

Os
Ir
Ru
Rh
Pd

铂族金属

性质
冶金
材料
应用

● 冶金工业出版社

铂 族 金 属

性质 冶金 材料 应用

谭庆麟 阙振寰 主编

冶金工业出版社

前 言

早在哥伦布发现美洲大陆之前，印第安人就已能将铂制成饰物了。但直到18世纪，人们才对它作深入的科学研究。铂族中的另外五个元素钌、铑、钇、铑和钐则是上世纪才被发现的，至今只有百多年历史。由于它们具有特殊的物理和化学性质，在人类社会科学技术发展中起到重要的作用。本世纪80年代以来，铂族金属的用途被进一步开发，深入到许多新学科和高技术领域，如计算机、全球通讯系统、新能源、生物工程、空间和海洋技术等，并起着越来越重要的作用。为适应我国铂族金属工业的发展，编者不揣冒昧，组织若干从事实际工作多年的铂族金属专家编著有关章节，由编者总其成。

书中重点介绍铂族金属的矿物资源和二次资源及其富集、提取、冶炼的工艺技术、生产流程，以及有关铂族金属和合金材料的理论和生产实践。对与铂族金属冶金、材料、应用密切相关的金属性质和化合物，尽量提供详尽资料。在阐述铂族金属的存在、性质、生产工艺技术和应用方面，力求系统和全面，以满足各方面读者的需要。

王永立、萧德辉二同志参与本书结构的讨论、初稿的审定及文字修改工作。王文娜同志绘制了全部插图。对上述同志和各章的编著者以及为本书的出版而鼎力协作的同志们表示深切的谢意。

由于编者水平有限，不足和错误之处在所难免，尚希读者不吝指正。

编 者

1987.12.

目 录

1. 绪论	1
1.1 铂族金属的发现	1
1.2 铂族金属资源	3
1.3 铂族金属工业	5
1.4 铂族金属的应用发展	9
参考文献	10
2. 铂族金属的物理化学性质	11
2.1 铂族在元素周期表中的位置	11
2.2 热学性质	13
2.3 力学性质	14
2.4 电学和磁学性质	16
2.5 光学性质	20
2.6 氧化还原性质	20
2.7 铂族金属与常见试剂的反应	33
2.8 铂族金属与气体的作用	37
2.9 催化活性	38
2.10 生化特性	40
参考文献	42
3. 铂族金属化合物	43
3.1 氧化物	43
3.2 氢氧化物或水合氧化物	50
3.3 硫化物和硫酸盐	52
3.4 氯化物	56
3.5 配位化合物	63
参考文献	110
4. 铂族金属资源	112
4.1 在自然界的分布	112

4.2 成矿过程	113
4.3 矿床分类及经济价值	115
4.3.1 原生铂或铂铬矿床	115
4.3.2 砂铂矿、铂金及钨铼金共生砂矿	116
4.3.3 镍、铜、铂族共生硫化矿	116
4.3.4 其他共生矿床	116
4.4 矿藏分布及储量	117
4.5 原生铂矿及砂铂矿	118
4.5.1 乌拉尔原生铂矿及砂矿	120
4.5.2 阿尔丹原生铂矿及砂矿	123
4.5.3 南非布什维尔德的管状岩体	125
4.6 主要铂族金属矿物	125
4.6.1 自然铂类矿物	128
4.6.2 自然钨铼矿物	128
4.7 含铂硫化铜镍矿	130
4.7.1 矿床类型及矿物特点	130
4.7.2 南非铂矿	132
4.7.3 美国斯替尔瓦特杂岩体	136
4.7.4 苏联的共生矿	137
4.7.5 加拿大的共生矿	138
4.7.6 中国的共生矿	140
4.7.7 津巴布韦尚加尼硫化镍矿	144
4.7.8 澳大利亚硫化镍矿床	144
4.8 其他铂矿资源	145
4.8.1 铜矿床	145
4.8.2 铜钼矿床及含铜砂岩	146
4.8.3 含铜黑色页岩	148
4.8.4 含金、铂-硫化物石英脉矿床	148
4.8.5 含铂的锰矿	148
4.9 铂矿资源的前景	148
4.10 世界铂矿的开采	149
4.10.1 砂铂矿的开采及生产	149
4.10.2 共生矿的开采及生产	151

4.10.3 世界历年产量	153
参考文献	155
5. 铂族金属的富集与提取	156
5.1 选矿	156
5.1.1 重力选矿	156
5.1.2 浮选	159
5.1.3 重选-浮选联合流程	162
5.1.4 其他原料及二次资源的选矿	164
5.2 熔炼	166
5.2.1 贵金属的捕集剂	166
5.2.2 还原熔炼时铂族金属的行为	168
5.2.3 氧化吹炼时铂族金属的行为	168
5.2.4 钨、钼在火法冶金中的行为	169
5.2.5 低品位共生矿的熔炼富集	172
5.3 电解	175
5.3.1 铂族金属在电解中的行为	175
5.3.2 影响铂族金属分散的主要因素	177
5.3.3 含铂族阳极泥的组成及特点	181
5.4 选择性浸出	184
5.4.1 常见无机酸选择性浸出	185
5.4.2 氯气选择性浸出贱金属	188
5.4.3 HCl/Cl_2 溶解贵金属	193
5.4.4 次氯酸盐或氯酸盐溶解贵金属	196
5.5 焙烧	198
5.5.1 硫酸盐化焙烧	198
5.5.2 氧化焙烧	202
5.5.3 氯化焙烧	202
5.6 气化及蒸馏	208
5.6.1 羰基法除镍富集铂族金属	208
5.6.2 钨、钼蒸馏	209
5.7 加压浸出	212
5.7.1 铂族金属加压浸出时的行为及损失	212
5.7.2 加压酸浸	218

5.7.3 自变介质加压浸出	221
5.8 脱硫	230
5.8.1 热滤、蒸馏	230
5.8.2 溶解萃取	233
5.9 含贵金属稀溶液的处理	238
5.9.1 置换	238
5.9.2 选择沉淀	239
5.9.3 电积	243
5.9.4 吸附	245
5.10 工艺选择	249
5.10.1 工艺选择的一般原则	249
5.10.2 砂矿和原生铂矿的处理工艺	251
5.10.3 从硫化铜镍矿中提取铂族金属	251
5.10.4 从阳极泥中提取铂族金属	252
参考文献	260
6. 铂族金属的精炼	264
6.1 概述	264
6.2 分离方法及典型流程	264
6.2.1 原料的溶解方法	264
6.2.2 铂族金属与贱金属的分离	267
6.2.3 铂族金属与金的分离	274
6.2.4 铂族金属的相互分离	278
6.2.5 几个传统典型流程	291
6.3 精炼	292
6.3.1 铂的精炼	293
6.3.2 钯的精炼	296
6.3.3 铑和铱的精炼	298
6.3.4 钌和钨的精炼	302
6.4 粉末产品	306
6.4.1 还原法	307
6.4.2 热分解法	308
6.4.3 喷粉法	309
6.4.4 水解沉淀法	309

6.5 金属单晶	310
6.5.1 制备方法	310
6.5.2 铂族金属单晶	312
参考文献	314
7. 铂族金属学及电学性质理论	316
7.1 概述	316
7.2 晶体结构和电子结构	316
7.2.1 晶体结构	316
7.2.2 电子结构	318
7.3 合金理论	324
7.4 二元及多元合金相图	327
7.4.1 铂族金属二元系相图	327
7.4.2 铂族金属多元系相图	328
7.5 中间相或金属间化合物	335
7.6 纯金属的电学性质	383
7.6.1 高温下热电阻理论	383
7.6.2 纯金属在压强作用下电阻的变化	386
7.6.3 纯金属的电阻应变灵敏度系数	388
7.6.4 冷加工对铂族金属电阻率的影响	390
7.6.5 纯金属的热电性质	391
7.7 合金的电学性质	395
7.7.1 稀浓度合金的电学性质	395
7.7.2 高浓度固溶体合金的电学性质	406
7.7.3 机械混合物的电学性质	419
参考文献	423
8. 铂族金属合金	425
8.1 概述	425
8.2 合金化元素	426
8.3 杂质元素	438
8.4 熔铸	441
8.5 压力加工	456
8.5.1 纯金属的压力加工	457
8.5.2 合金的压力加工	459

8.6	热处理	462
8.6.1	铂族金属及其合金的氧化与挥发	463
8.6.2	铂族金属及其合金的退火	469
8.7	复合材料	474
8.7.1	涂层复合	474
8.7.2	层状复合	475
8.7.3	微粒子弥散强化复合	477
8.8	金相显示	481
8.9	金属玻璃	485
8.9.1	金属玻璃的制备方法	486
8.9.2	金属玻璃的性质与应用	492
	参考文献	496
9.	铂族金属再生	499
9.1	概述	499
9.2	二次资源及其分类	503
9.2.1	二次资源	503
9.2.2	分类	508
9.3	取样方法	508
9.3.1	多尔 (Dore) 合金	509
9.3.2	清扫废料	510
9.3.3	铸锭废料	512
9.3.4	电子工业中的废料	512
9.4	从废液中回收铂族金属	513
9.4.1	置换法及还原法	514
9.4.2	溶剂萃取法	517
9.4.3	离子交换法	520
9.4.4	其他方法	522
9.5	合金废料的再生	525
9.5.1	铂铑钯合金废料	526
9.5.2	铂铱合金废料	530
9.5.3	钯铱合金废料	532
9.5.4	铑铱合金废料	533
9.6	废催化剂的再生	538

9.6.1 湿法富集	540
9.6.2 火法富集	545
9.6.3 从均相催化剂中回收铂族金属	549
9.7 从复杂废料中回收铂族金属	551
9.7.1 湿法富集	551
9.7.2 火法富集	552
参考文献	558
10. 铂族金属电镀	562
10.1 电镀通论	562
10.1.1 铂族金属镀层的特性	562
10.1.2 熔融氧化物的电镀	564
10.1.3 化学镀	564
10.2 镀铂	564
10.2.1 概述	564
10.2.2 镀铂工艺	565
10.3 镀钯	570
10.3.1 概述	570
10.3.2 镀钯工艺	570
10.4 镀铑	573
10.4.1 概述	573
10.4.2 镀铑工艺	574
10.5 镀钌、铱、钨	577
10.5.1 钌的电镀	577
10.5.2 铱的电镀	580
10.5.3 钨的电镀	580
参考文献	581
11. 铂族金属的用途	583
11.1 催化剂	583
11.1.1 汽车废气净化催化剂	583
11.1.2 硝酸生产用铂催化剂	584
11.1.3 石油重整催化剂	585
11.1.4 化工合成催化剂	585
11.1.5 燃料电池催化剂	585

11.2 玻璃和玻璃纤维工业	588
11.2.1 合金强化	588
11.2.2 弥散强化铂	592
11.2.3 复合强化	594
11.3 坩埚和实验器皿	594
11.4 电极	595
11.4.1 电解电极	595
11.4.2 燃料电池电极	596
11.4.3 阴极保护防腐电极	597
11.5 氢气净化	598
11.6 仪器仪表材料	604
11.6.1 电触头材料	605
11.6.2 精密电位器绕组材料	609
11.6.3 高温应变材料	612
11.7 温度测量	616
11.7.1 电阻温度计	617
11.7.2 热电偶	622
11.8 磁、弹性材料	627
11.8.1 磁性材料	627
11.8.2 弹性材料	628
11.9 微电子材料	629
11.9.1 导电带浆料	630
11.9.2 厚膜电阻浆料	633
11.9.3 电阻浆料	633
11.10 钎料	635
11.11 其他用途	637
11.11.1 高温合金	637
11.11.2 抗腐蚀材料	638
11.11.3 在医药中的应用	638
11.11.4 饰品	641
参考文献	643

1. 绪 论

谭庆麟 阙振寰

1.1 铂族金属的发现

铂族金属包括铂、钯、铑、铱、钌、钴六个元素，它们与金、银统称为贵金属。铂族金属在地壳中的含量极低（克拉克值为 $0.001 \sim 0.01 \times 10^{-6}$ ）且分散，通常以微量组分存在于某些基性及超基性的火成岩中，因而较金、银发现为晚。

1900年法国科学家柏赛罗特（Marcelin Berthelot）分析古埃及公元前七世纪的一件文物，发现这个一面是金而另一面是银刻着象形图案的盒子上，在图案间镶有一小条天然铂。这是有考据的人类最早发现铂并制成器物的实例。

我国古代工匠发现的性质不同于银的“金刺”或“毒银”，是在淘洗的金沙中得到的一种硬度极高。难以熔化的银灰色颗粒。今天看来显然是天然铂或钨化铱之类的矿物。虽然发现“毒银”的说法已很久远，但无明确的文字记载。古罗马和古希腊在矿冶方面也无发现铂的可靠记载。

有趣的是，在哥伦布发现美洲之前，厄瓜多尔和哥伦比亚的土著印第安人就已用天然铂或铂与金、钯、铑、铱的天然合金制成精巧的耳、鼻、唇饰物。1865年厄瓜多尔独立后，地质学家沃尔夫（Theodor Wolf）在厄瓜多尔西北部海岸地区挖掘到一批精巧的小首饰，是海潮从土著墓葬中冲刷出来的。其中的一小块铂铸件，经过分析含84.95%铂，4.64%（钯、铑、铱）、6.94%铁，还有略高于1%的铜。其他的样品经过分析，证实是含铂的金合金。后来在1907年和1912年又相继发现在厄瓜多尔圣地亚哥河口的一个小岛托利塔（La Tolita）上的墓葬中，也有这种精工

制造的饰物，从而认为美洲厄瓜多尔的土著工匠是世界上最先制造出铂族金属饰物的民族。

第一次有记载论述到铂的是西班牙海军军官和科学家尤尔拉 (Antonio de Ulloa)。1736年5月他陪同巴黎科学院测量赤道子午线弧度的探险队到达基多 (Quito)，1748年在西班牙出版了他写的探险纪事。他把所发现的未知金属叫做新格拉纳达 (New Granada) 乔科 (Choco) 地区矿中的“Platina”，意思是小银。他描述从金沙中把小银分离出来是“乏味和花钱”的工作，并认为金矿中如含小银过高，会使金矿变得无价值。但由于认识到小银的存在，引起了人们的注意。经过对它不断的研究，逐渐认为它是一种金属，使天然铂从一个奇怪的，甚至是无用的或有害的“砂砾”，成为金属元素之一，而被当时的欧洲人称为第八号金属 (欧洲古代只知道有七种金属，即金、银、汞、铜、铁、锡、铅)。

第一个作为科学研究的铂样品是在1741年由一个冶金学家伍德 (Charles Wood) 从牙买加带到英国的。这种新金属立即引起了英、法、德、西、瑞典等国科学家的极大兴趣。其中英国的沃拉斯顿 (William Hyde Wollaston) 于1802年用氯化铵从王水溶液中沉淀氯铂酸盐，在母液中发现了钯，并以1802年新发现的小行星“Pallas”命名。

1803年法国采矿工程师柯立特地斯柯提尔 (H.V.Collet-Descotils) 从王水溶粗铂后的残渣中分离出了一种新金属。同一时期德弗克洛依 (Antoine Francoise de Fourcroy) 与其助手弗奎林 (Nicholas Louis Vauquelin) 也报道了王水不溶黑渣碱熔后用水浸出得到一种绿色溶液和绿色絮状固体，此固体用酸溶后经研究认为是一新物质，希望从其中离析出金属，以便确认。1803年夏，英国学者坦南特 (Smithson Tennant) 开始研究王水溶铂所剩残渣，并发现新物质不仅一种，而是两种。一种是其化合物有多变的颜色，命名为铱 (拉丁文意为虹)；另一种其氧化物能挥发出特殊气味，命名为锇 (希腊文意为气味)。在1804年

坦南特在英国皇家学会宣读了他的研究论文。

在坦南特宣读其论文后三天，沃拉斯顿在英国皇家学会宣布了他从铂矿中发现一种新金属，其化合物的稀溶液有美丽的红色，命名为铑(希腊文意为玫瑰)。

铂族元素的第六个成员是俄国喀山大学化学教授克劳斯(Karl Karlovich Klaus)于1844年发现的。他检验了奥森(Gottfried Wilhelm Osann)在1827年从乌拉尔铂矿中分离出的三个新元素，发现并不纯净，但其中确有一种新金属。他用碱熔钨化铋残渣，用水浸出得到一橙色溶液，经硝酸处理沉出一黑色沉淀，再将沉淀在王水中蒸馏分离了四氧化钨，加入氯化铵后得到一种新的氯配铵盐，经煅烧后获得6g金属，这是人类第一次制得的一种新金属，他命名为钌(拉丁文意为俄罗斯)。

1.2 铂族金属资源

从18世纪30年代开始至19世纪20年代世界铂族金属资源主要有新格拉纳达的砂铂矿，最初发现的是乔科地区的冲积矿，后来在1926年溯源至迈德林(Medellin)又发现了高山脉矿。哥伦比亚的铂矿在人类发现除钌以外的五个铂族元素的过程中起到了重要作用，并为初期对这些元素性质的研究及饰物制造提供了原料。直到现在，哥伦比亚的铂族金属生产仍然集中在迈德林地区，每年约产出373kg(12000盎司)。

1819年在沙俄乌拉尔发现砂铂矿，含70~80%铂，其余为贱金属和少量其他铂族金属。自开采累积到1920年约生产了220t铂，在一个世纪的时期内产量居于世界首位，并成为世界铂族金属的主要供应地，是铂首饰和货币的主要来源。这一时期创立了经典的铂族金属分离和提纯的方法，铂族金属工业开始萌芽。世界上最大的几个铂族金属企业，如英国的江森马太，德国的弗里德里希罗斯勒(1928年更名为德古萨)和海洛依斯，法国的德斯莫提斯昆奈森，美国的毕晓普(1927年成为江森马太的子公司)和贝克(1904年为恩格哈特接收)相继建立。1920年在苏联西伯利

亚的诺里斯克-塔纳地区发现含铂硫化铜镍矿床，1940年开采，以后成为苏联最大的铂族金属生产基地，目前占苏联总产量的90%，另有科拉半岛伴生矿产出8%，乌拉尔砂矿产出2%。该矿也是世界最大铂族资源之一。1986年苏联销往资本主义国家的铂为9020kg，约占这些国家进口总量的11%；钯为51632kg，约占55%。

1888年在加拿大安大略省的萨德伯里地区发现伴生铂族金属硫化铜镍矿，其后又发现马尼托巴的汤普森等矿区的铜镍矿中也伴生铂族金属。在加拿大炼镍厂得到的铂族精矿送至伦敦阿克统工厂和挪威的克科斯金森工厂精炼，本世纪20年代至50年代初期加拿大生产铂族金属量居世界首位。1986年加拿大销售铂4666kg，钯6220kg，分别占资本主义国家购入量的5.3%和6.7%，是世界第三铂族金属生产国。

1924年地质学家美伦斯基(Hans Merensky)发现南非德兰斯瓦中部的布什维尔德火成杂岩体(Bushveld Igneous Complex)中赋存铂族金属，称为美伦斯基层。已知铂储量达到9330 t (3亿盎司)，铂族金属储量15550~18660t。在美伦斯基层之下的UG2层，铂储量12440t，铂族金属储量24880~46660t，而且其中的铑含量比美伦斯基层约高三倍，加上板状层中的铂族金属储量，南非铂矿的总储量达到约62200t。如以1986年铂族金属需求量197t计，可供全世界使用300年。1986年南非供应世界市场73t铂，31.7 t 钯，分别占世界供应量的83%和34%。

1958年在我国西北部金川发现硫化铜镍矿床，金属储量仅次于加拿大萨德伯里而居世界第二位。萨德伯里是由40多个矿床组成，而金川镍矿是仅由四个矿段组成的一个矿床，所以如就单个矿床而言，金川镍矿是现今已发现的最大硫化铜镍矿床。金川镍矿中六个铂族金属俱全，以铂为主，铂钯之比约2/1。1966年该矿的采、选、冶第一期工程基本完成，并开始生产。金川铂族金属在我国经济建设和新技术的发展中将起到越来越大的作用。

1936年在美国蒙大拿州比灵斯西南地区发现斯替尔瓦特矿床，1987年开始开采。据美国矿务局估计铂族储量为6998 t，为美国现有储量的75%。此矿比南非布什维尔德岩体含铂量高很多，达到13~22 g/t，铂/钯=1/3.5。

1.3 铂族金属工业

在本世纪初尚无铂族金属的冶金和加工工业，当时只有一些小作坊。原因是资源有限，而且对铂族金属的性质知之甚少。尽管如此，到这一时期，还是积累了一些有关铂族金属的性质以及冶炼加工方面的知识，为其后的发展奠定了基础，有的方法一直沿用至今。

从哥伦比亚和乌拉尔获得的天然铂，可以锤打成饰物，但要使天然铂熔化或除去其中的杂质，在当时却是一种很难的技术。加神使天然铂熔化是最早的技术成就之一，这一方法是1751年谢弗(H. T. Scheffer)首创的。后经阿卡德(Franz Karl Achard)深入研究，使这一方法得到实用。阿卡德向天然铂中加入白砷和碳酸钾使铂熔化，然后再加热挥发砷，得到可锻铂。他还用同样的方法在模子中熔化天然铂，制得世界上第一只铂坩锅。加铅或铋至粒状天然铂，也可以使铂熔化，再用灰吹法除去铅等杂质，也可得到可锻铂。1758年马斯奎尔(Pierre Joseph Macquer)用直径约56 cm的透镜聚集阳光，使一小块烧结的铂部分熔化，熔化部分取出后，锤锻成了铂箔。1772年马斯奎尔和拉瓦锡(Antoine Laurent Lavoiser)曾用法国科学院的直径122 cm的大透镜熔化铂，但未获成功，而司金根(Count von Sickingen)却用同一装置熔化沉淀铂得到成功。沉淀铂被聚光加热后先冒烟，然后熔化为一体，能锤打成片。1782年派克(William Parker)用直径91 cm的透镜加热648 mg铂，30 s熔化。在感应加热电炉未出现的19世纪，最成功的熔化铂的方法是氢氧焰法。1782年拉瓦锡放少量铂在一碳块的空洞中，用氢氧焰加热使铂完全熔化。1857年戴维尔(Henri Sainte-Claire Deville)和戴柏莱(Jules Henri

Debray)使用煤气-氧吹管,并设计成可熔化大量铂或其他铂族金属的炉子,曾成功地一次熔铸236kg铂,使之工业化,此法一直沿用至20世纪20年代。

1754年路易斯(William Lewis)在英国皇家学会宣读论文阐述了用王水溶天然铂后用氯化铵沉淀,使铂与其他杂质分离的技术。1957年马格拉夫(Andreas Sigismund Marggraf)首先发现用锌、铁、铜等金属可从王水溶铂得到的溶液中沉淀出铂,他的实验还表明,加氯化铵得到的沉淀,当加热时又变为金属铂。1935年伯格斯特芬写给自然杂志的信中叙述他发现哥伦比亚印第安土著在现代粉末冶金方法未发明时,就已掌握了这种技术。印第安人将细粒铂与少量金粉混合放在木炭上,用吹管吹气,当金熔化后使铂粒粘结,取出后即可锤锻成形。铂现代粉冶技术是索波列夫斯基(Peter Grigorievich Sobolevsky)在1827年发明的。他将铂粉填于模内,用螺旋压机加压成块,然后在模中加热压块后,又在压机上加压,压块再经锻轧成片。沃拉斯顿用杠杆水平压机压制粉冶铂,所得产品的密度 $21.25\sim 21.5\text{g/cm}^3$,抗张强度约 $4.19\sim 5.58\text{t/cm}^2$,但在1928年他死前数周才公开了他的方法。

由于铂的分离提纯和精炼技术有了上述基础,加工技术也相应得到发展。最有代表性的是,1805年制出商品铂坩埚,1882年制成铱坩埚。拉制铂丝甚至直径 $2.54/10000\sim 2.54/30000\text{cm}$ 的极细丝,也由沃拉斯顿在1813年用包银的方法拉制成功。法国在1798年冲压出的康波弗米欧纪念章是最早的铂质纪念章,1823年法国还冲制了第一个钯纪念章。沙皇俄国从1828年开始冲制了面额为3、6和12卢布的铂币,分别重10.55g、20.7g、41.4g。1798年铸成质量标准原器千克铂,在1874年制造国际米原器和千克原器的高纯铱-铂合金铸锭尺寸达 $142\times 18\times 8\text{cm}^3$,重236kg。法国皇室金匠雅乃提(Marc Etienne Janety)在1786年已掌握加砷法制可锻铂,加工成咖啡壶、铂首饰及化学器皿的技艺。1789年西班牙国王卡洛斯三世送给鲍布皮乌斯六世的铂酒杯,高30