEN P. Distribution of precious metals (Ag, Au, Pd, Pt, and Rh) between copper matte and iron silicate slag[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(1): 244–255.
- [49] YAMAGUCHI K. Thermodynamic study of the equilibrium distribution of platinum group metals between slag and molten metals and slag and copper matte[C] // Extraction 2018. Springer, 2018: 797–804.
- [50] HIDAYAT T, CHEN J, HAYES P C, et al. Distributions of Ag, Bi, and Sb as minor elements between iron-silicate slag and copper in equilibrium with tridymite in the Cu–Fe–O–Si system at T = 1250 °C and 1300 °C (1523 K and 1573 K)[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2019, 50B: 229–241.
- [51] 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.
CHEN Jing. Study of the behaviour of precious metals in metallurgy processes in terms of atomic structure[J]. Engineering Science, 1999, 1(2): 34–40.
- [52] AMDUR A, FEDOROV S, PAVLOV V. The Reasons for the Platinum Losses in the Metallurgical Processing of Copper-Nickel Ores[C] // Metals 2020, <https://doi.org/10.37904/metal>.

2020. 3587.
- [53] AMDUR A M, FEDOROV S A, YURAK V V. Transfer of gold, platinum and non-ferrous metals from matte to slag by flotation [J]. *Metals*, 2021, 11(10): 1602; <https://doi.org/10.3390/met11101602>.
- [54] DORFLING C, AKDOGAN G, BRADSHAW S, et al. Determination of the relative leaching kinetics of Cu, Rh, Ru, and Ir during the sulphuric acid pressure leaching of leach residue derived from Ni-Cu converter matte enriched in platinum group metals[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(6): 583-589.
- [55] 陈景, 黄昆, 陈奕然. 金宝山铂钯浮选精矿几种处理工艺的讨论[J]. *稀有金属*, 2006, 30(3): 401-406.
CHEN Jing, HUANG Kun, CHEN Yiran. Several techniques for handling flotation sulfide concentrates of Jinbaoshan platinum mine[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2006, 30(3): 401-406.
- [56] HUANG K, CHEN J, CHEN Y R, et al. Enrichment of platinum group metals (PGMs) by two-stage selective pressure leaching cementation from low-grade Pt-Pd sulfide concentrates [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2006, 37(5): 697-701.
- [57] 陈景, 黄昆, 陈奕然, 等. 加压氰化处理铂钯硫化浮选精矿全湿法新工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2004 (A1): 41-47.
CHEN Jing, HUANG Kun, CHEN Yiran, et al. Pressure cyanide hydrometallurgical process for treatment of Pt-Pd sulfide flotation concentrates [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004 (A1): 41-47.
- [58] SAHU P, JENA M S, MANDRE N R, et al. Platinum group elements mineralogy, beneficiation, and extraction practices-An overview [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2021, 42:521-534.
- [59] 刘艳敏, 覃波. 铂金属提纯及回收工艺研究进展[J]. *有色设备*, 2021, 35(3): 92-98.
LIU Yanmin, QIN Bo. Research progress of purification and recovery technology of platinum resources [J]. *Non-ferrous Metallurgical Equipment*, 2021, 35(3): 92-98.
- [60] JONES R T. JOM world nonferrous smelter survey, Part II: platinum group metals[J]. *JOM*, 2004, 56(12): 59-63.
- [61] WARNER A E M, DÍAZ C M, DALVI A D, et al. JOM world nonferrous smelter survey Part IV: nickel: sulfide [J]. *JOM*, 2007, 59(4): 58-72.
- [62] 肖安雄, 译. 美国金属杂志对世界有色金属冶炼厂的调查 第四部: 硫化镍[J]. *中国有色冶金*, 2008(6): 1-19.
XIAO Anxiong, tr. JOM world nonferrous smelter survey, part IV: nickel: sulfide [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2008 (6): 1-19.
- [63] JACOBS M. Process description and abbreviated history of Anglo Platinum's waterval smelter [C] // *Southern African Pyrometallurgy*, 2006: 17-28.
- [64] HUNDERMARK R J, MNCWANGO S B, DE VILLIERS L P, et al. The smelting operations of Anglo American's platinum business: an update [C] // *Southern African Pyrometallurgy*, 2011: 295-307.

Research progress of platinum group metals pyrometallurgy technology

PEI Zhongye, WANG Zhenghua, FENG Yaping, LIANG Xinxing, WANG Dawen, LI Xiangliang,
YU Zifeng, DUAN Shuaikang, WANG Zhenyin
(Norin Mining Limited, Beijing 100053, China)

Abstract: The platinum group metals distribution is highly concentrated around the world, while platinum group metal resources are significantly limited in China. It is important to achieve efficient utilization of platinum group metal resources during the overseas development of platinum group metal mines by Chinese companies. In this article, the current pyrometallurgy mechanism and process of platinum group metals are reviewed, with a view to provide reference for future research on pyrometallurgy technology of platinum group metal ores. For platinum group metal concentrate from flotation, the electric furnace + converter process is still the main pyrometallurgy method, including drying, smelting to prepare low nickel matte (furnace matte) by electric furnace, converting to prepare high nickel matte (converter matte) by converter, etc. Future research on platinum group metal ores smelting technology should focus on the development and utilization of efficient smelting methods such as enhanced smelting and bath smelting, of Platinum Palladium minerals, and low grade nickel matte converting can focus on the feasibility of continuous converting such as bottom blowing and multi lance top blowing instead of PS converter converting.

Key words: platinum group metals (PGMs); flotation concentrate; pyrometallurgy; matte; geochemistry; intensified smelting; continuous converting