

# 岁月流金 再创辉煌

——昆明贵金属研究所成立七十周年论文集

主 编 侯树谦



云南出版集团公司  
云南科技出版社

# 岁月流金 再创辉煌

——昆明贵金属研究所成立七十周年论文集

主 编：侯树谦  
副 主 编：普 乐 朱绍武 陈家林 张永俐  
编 委：李曲波 陈伏生 符泽卫 王 瑛 李 敏  
编 务：廖 微

云南出版集团公司  
云南科技出版社  
· 昆明 ·

**图书在版编目 ( C I P ) 数据**

昆明贵金属研究所成立七十周年文集/侯树谦主编.  
昆明: 云南科技出版社, 2008. 11  
ISBN 978 - 7 - 5416 - 3055 - 2

I. 昆… II. 侯… III. 贵金属—研究—文集 IV.  
TG146 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 180880 号

云南出版集团公司

云南科技出版社出版发行

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼 邮政编码: 650034)

云南新华印刷实业总公司新华印刷一厂 印刷 全国新华书店经销

开本: 889mm × 1230mm 1/16 印张: 14.75 字数: 426 千字

2008 年 11 月第 1 版 2008 年 11 月第 1 次印刷

印数: 1 ~ 800 定价: 80 元

# 前 言

昆明贵金属研究所创建于1938年，是我国唯一从事贵金属多学科领域综合性研究开发的科研院所，是世界知名的贵金属研究所之一，开创了我国铂族金属的研究事业，为我国贵金属工业的建立与发展作出了重要贡献，被誉为“铂族摇篮”。

伴随着昆明贵金属研究所70年成长、发展、壮大的历程，我们在贵金属高纯材料，功能材料，环境材料，催化材料，信息材料，贵金属检测分析技术，镍矿冶炼及开发和深加工等领域取得了长足的进步。我们积极跟踪国内外贵金属领域带战略性、前瞻性、前沿性的科技信息及科技创新成果，及时洞察世界相关学科领域的最新动态，不断拓宽贵金属及相关领域的研究与贵金属资源的开发应用范围，并由此扩大了中国在国际贵金属领域的影响力。

值此昆明贵金属研究所成立七十周年之际，在昆明贵金属研究所和贵研铂业股份有限公司领导的关心支持下，由所学术委会主持、信息中心和编辑部具体承办编辑出版了《流金岁月 再创辉煌——昆明贵金属研究所成立七十周年论文集》。该文集总结了上述贵金属领域发展的历史、现状，并同时展望了贵金属领域的发展趋势。

我们相信：几代贵研人的积极进取，拼搏奉献，铸就了贵研流金般的岁月，新一代贵研人必将在前辈开创的事业基础上，再创贵研的辉煌。

昆明贵金属研究所学术委员会

二〇〇八年十一月

# 目 录

|                                |                        |
|--------------------------------|------------------------|
| 光辉的历程 灿烂的未来·····               | 赵怀志 (1)                |
| 铂族金属化学冶金理论研究的回顾与展望·····        | 陈 景 (5)                |
| 贵金属二次资源的回收与利用 ·····            | 王永录 (10)               |
| 贵研所铂类抗肿瘤药物研究的新进展 ·····         | 刘伟平, 侯树谦, 谌喜珠, 等 (20)  |
| 加速发展黄金工业, 开拓应用增加储备“藏金于民” ····· | 刘时杰 (40)               |
| 我国金银精炼工艺与技术 ·····              | 余建民, 卢 军, 刘祝东, 等 (47)  |
| 贵金属复合材料 ·····                  | 宁远涛 (53)               |
| 贵金属合金材料 ·····                  | 宁远涛 (67)               |
| 贵金属钎焊材料的发展与应用 ·····            | 刘泽光 (86)               |
| 相图理论及贵金属合金相图研究新进展·····         | 何纯孝, 李关芳 (107)         |
| 计算材料学及其在贵金属材料研究中的应用<br>·····   | 陈 松, 邓德国, 郭俊梅, 等 (122) |
| 贵金属粉末和电子浆料的研究进展与发展趋势·····      | 陈伏生, 刘 静, 符泽卫 (129)    |
| 高技术领域中铂族金属的应用与发展·····          | 张永俐, 侯树谦, 普 乐 (137)    |
| 贵金属薄膜材料的应用及发展·····             | 张永俐, 胡昌义, 符泽卫 (145)    |
| 低贵金属三效催化剂技术·····               | 张爱敏, 张 永 (156)         |
| 一维金纳米材料的研究进展·····              | 董守安 (163)              |
| 常用贵金属电接触材料及其应用·····            | 谢 明, 杨有才, 李如民, 等 (177) |
| 弥散强化铂材料的发展历史及研究状况·····         | 熊易芬 (190)              |
| 贵金属检测技术发展的过去、现在和未来·····        | 方 卫, 马 媛, 赵云昆 (199)    |
| 汽车尾气净化催化剂中贵金属分析现状·····         | 方 卫, 易秉智, 胡 洁, 等 (210) |
| 微波能技术在贵金属领域中的应用与研究进展·····      | 朱利亚, 周 建, 范兴祥 (218)    |

# 光辉的历程 灿烂的未来

赵怀志

1938年(民国27年),国立中央研究院工程研究所为抗日救国从上海内迁到昆明,1946年中央研究院工学研究所迁回上海,在昆明留下工作站。新中国成立后,该工作站更名为中国科学院工学实验馆昆明工作站。在工作站的基础上,生生不息,志存高远,不断调整科研方向,不断更新科学领域,最后择定贵金属科学技术这一独具特色的领域,实现了研究方向的跨越性转变,经奠基与创业,改革与发展,成就了中国唯一以贵金属科学技术为主攻方向多学科配套的综合性研究机构。追本溯源,1938年是昆明贵金属研究所生命历程的开始。迄今70年的科研活动始终围绕我国国防、国民经济和社会发展而进行,与民族共命运,与时代同前进,70年的光辉历程,值得我们去回顾、思考、总结和展望。

从国立中央研究院工程研究所内迁到昆明至1944年改名为“国立中央研究院工学研究所”前后这段时间内,全所员工在十分艰难条件下,以“一切为抗战服务,服从战时需要”为指导思想,逐步恢复了科研试制工作,主要开展了合金钢和铁合金的研究(包括硅铁合金,钴铁合金,钨磁钢,特种合金钢,如镍钢、铬钒钢、高速工具钢、锰钢、弹簧钢、磁性钢片、制钢丝绳用拔丝钢条、抗热钢等钢种,以及特种铸铁)并创建了“中国电力制钢厂”;开展了镍、锌、锡等有色金属的应用研究;玻璃的研究(包括实验室仪器玻璃,用于制造望远镜、测距镜、瞄准器、潜望镜、显微镜、照相机镜头等的光学玻璃,主要有重铅质、轻铅质、钡质、硼质、钡铅质和钡硼质等6种玻璃,灯工玻璃,无线电通信用真空管特种硬质玻璃和高压水表等玻璃的研究);以及木材,棉纺织品,内燃机燃料(包括以煤气代汽油和以植物油代柴油——生物质能源)研究,为抗战胜利和地方经济建设作出了贡献。

1949年全国解放,1950年中国科学院成立。自1949年至1958年,中国科学院工学实验馆昆明工作站和更名后的中国科学院冶金陶瓷研究所昆明工作站作为新中国成立后刚恢复的科学研究机构,不仅是中国科学院在西南地区开展冶金研究的一个重要据点,而且是服务于云南省冶金工业发展的一支重要的科技力量。昆明工作站结合国家建设的需要,按照周仁先生“以铁代钢,以铸代锻”的设想,在全国率先研制成功球墨铸铁,其性能达到当时的国际先进水平,对解决钢材紧缺、汽车零件缺乏等困难做出了贡献。昆明工作站还开展了结合云南地方资源开发的研究工作,如用云南钨矿制备我国国防工业和重工业所需的纯钨粉和钨铁合金,云锡锡矿冶炼相关问题(包括锡炉渣提取锡、高砷硬头处理、锡矿资源综合利用等),东川铜矿冶炼,多金属矿综合利用等,研究成果解决了制备工业钨粉的技术问题,并为东川资源的合理利用、降低云锡富渣含锡量,以及云南多金属矿综合利用提供了有效的途径。

1959年中国科学院冶金陶瓷研究所昆明工作站升格成立为中国科学院昆明陶瓷研究所,工作方向基本确定为“重有色金属及其共生金属的选矿和冶金”,包括铜、锡、镍、钴、铬及贵金属和稀散金属。同年,中国科学院院长会议又进一步确定昆明冶金陶瓷研究所与北京化学所合作进行稀土金属研究。1960年初,昆明冶金陶瓷研究所进一步明确了以“铂、镍、钴冶金,其中又以铂族金属为主”的研究方向。在中国科学院技术科学部召开的会议上,决定昆明冶金陶瓷研究所参与国家科技发展规划的制定,同年被中国科学院指定为铂族元素分析测试的任务单位。

50年代后期,中苏关系恶化,前苏联单方面撕毁援建协议,撤走专家,停止军用物资,包括铂

族金属材料的供应，使我国国防工业建设和国民经济建设受到严重损害。中国科学院昆明冶金陶瓷研究所抓住机遇，急国家之所急，将贵金属材料作为主攻方向，陆续承担了稀贵金属的提取和提纯，铂族金属纯金属、粉末及合金材料的研究，铂族金属废料回收等研究任务，使铂族金属的研究成为昆明冶金陶瓷研究所的主要研究内容，逐步确定了以贵金属为主的研究方向。1959年9月在中国甘肃金川发现镍储量占世界第二的金川铂族金属硫化镍铜共生矿，1959年底，昆明冶金陶瓷研究所随即参加了甘肃永昌（现金川市）地区镍矿的地质评价工作，与其他单位一道完成了该矿地质勘探报告，为该矿的开发建设提供了贵金属资料的科学依据。昆明冶金陶瓷研究所于1960年以钨化铌为原料，首次为我国分离提纯得到钨和铌；并于1961年和1962年先后接受了国防部、中科院、国家科委、国防科委下达的铂族金属及其合金材料研制任务及铂铌、铂铈、铂钨、钨铌等合金丝材和片材试制任务，由此开创了我国铂族金属工业发展的新起点。

1962年12月中国科学院昆明冶金陶瓷研究所改名为中国科学院贵金属研究所，成为我国第一个，也是唯一以贵金属为主要研究方向的研究机构，全面转向贵金属研究，逐步形成以贵金属提取、提纯、熔炼、材料与加工、分析测试为主要工作的贵金属科学技术综合性研究所。1962年前后，中国科学院贵金属研究所多次参加国家航空材料科学研究发展规划，以及国家科委和冶金部科学技术发展规划中贵金属新材料研究发展等规划的制定，由于在贵金属领域的研究基础，贵金属研究所成为贵金属材料专业组组长单位；1965年中国科学院贵金属研究所承办了第一次全国性贵金属及精密合金学术会议，逐步确立了中国科学院贵金属研究所在全国贵金属领域中的重要地位。在研究工作中，由于前苏联停止军用物资的供应，为了满足我国航空工业的急需，1962年贵金属研究所承担了中国科学院新技术局下达的研制铂族金属新材料的任务。经过一年多艰苦攻关，1964年PtIr<sub>25</sub>合金触点材料由中国科学院贵金属研究所研制成功，这是我国自力更生试制铂族金属合金材料的里程碑。同样由于前述国际原因，我国硝酸工业急需铂触媒网，贵金属研究所承担了化学工业部下达的“铂钨铈合金硝酸触媒网再生研究”课题，1969年用中国科学院贵金属研究所完成的废网再生工艺建设的太原化肥厂催化网车间投产，标志着我国硝酸工业过去依赖苏联、催化网完全靠进口时代的结束。1968年，贵金属研究所研制成功一批含稀土高耐磨金基合金，部分代替了铂基、钨基等电阻合金和电接触合金，同年还起草制定了我国第一个军用贵金属合金材料部颁标准。

贵金属研究所参加了金川矿开发中贵金属的研发工作，1964年开展从镍电解阳极泥提取铂族金属的研究，首次在实验室提取了铂、钨、金、银。1965年从我国的矿产资源中提出15克铂、钨样品，1968年，在金川首次提取了钨、铌、钼、铈，标志着从我国资源中提取铂族金属的开始；1973年完成了从二次铜镍合金提取贵金属新工艺的产业化项目，共同创建了中国矿产铂族金属提炼中心，经多方努力，形成了中国的铂族冶金工业，使我国铂族金属冶金科学技术只用短短十多年时间便完成了国外经历两百年发展所达到的水平，从而跻身世界先进行列，该项目获国家科技进步特等奖、“六五”科技攻关奖和国家科技进步一等奖。

1967年按照我国国防现代化的有关部署，国防科技体制调整改组，国防科委组建了国防新型材料研究院，即第十六研究院。1968年中国科学院贵金属研究所，被调归第十六研究院建制（代号昆字826部队），并与其他几个材料研究所共同组建中国人民解放军第十六研究院。昆字826部队的研究方向仍然是贵金属，要求“研究试制导弹、飞机、飞船和无线电仪器设备需要的稀有、稀贵金属材料，并开展贵金属代用材料的研究”。工作内容由贵金属冶金和材料的系统综合研究转为以贵金属新材料为主的研究；由参与国防军工的协作研究工作转为以国防军工研究为主。表明贵金属研究所对我国国防科研事业所起的重要作用。

根据国务院总理对科学院与国家科委有关报告的批示，1970年贵金属研究所划归冶金工业部领导。1973年开始研制柴油机车排气净化催化剂，1974年开始研制“红旗”牌轿车排气净化催化剂，1975年进行第一次台架试验，1978年进行行车三万公里寿命试验，开启了我国汽车尾气治理工作的征程。受冶金部委托，1973年昆明贵金属研究所负责编制了我国1974~1985年贵金属冶金科技

长远规划；1975 年负责起草了冶金部规划中“贵金属资源综合利用”科技发展规划；1981 年负责制定了 1981 ~ 1985 年冶金部“贵金属科学技术发展规划”。1981 年以后，昆明贵金属研究所先后隶属于国家有色金属总局、中国有色金属工业总公司、国家有色金属工业局，突出了贵金属研究工作在我国有色金属工业发展中的作用。受中国有色金属工业总公司贵金属规划组(专业组)委托，昆明贵金属研究所先后负责组织编制了“1986 ~ 2000 年贵金属行业科学技术发展规划”、“1986 ~ 1990 年贵金属行业科学技术发展规划”、“1991 ~ 2000 年有色金属工业科技长远规划”中有关贵金属的部分、参加有色总公司“九五”科技长远规划的调研和起草，负责贵金属冶金、新材料、分析测试等领域素材收集及提出规划初稿。从 1970 年开始的 30 年间，昆明贵金属研究所承担了国家“六五”、“七五”、“八五”、“九五”科技攻关等项目，以及大量国防尖端专案工程用贵金属新材料研究试制任务，使贵金属科学研究工作得到繁荣和发展，研究水平得到巨大提升，从而建立了比较系统、完整的贵金属研究体系，逐步发展为学科门类较齐全、专业配套合理、在国内外贵金属领域具有重要地位的专门从事贵金属领域研究开发的科研机构。1985 年中共中央制订了我国科技体制改革的决定，为适应我国科技体制改革的要求，昆明贵金属研究所进行了一系列整顿和调整，从科研型向科研—开发—经营型转变，建立了贵金属合金材料、厚膜电子浆料、复合材料、贵金属化合物等若干条生产线服务于国民经济和国防建设，贵金属研究所开始走向国民经济主战场。科学研究由仿制阶段、仿创结合阶段进入以创新为主的阶段。据国家科委 1997 年 5 月发布的《中国科学研究与技术开发机构综合科技实力与运行绩效评价研究总报告》，昆明贵金属研究所在全国前 300 家工业类研究开发机构的科技实力和运行绩效的排名列于下表。

昆明贵金属研究所在全国前 300 家工业类研究开发机构排名

| 时间（年） | 科技实力排名 | 运行绩效排名 |
|-------|--------|--------|
| 1992  | 51     | 26     |
| 1993  | 37     | 4      |
| 1994  | 20     | 1      |
| 1995  | 18     | 1      |

1999 年，根据国家科学技术部等 12 个国家部委厅局办关于国家局科研机构管理体制改革的意见，昆明贵金属研究所转制为科技型企业，进入中国铜铅锌集团公司。2000 年 7 月，根据国务院《关于调整中央所属有色金属企事业单位管理体制有关问题的通知》和云南省人民政府《云南省人民政府关于同意昆明贵金属研究所管理体制改革的意见的通知》、《云南省人民政府关于下放有色金属企事业单位管理体制有关问题的决定》，昆明贵金属研究所改制为科技型企业，属地化管理成为云南省直属科技型企业。同年 9 月 25 日，由昆明贵金属研究所为主发起设立了贵研铂业股份有限公司。2001 年 2 月，昆明贵金属研究所联合有关单位组建了贵研铂业股份有限公司的控股子公司——昆明贵研催化剂有限责任公司。2003 年 5 月，贵研铂业股份有限公司在上海证券交易所成功发行与上市，跃上新的发展平台。2005 年 7 月，云南省委省政府实施大企业大集团战略，将昆明贵金属研究所与云锡集团整合重组。在新的产业格局下，贵研铂业股份有限公司的主要业务范围进一步扩大，生产装备水平进入国际先进行列，企业规模迅速扩张，生产经营进入了新一轮快速增长期。

回顾 70 年的历程，于 20 世纪 60 年代初期确定以贵金属为主要研究方向，由此开创了我国贵金属的研发事业。几十年来昆明贵金属研究所的研究范围逐步扩大，从事的研究开发涵盖了贵金属领域的所有学科，包括贵金属冶金(贵金属提取冶金、二次资源回收及综合利用、高纯贵金属等)、贵金属材料(贵金属精密合金材料、钎焊材料、涂层材料、复合材料、粉体与纳米材料、厚膜与薄膜材料、亚稳材料等)、贵金属化学与化工(贵金属催化化学、药物化学、化学合成等)、贵金属分析测试、贵金属相图、计算材料学、贵金属情报信息，以及非贵金属材料等，承担了国家贵金属领域

80%以上的科研项目，成为我国贵金属领域国家任务的主要承担者，为我国贵金属事业的发展奠定了坚实的基础。昆明贵金属研究所开发了300多个品种、4000多种规格的贵金属材料及产品，这些材料及产品服务于我国十余个部门的100多项重点军事工程项目和国民经济各个部门，为我国国防军工及国民经济的发展做出了重要贡献。昆明贵金属研究所是我国贵金属标准的归口单位，先后起草制定了贵金属国家标准、国家军用标准、行业标准等280余项，以及授权专利168项。以昆明贵金属研究所为主体或依托，分别建立了“国家贵金属材料工程技术研究中心”、“国家863计划成果产业化基地”、“国家进出口商品检验局贵金属认可实验室”、“中华人民共和国进出口企业”、“中国癌症基金会贵金属抗癌药物研究中心”、“有色金属总公司贵金属冶金重点实验室”、“有色金属标准样品定点研制单位”、“云南省金属材料中试基地”、“贵金属冶金重点实验室”、“科技事业单位档案管理国家二级单位”等。昆明贵金属研究所还是“中国有色金属学会贵金属学术委员会”的主任委员单位、全国“贵金属信息网”的网长单位，以及“国际贵金属学会”、“国际相图委员会”、“国际热分析协会”的团体会员单位。昆明贵金属研究所主办及编辑出版的《贵金属》期刊是我国唯一的贵金属学术刊物，也是向国内外公开发行的中国科技核心期刊之一，在国内外贵金属界具有较大影响。在出成果的同时，昆明贵金属研究所培养和造就了一支具有一定理论基础和实践经验，能够承担国家综合性较强的科学技术课题，能够开拓新研究领域的科技队伍，培养了几代“贵研人”，他们中有中国工程院院士、享受国务院特殊津贴专家、云南省有突出贡献的专业技术人才、云南省政府特殊津贴人员、云南省中青年学术与技术带头人、云南省学术及技术带头人后备人才、云南省技术创新人才，拥有硕士点、与昆明理工大学共建的博士点、博士后流动站，使前人开创的贵金属事业后继有人。由于对我国国防工业和国民经济发展起举足轻重的作用和作出的重大贡献，昆明贵金属研究所先后获得了国家科技进步特等奖、一等奖和国家自然科学奖、发明奖和科技进步奖在内的国家级和省部级奖励共500多项。

值此昆明贵金属研究所成立70周年之际，我们深切地怀念我国著名冶金学家周仁先生和贵金属领域的主要奠基人和开拓者谭庆麟先生。正是先辈们的爱国精神、敏锐的洞察能力、严谨的科学态度和抓住机遇、不畏艰难的工作作风，加上全体职工的共同努力，才使昆明贵金属研究所以诞生。

70年来昆明贵金属研究所的全体职工，为昆明贵金属研究所的成长、发展和辉煌，勤奋工作，默默奉献，贡献了毕生的精力。几代“贵研人”的无私奉献和取得的丰硕成果，是昆明贵金属研究所赖以生存与发展的基石，是我们继往开来、创造辉煌未来的精神财富，它将激励新一代贵研人更加努力拼搏，去跻身贵金属科学国际前沿。

致谢：文中引用大量所史资料及所档案资料，特此致谢。

# 铂族金属化学冶金理论研究的回顾与展望

陈 景

## 1 前 言

铂族金属冶金通常分为提取富集与精炼 2 个阶段。提取富集是根据铂族金属具有还原电位高, 不易被氧化的共性, 通过硫化铜镍矿浮选精矿的造钼熔炼捕集, 氧化吹炼, 高镍钼或铜镍合金的加压酸浸, 控制电位氯化等技术不断分离矿物原料中的脉石成分和各种贱金属, 使铂族金属品位从 g/t 级提高到百分之几十的过程。精炼是利用铂、钯、铑、铱、钌、铇彼此化学性质差异的个性, 通过溶解、蒸馏、选择性沉淀、离子交换、溶剂萃取等技术进行分离提纯, 使各个元素达到商品金属要求的过程。精炼技术使用的都是化学方法, 而且涉及的是铂族金属配位化学, 作者将其称之为化学冶金。

20 世纪 60 年代初, 昆明贵金属研究所在国内最早开展铂族金属分离、提纯研究, 并承担“硝酸工业用废铂催化网再生工艺”和“甘肃金川资源综合利用中贵金属提取工艺”的研究任务。当时, 文献中很难找到有用的资料, 更无相关的基础理论研究的报道。究其原因可能是: ① 全世界的铂族金属产量很小, 1960 年西方国家的年总产量仅约 30t, 从事铂族金属冶金的科研人员不多, 而且生产中所用的精炼方法各国都有传统保密的习惯。② 铂族金属在水溶液中都以配离子形态存在, 配位体种类、配位数、中心离子价态以及配离子的几何构型十分复杂, 与贱金属阳离子在湿法冶金反应中的行为有较大差异, 从事有色贱金属冶金研究的学者对配位化学比较陌生。③ 国外按铂族金属在矿石中的含量及浸溶反应的难易, 把数量多, 可被王水溶解的铂、钯称为主铂族 (Primary platinum metals), 把数量很少, 王水不溶的铑、铱、钌、铇称为附铂族 (Secondary platinum metals), 这样就很难从原子、分子层次了解各种反应机理。

在从事铂族金属精炼工艺研究的实践中, 作者发现了许多难以解释的化学反应现象, 如为什么  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  是稳定的难溶沉淀, 而  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  却在热水中自动还原至  $\text{PdCl}_4^{2-}$  放出氯气而溶解; 为什么  $\text{IrCl}_6^{3-}$  还原为金属的标准电极电位高于  $\text{RhCl}_6^{3-}$ , 但前者不能被 Cu 置换, 后者却能被 Cu 置换; 为什么气态的  $\text{OsO}_4$  和  $\text{RuO}_4$  通过 3 级含乙醇的盐酸溶液时, 前者不能被吸收, 后者却被还原为  $\text{H}_3\text{RuCl}_6$  而被吸收。凡此种种, 在文献资料中都找不到答案。20 世纪 80 年代初, 作者的课题组研究从金川贵金属车间的铑钌蒸馏残液中分离提纯金、铂、钯、铑、铱的工艺流程, 从大量实验工作中, 归纳出如下所述的一些反应规律, 然后又从铂族金属原子结构的差异进行机理探讨与分析。20 多年来, 初步形成了比较完整的贵金属化学冶金理论。这些理论在科研和生产实践中, 基本上能较满意地解释各种各样的反应现象以及预测一些新的反应结果。

## 2 研究和归纳提出的反应规律

### 2.1 铂族金属配离子或配合物的稳定性与原子结构的关系

对于铂族金属配离子的稳定性, 要区分热力学稳定性和动力学稳定性。通常前者可用配离子发生一水合反应的平衡常数大小, 即反应可进行的程度来衡量; 后者则用一水合反应的速率常数来衡

量，速率常数小可称为惰性大，或活性小。当按轻铂族 Ru、Rh、Pd 和重铂族 Os、Ir、Pt 来进行分类时，我们发现重铂族配离子或配合物比相应的轻铂族配离子或配合物具有更高的热力学稳定性和更大的动力学惰性<sup>[1-2]</sup>。可举例如： $\text{PtCl}_6^{2-} > \text{PdCl}_6^{2-}$ 、 $\text{PtCl}_4^{2-} > \text{PdCl}_4^{2-}$ 、 $\text{IrCl}_6^{3-} > \text{RhCl}_6^{3-}$ 、 $\text{OsO}_4 > \text{RuO}_4$  等。产生这条规律的原因是重铂族原子结构中含有 14 个 4f 电子，“镧系收缩”的影响使重铂族与对应的轻铂族具有几乎相同的离子半径，另一方面 4f 电子对 5d 轨道屏蔽不良，又使重铂族原子核吸引外层价电子的有效核电荷  $Z^*$  高于轻铂族，用简单的 Slater 算法得出的  $Z^*$  值可明显地看出这种差异。近年来，用第六周期元素受“相对论效应”的影响更大也可解释此规律，但不如用有效核电荷进行解释那样直观。

### 2.2 贵金属配离子配体取代和还原反应的活性顺序

在铂族金属精炼生产中，经常会遇到 Au、Pd、Pt、Rh、Ir 的氯配离子共存的混合溶液。我们发现  $\text{Na}_2\text{S}$  可选择性定量沉淀 Au(III)、Pd(II)，但不能沉淀 Pt(IV)、Rh(III) 和 Ir(III)。此外，用活性铜粉、或铁粉、锌粉还原这些氯配离子时，其反应速度顺序也是  $\text{AuCl}_4^- > \text{PdCl}_4^{2-} > \text{PtCl}_6^{2-} > \text{RhCl}_6^{3-} > \text{IrCl}_6^{3-}$ 。为了解释这种现象，我们提出了反应活性常数  $K_a = 1/nme^{[3]}$ ，式中  $n$  为配位数， $m$  为配离子负电荷数， $e$  为中心原子的电负性或第一电离势。该公式的物理含义是配位数  $n$  愈高，中心离子愈难裸露，反应活性愈小；负电荷愈高，配离子水化层愈牢，反应活性愈小；电负性或第一电离势  $e$  愈高，中心离子有效核电荷愈正，配体愈不容易发生交换，反应活性愈小。计算数据完全符合贵金属氯配离子的反应活性顺序。

### 2.3 铂族金属氧化还原反应中的规律

在有色金属的湿法冶金中，氧化还原反应的难易可直接从标准电极电位  $E^0$  值计算出的  $\Delta G^0$  大小来判断。但在铂族金属中由于配离子的动力学惰性也对反应进行起着支配作用，常常使热力学的推断不符合反应现象。当用轻重铂族分类来排列一些常见反应的标准电极电位时，我们发现了 2 种不同的规律，见表 1。

表 1 铂族金属氧化还原反应的标准电极电位

| 氧化还原反应式                                                     | $E^0/\text{V}$ |      |     |      |
|-------------------------------------------------------------|----------------|------|-----|------|
|                                                             | 轻铂族            |      | 重铂族 |      |
| $\text{M}^{2+} + 2e = \text{M}$                             | Ru             | 0.45 | Os  | 0.85 |
|                                                             | Pd             | 0.83 | Pt  | 1.20 |
| $\text{M}^{3+} + 3e = \text{M}$                             | Rh             | 0.80 | Ir  | 1.00 |
| $\text{MCl}_4^{2-} + 2e = \text{M} + 4\text{Cl}^-$          | Pd             | 0.59 | Pt  | 0.75 |
| $\text{MBr}_4^{2-} + 2e = \text{M} + 4\text{Br}^-$          | Pd             | 0.49 | Pt  | 0.67 |
| $\text{MI}_4^{2-} + 2e = \text{M} + 4\text{I}^-$            | Pd             | 0.18 | Pt  | 0.40 |
| $\text{MCl}_6^{3-} + 3e = \text{M} + 6\text{Cl}^-$          | Rh             | 0.44 | Ir  | 0.77 |
| $\text{MCl}_6^{2-} + e = \text{MCl}_6^{3-}$                 | Ru             | 1.20 | Os  | 0.85 |
|                                                             | Rh             | 1.20 | Ir  | 0.93 |
| $\text{MCl}_6^{2-} + 2e = \text{MCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$ | Pd             | 1.29 | Pt  | 0.68 |
| $\text{MBr}_6^{2-} + 2e = \text{MBr}_4^{2-} + 2\text{Br}^-$ | Pd             | 0.99 | Pt  | 0.59 |
| $\text{MI}_6^{2-} + 2e = \text{MI}_4^{2-} + 2\text{I}^-$    | Pd             | 0.48 | Pt  | 0.39 |

从表 1 看出：① 直接还原到金属的标准电极电位  $E^0$  值是轻铂族低于重铂族，按热力学计算，轻铂族配离子的还原反应推动力应小于重铂族，但由于重铂族配离子的动力学惰性高，实际的反应现象是轻铂族配离子容易还原。② 从高价态配离子还原到低价态配离子的反应的  $E^0$  值，则是轻铂族高于重铂族。对此类反应推动力的热力学计算结果与实验现象一致。③ 随着配体从  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow$

$I^-$ ，同一种铂族金属的还原电位都逐渐降低。

为何还原到金属态的反应  $E^0$  值是轻铂族低于重铂族？作者用盖斯定律作了解释：当用能量循环模型描述还原反应时，涉及到元素的原子化热，而轻铂族的原子化热恰恰都低于相应的重铂族<sup>[4]</sup>。

## 2.4 铂族金属难溶配合物的分类及溶解度规律

直到现在，单个铂族金属的提纯也仍然离不开沉淀反应，但一直缺乏系统性的沉淀理论。我们把铂族金属的难溶配合物分为4类：一是疏水性的中性配合物，如  $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ ；二是疏水性的螯合物，如丁二酮肟钯；三是有机酸盐，如黄药( $C_2H_5OCS_2Na$ )与 Au、Pd 形成的黄原酸盐；四是配离子盐，配离子盐又可分为配阴离子与无机或有机阳离子的盐，以及配阴离子与配阳离子的盐。归纳提出了几条配离子盐的溶解度规律<sup>[5]</sup>，并从晶格能与水化能的关系，离子缔合的理论，以及“最小电荷密度原理”和“空腔效应”等概念进行了理论解释。

## 2.5 铂族金属溶剂萃取的机理及萃取顺序

铂族金属的溶剂萃取反应机理可分为配体交换机理、离子缔合机理、阴离子交换机理和萃合物溶剂化机理4类<sup>[6]</sup>，其中最主要的是前两类。国内外有相当多的学者对配位机理和离子缔合机理萃取铂族金属的各种萃取体系进行过大量研究。我们于1982年，实验研究了 TBP 萃取  $H_2PtCl_6$ 、 $H_2PdCl_6$ 、 $H_2IrCl_6$ 、 $H_2PtCl_4$ 、 $H_2PdCl_4$ 、 $H_3IrCl_6$ 、 $H_3RhCl_6$  等7种氯配酸<sup>[7]</sup>，认为在萃合物中是质子或(铈离子)被 TBP 溶剂化，而不是中性的铂族金属氯配酸分子被溶剂化；获得萃取率顺序  $MCl_6^{2-} > MCl_4^{2-} > MCl_6^{3-}$ ，严格符合“最小电荷密度原理”。并从热力学推导了一个萃取能变化  $\Delta E_{\text{萃取}}$  的公式；从动力学解释了离子缔合机理萃取速度快的原因。最早用实验指出了  $H_2SO_4$  有助萃作用， $HClO_4$  有强烈的抑萃作用，并进行了解释<sup>[8]</sup>。

## 2.6 贵金属在原子态和金属态时化学性质的差异

从化学及冶金中的大量实验结果，归纳出原子态贵金属的抗氧化稳定性是按周期表位置从左到右增强，即  $Ru < Rh < Pd < Ag$ ， $Os < Ir < Pt < Au$ 。但按金属态贵金属的原子化热、熔点及沸点判断，金属键的强度顺序却恰恰相反，即  $Ru > Rh > Pd > Ag$ ， $Os > Ir > Pt > Au$ 。当金属态贵金属在酸、碱中发生氧化、溶解或腐蚀反应时，涉及到原子的稳定性和金属键的强度，反应进行程度的顺序应是2种强度顺序的叠加。这样就可以解释诸如为什么  $(NH_4)_2IrCl_6$  在空气中焙烧得到的是  $IrO_2$ ， $(NH_4)_2PtCl_6$  在空气中焙烧却获得海绵 Pt，Pt 比 Ir 稳定；而金属态的 Ir 不溶于王水，金属态的 Pt 却可以溶于王水，Pt 比 Ir 不稳定等推理相悖的现象。这项工作提出了对元素的化学性质应区分原子态和金属态的概念<sup>[9]</sup>，并从贵金属原子结构理论和用金属键理论中的价键理论进行了解释。

## 2.7 火法冶金中贱金属及铈捕集贵金属的原理

在近年出版的几本有关贵金属冶金的著作中，对于贱金属捕集贵金属的原理都认为是“铂族金属和金、银与铁及有色金属铜、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”<sup>[10-11]</sup>。但从表2可以看出，Zn、Sn、Sb、Bi 的晶型结构和晶胞参数与 Pt、Pd、Ir、Ru、Rh、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 都明显小于贵金属，Sn、Sb、Pb、Bi 的原子半径则明显大于贵金属，这些贱金属也都可以有效地捕集贵金属<sup>[12]</sup>。因此，晶型结构、晶胞参数和原子半径都不能作为是否可以捕集贵金属的判据。

我们认为火法熔炼时都形成渣相和金属相，两相的微观结构有很大差异。渣相是一种熔融的玻璃体，由带负电荷基团的硅酸盐骨架与包含其中的  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  等正离子组成。渣相中只有共价键和离子键，价电子是定域电子。但金属相中的原子靠金属键束缚在一起，键电子可以自由流动。贵金属是一些电负性高、标准电极电位为正值元素，在还原熔炼过程中它们将先于贱金属被还原，在氧化吹炼过程中它们将后于贱金属被氧化。因此只要出现贱金属相，贵金属早已以原子态或原子团簇存在，它们不能进入渣相中，只能溶入金属相才可能与周围原子键合，降低体系的自由

表 2 贵金属和一些贱金属的特征参数

| 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  |
| 晶体类型                       | Ⅲ        | I     | I     | I      | Ⅲ       | I     | I     | I      |
| 晶胞参数/nm                    | 0.270 *  | 0.380 | 0.389 | 0.409  | 0.273 * | 0.384 | 0.392 | 0.408  |
| 密度/(g · cm <sup>-3</sup> ) | 12.30    | 12.42 | 12.03 | 10.49  | 22.48   | 22.4  | 21.45 | 19.32  |
| 熔点/℃                       | 2400     | 1960  | 1550  | 960.5  | 2700    | 2454  | 1769  | 1064.4 |
| 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  |
| 晶体类型                       | Ⅱ        | I     | I     | Ⅲ      | Ⅳ       | V     | I     | I      |
| 晶胞参数/nm                    | 0.359 ** | 0.353 | 0.361 | —      | —       | —     | 0.495 | —      |
| 密度/(g · cm <sup>-3</sup> ) | 7.86     | 8.91  | 8.89  | 7.14   | 7.27    | 6.68  | 11.34 | 9.75   |
| 熔点/℃                       | 1535     | 1453  | 1083  | 419.53 | 231.93  | 630.5 | 327.4 | 271.3  |

注：表中 I 表示面心密堆、Ⅱ体心密堆、Ⅲ六方密堆、Ⅳ金刚石结构、V三方晶系。

\* 六方晶型中的  $\alpha$  轴值，\*\*  $\gamma$ -Fe 的晶胞参数。

能。至于铜铈、镍铈能捕集贵金属的原因，是铈在高温熔融状态下具有一定的类金属性<sup>[12]</sup>，如工厂的高镍铈在 1200 ~ 1400℃ 时，电导率可以高达  $9 \times 10^3$  s/cm，而且电导率温度系数为明显的负值。与此相反，熔渣是不导电的，如 FeO-SiO<sub>2</sub> 系的熔体，在 1400℃ 时，电导率仅为 5s/cm。

上述这些从科研实践归纳出的反应规律以及深入到原子结构层次的理论观点，已经解释了我们 在贵金属冶金研究中观察到的种种现象。如 PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在沉淀、置换、萃取和离子交换反应中常常具有 2 种反应机理<sup>[13]</sup>；在加压氰化反应中 Pd 的氰化浸出率高于 Pt，但在高于 160℃ 后 Pd(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> 发生还原分解<sup>[14]</sup>；金属铈不溶于王水，但在 Al 碎化处理后的超细铈粉可溶于 HCl 或 HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等等。此外，作者还从原子层次探讨了贵金属在提取冶金过程中的行为<sup>[15]</sup>，以及铂族金属的物理性质与原子结构的关系<sup>[16]</sup>。当然许多理论观点还属于现象归纳出的定性规律，还有待更多学者的发展和指正。

### 3 展 望

基础研究是应用研究的基础。对于铂族金属冶炼过程中物理化学问题的研究，虽然我们已从原子、分子层次做了一些工作，但多属于定性的反应规律的归纳。在 21 世纪，人类面临资源枯竭、环境污染严重、人口继续膨胀的危机，所有学科的发展都必须考虑人类社会可持续发展这个大前提。我国政府已提出了建设资源节约型及环境友好型和谐社会的要求，铂族金属提取冶金及二次资源回收虽然规模很小，但企业多而分散，且涉及剧毒试剂、强酸和强氧化性介质，环境污染不容忽视。贵金属冶金工艺的科研开发将以清洁生产、环境友好、低能耗、低成本、高综合回收为目标，结合我国资源特点，还要重视低品位矿和难处理矿的开发技术。要敢于突破传统思路，勇于探索，开发原创性强，甚至具有革命性、里程碑性的冶金技术。这就要求本领域的科技工作者继续重视基础性研究及应用基础研究。

(1) 要继续深化对贵金属元素物理化学性质与原子结构关系的认识。我们需要进一步了解贵金属在周期表所有金属元素中为什么具有最高的化学稳定性？为什么具有最强的形成配合物的能力？为什么具有最好的催化活性等问题。了解铂族金属共有性质与贱金属性质差异的根本原因，将有助于寻求更有效的贵贱金属的分离方法。

(2) 深入研究 4d、5d 贵金属个性差异与原子结构的关系，这里存在着按周期表位置横向过渡

的差异和纵向过渡的差异。对于 5d 贵金属配合物的热力学稳定性和动力学惰性高于 4d 贵金属配合物的规律,可以探索半定量或定量描述的方法。又如 Pt(II)配合物的配位基取代反应受控于反位效应,而 Pd(II)配合物却不存在反位效应,这在现代无机化学中也缺乏关注和解释。研究贵金属之间个性差异的原因,将有助于寻求更有效的贵金属相互分离的方法。

(3) 深入研究传统火法和全湿法处理铜镍硫化矿浮选精矿 2 种工艺富集铂族金属的原理,从原子层次研究 2 种工艺主要单元过程的物理化学,洞察各种单元反应的优缺点及适应的资源类型。

(4) 研究开发处理低品位多金属复杂矿的清洁生产工艺及相应的基础理论。研究冶金过程外场强化、过程耦合与新型反应器设计的物理化学基础。

(5) 贵金属的抗腐蚀性和难浸溶性与金属键特性有关,现有金属键理论中的价键理论和能带理论各有优缺点,前者易为冶金工作者理解,后者便于材料工作者应用,都需要深化和发展。近几年的许多新发现,如有机导电聚合物、分子开关等对传统的金属导电理论提出了新的挑战,揭示贵金属的金属键本质,深化对贵金属在原子态、纳米态、晶态、块状时物化性质差异的认识,将有助于寻求溶样的清洁方法及二次资源回收工艺的优化。

总之,在充分重视实践的基础上,按敢为人先的创新精神去发展贵金属冶金化学的基础理论,则必将反过来促进贵金属冶金工艺研究的快速发展。节能减排、清洁、高效的新工艺主要将出现在多种学科的交叉点上。

## 参考文献

- [1] 陈景. 铂族金属配合物稳定性与原子结构的关系[J]. 贵金属, 1984, 5(3): 1-8.
- [2] 陈景. 再论轻重铂族元素配合物化学性质的差异[J]. 贵金属, 1994, 5(3): 1-8.
- [3] 陈景. 贵金属氯配离子与亲核试剂反应的活性顺序[J]. 贵金属, 1985, 6(3): 12-20.
- [4] 陈景. 铂族金属氧化还原反应的规律[J]. 贵金属, 1991, 12(1): 9-16.
- [5] 陈景. 铂族金属难溶配合物的分类及溶解度规律[J]. 贵金属, 1994, 15(1): 15-24.
- [6] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 592.
- [7] 陈景, 杨正芬, 崔宁. 磷酸三丁酯及烷基氧化膦萃取铂族金属氯络酸的机理[J]. 金属学报, 1982, 18(2): 235-244.
- [8] 陈景, 杨正芬, 崔宁. 硫酸和高氯酸对 TBP 萃取铂族金属的影响[J]. 贵金属, 1986, 7(4): 7-15.
- [9] 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):
- [10] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 167.
- [11] 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.
- [12] 陈景. 火法冶金中贱金属及铈捕集贵金属原理的讨论[J]. 中国工程科学, 2007, 9(5): 11-15.
- [13] 陈景. 钯(II)氯配离子在一些化学反应中的两种反应现象及机理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 327-333.
- [14] 黄昆, 陈景. Pt 族金属在加压氰化过程中的行为探讨[J]. 金属学报, 2004, 40(3): 270-274.
- [15] 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.
- [16] 陈景. 贵金属物理性质与原子结构的关系[J]. 中国工程科学, 2000, 2(7): 66-73.

# 贵金属二次资源的回收与利用

王永录

我国是世界上最早生产和使用金、银的文明古国之一，也是少数的几个生产和使用大国。但在近代，金、银产量曾一度缩减，铂族金属长期处于空白<sup>[1-3]</sup>。新中国建立后，逐步恢复金、银生产，并开始建设矿产铂族金属生产基地。改革开放以来，发展更为迅速，2005 年矿产金 224.1t<sup>[5]</sup>，占世界 8.9%，居第 4 位（中国黄金协会称：2006 年为 240.078t）；2004 年产银 5637t（其中矿产银约 3400t<sup>[7]</sup>，国外统计为 1984.4t<sup>[6]</sup>）居世界第 4 位，净出口 2901t<sup>[7]</sup> [2006 年产量达 7196t（包括再生银），居世界第 3 位<sup>[14]</sup>]；新兴的铂族金属工业初步建立、2001 年矿产铂族金属突破 1000kg，进入世界次要生产国行列<sup>[2]</sup>。

随着国民经济的迅速发展，对贵金属的消费迅猛增加，我国现已成为贵金属消费大国：2005 年黄金制造业消费量 257t，其中饰品 198.0t（占 77%）、仅次于印度和意大利<sup>[5]</sup>；铂金饰品 2001 年为 40.43t、居世界第一，以后下降为 27.22t（2005 年），仍占世界饰品用量的 44.64%<sup>[8-9]</sup>；白银消费量（含再生银）2005 年达 2600t（其中饰品用约 500t），居世界第 4<sup>[14]</sup>。贵金属再生回收业随着国内消费量的迅速增长和贵金属市场的全面放开而蓬勃发展。

## 1 贵金属二次资源的特性

“再生”是指对废品进行处理、恢复其原有性能，使之成为新产品的过程。其所处理、加工的对象就称为“再生资源”。“二次资源”则是泛指包括“再生资源”在内的、除自然界原生资源以外的各种可供利用的资源，包括：生产、制造过程中产生的废料，已丧失使用性能及需要回收的所有含贵金属物料，其主要特点是<sup>[1-4]</sup>：

（1）品种繁多、规格庞杂。贵金属使用面广，因而废料的种类、形状、性质、品位各异。既有各种型材（管、棒、丝、片、箔）、异型材，又有颗粒、粉末以及各种制成品（如废弃的货币、器皿、工艺品、各种工业用元器件等）；既有较纯的贵金属及贵金属含量较高的合金，又有多种化合物、配合物，各种低贵金属含量的合金及复合材料；以及贵金属的镀、涂层，各种废液、废渣等等。品位则从万分之几（甚至到百万分之几）到几乎纯净的金属。

（2）流通多路、来源繁杂。主要来源有：① 在生产或制造过程中产生的废料、边角料及次生、派生的各种含贵金属物料；② 产品经使用后，性能变差或外形损坏，须重新加工者；③ 分散在众多消费者中，已丧失使用价值的贵金属首饰、器皿、用具及家用电器和各种电子产品中所含的贵金属零件、材料等。

（3）多持原状、价值犹存。贵金属具有物理、化学性质的高稳定性，虽然某种使用性能丧失，但仍基本保持原有形态；且因价值高，持有者乐于保存而易于搜集。但对过于分散、单件小、价值有限，且估价困难的废料，在广泛收集上仍然存在不少困难和限制。

## 2 回收价值及在国际大循环中的地位

### 2.1 回收价值

贵金属二次资源的利用价值越来越大<sup>[1-4]</sup>，主要是因为：

(1) 贵金属矿产资源有限，特别是金、银的可用工业储量相对较少。虽不断有新资源发现，但矿产资源不可再生，总会有濒行枯竭的时候；

(2) 二次资源中贵金属含量一般在 0.1% ~ 0.01% 以上，而原矿中金、铂族金属含量仅百万分之几或更低。因此，废料品位至少要比原矿高出几十到几百倍，回收成本也较低；

(3) 人类已生产并集聚了大量的贵金属。据不完全统计，截至 2004 年，已从矿石中生产的铂族金属约 10kt(1930 年前生产的仅约 32t)，金约 160kt(1900 年以前约 29.2kt)，银约 1180kt<sup>[3,5-6,8]</sup>。其中大部分都是 20 世纪生产的，除小部分作为珍贵文物或埋藏于地下(主要是金、银陪葬品)外，大多数已进入工业和人们的生活领域或作为国家及私人储备。随着其绝对量的不断增加，需要更新、再生回收的数量必将越来越大，特别是金、银，产出的数量已经远远超过矿产资源保有储量，这可由表 1 的数据进一步说明。

表 1 贵金属二次资源重要性对比说明/t

| 项 目       | 金       | 银         | 铂族金属   |
|-----------|---------|-----------|--------|
| 世界已知储量    | 42,000  | 270,000   | 71,000 |
| 已知储量基础    | 90,000  | 570,000   | 80,000 |
| 世界年矿产量    | 2,469.8 | 19,732    | ≈494   |
| 制造业年消费量   | 3,163.2 | 27,720    | ≈454   |
| 二次供给量     | 847.7   | 5,200     | -      |
| 世界累计已生产总量 | 160,000 | 1,180,000 | 10,000 |

注：①世界储量及储量基础<sup>[10]</sup>，世界年矿产量、加工消费量及二次供给量<sup>[5-6,8]</sup>为 2004 年数据。

②金、银消费量与矿产量的差额由再生回收、库存调节及政府出售补足。

③铂族金属消费量是指总需求量，多数年份消费量大体与供应量相当，并在一定范围内波动。2004 年因供给量和汽车排气净化催化剂用量变化，使钯的库存增加 44.5t。

④世界累计已生产总量，系根据多种文献提供的矿产量数据(到 2004 年)推算而得。

⑤尚未获得可供使用的数据。

在金、银的资源储量和矿产量排名中，我国虽然都居于世界前列，占有重要地位，但金尚不能完全满足国内需求。根据 2004 年数据，我国在世界贵金属资源储量、矿产量中的排名及与世界人均占有量的对比数据列于表 2，可知，我国都低于世界人均拥有量，特别是铂族金属更是属于稀缺矿种。

表 2 我国在世界贵金属资源储量、矿产量中的排名及人均占有量对比

| 项 目  | 储量<br>排名 | 储量占<br>世界/% | 储量占世界<br>人均/% | 矿产量<br>排名 | 矿产量占<br>世界/% | 矿产量占世界<br>人均/% |
|------|----------|-------------|---------------|-----------|--------------|----------------|
| 金    | 7~8      | 2.86        | 20            | 4         | 8.6          | 39             |
| 银    | 5        | 9.6         | 50            | 4         | 10.1         | 46             |
| 铂族金属 | 6        | 0.44        | 2             | 6         | 0.25         | 1.1            |

### 2.2 金

金的工业应用仍主要是首饰品(所占比例虽从 1997 年的 79%，降为 2005 年 61%，但年需求量

仍高达 2711.1t)，故再生金主要来自旧首饰的回收。2005 年，世界经加工的再生金 860.9t，主要由印度、沙特阿拉伯和也门、埃及、土耳其、印度尼西亚、美国、意大利、中国等供应。2005 年全球范围内地面黄金存量转移情况见图 1<sup>[5]</sup>。我国黄金消费，饰品约占 80%，1997 年达消费高潮（339t），后下降为 224.1t（2004 年），仅次于印度和美国（分别为：558.5 及 352.0t）。再生金产量则从 17t（1996 年）增至 41.7t（2005 年）<sup>[5]</sup>。

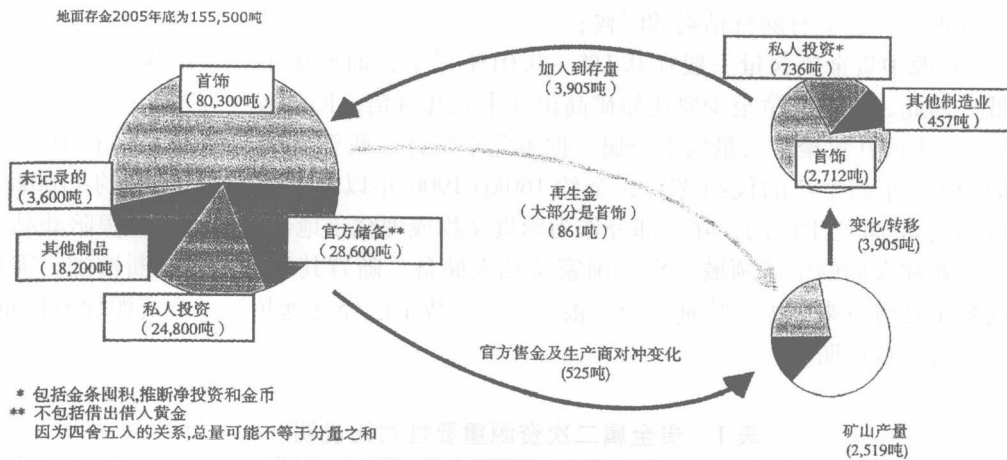


图 1 2005 年全球范围内地面黄金存量的转移情况

### 2.3 银

2004 年，银在电子电气方面的用量 5177t，焊料用银 1197t，摄影用银 5630t，首饰和银器用银 7698t，消费主要仍集中在发达国家<sup>[6]</sup>。再生银是世界银需求量的重要供给源，1995 年 5067t 增至 2002 年 5819t（2004 年略降为 5633t），约占当年矿产银的 30%。大部分由发达国家供应（>80%），其中美国约占 1/3，日本、德国和英国则是另外 3 个废旧银料的回收中心，独联体国家、沙特阿拉伯和也门以及印度等国也都在 200t 以上<sup>[6]</sup>。

我国再生银的生产发展很快，第一次是在 1960～1962 年，为了还债和解决国内急需，国家组织将“银元”及废、杂银，集中送到有色冶炼厂加工为 99.92% 电解银，3 年（主要是 1960、1961 两年）共生产 4000 多吨<sup>[4]</sup>；第二次自 2001 年 1 月 1 日，我国取消白银“统购统销”以来，主要集中在湖南永新、浙江仙居、广东沿海等地，再生银的生产迅猛发展。由于银价高、政策刺激出口，众多企业千方百计挖掘多年积存的废、旧料，形成短期内大幅增产的局面。估计<sup>[7]</sup>我国目前的再生银年产量在 2000t 左右，具体原料来源及准确产量尚无法统计。

### 2.4 铂族金属

世界铂族金属产量一直在快速增长，1993～2005 年，铂、钯、铑分别增长 48.7%、96%、100.5%。1995～2005 年钌、铱分别增长 158.4%、138.5%。铂族金属的供应仍然保持以南非、俄罗斯为主的格局，但北美和其他地区的供应量开始增加<sup>[8]</sup>。我国铂族金属产量虽在 2001 年起突破 1t（仅占世界产量的 0.25%）有显著增长，但远不能满足国内需要，因而对再生回收尤为重视，从 20 世纪 70 年代开始，再生回收量一直超过矿产量，成为国内供给的重要来源。近年来，世界铂族金属的应用有以下特点<sup>[8-9]</sup>：

（1）大部分铂族金属仍主要被发达国家消费，近年来由于发展中国家现代工业迅速崛起，导致铂族金属用量增长加快，使发达地区所占的比例呈下降趋势。欧洲、日本、北美等发达地区用量在世界总量中所占的比例为：1990 年，铂 90.3%、钯 91.9%；2005 年，铂 70.4%、钯 64.2%；分别减少 18.3% 和 28.5%。