

GUIJINSHU SHENJIAGONG
JI QI YINGYONG

贵金属深加工 及其应用

第二版

周全法 周 品 王玲玲 等编著



化学工业出版社

贵金属深加工 及其应用

第二版

周全法 周 品 王玲玲 等编著

（CIP）目次

贵金属深加工及其应用
周全法、周品、王玲玲等编著
北京：化学工业出版社，2013
ISBN 978-7-122-18318-8
I. ①周... II. ①周... III. ①周...
IV. ①T417.6.3
中国版本图书馆CIP数据核字
2013第183188号

策 划：周品
主 编：周全法

副主编：王玲玲
责任编辑：王玲玲

出版：化学工业出版社
地址：北京市东城区黄城根街24号
邮编：100000
电话：(010) 63996788
网址：http://www.cip.com.cn
E-mail: cipc@163.com



化学工业出版社

· 北京 ·

定价：38.00元

（CIP）目次

贵金属深加工是指将贵金属及其化合物经过一系列加工过程,使之成为更有使用价值的贵金属制品(包括各类工业产品和贵金属电子化学品)的过程。

本书第一版自出版以来,贵金属深加工产业发生了巨大变化,各种新产品和新工艺层出不穷。为了更好地适应贵金属深加工和再生利用产业发展的需要,本书在第一版的基础上对相关内容进行了全面修订。本书主要介绍了贵金属的深加工技术,贵金属的富集和分离、原料和废料分析、产品质量分析,贵金属深加工和再生利用的工艺设计,贵金属深加工产品在各类新材料、电子材料和医药等方面的最新应用等。此外,为了解决贵金属资源循环利用问题,本书还重点介绍了贵金属废料的回收利用技术。书中许多工艺和技术来自于作者近年来主持最新研究成果,以及作者团队多年从事贵金属深加工的生产实践经验。本书内容丰富,实用全面。

本书可供广大从事贵金属深加工、贵金属再生利用等工作的科研、技术人员或有关企业管理人员参考,也可供有关院校作为教学参考书或教材。

图书在版编目(CIP)数据

贵金属深加工及其应用/周全法,周品,王玲玲等编著. —2版.
—北京:化学工业出版社. 2015. 1
ISBN 978-7-122-22242-8

I. ①贵… II. ①周…②周…③王… III. ①贵金属-金属
加工 IV. ①TG146.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第254398号

责任编辑:朱彤
责任校对:蒋宇

文字编辑:王琪
装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京市振南印刷有限责任公司
装订:三河市宇新装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张30 字数790千字 2015年4月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:128.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

金、银、铂、钯、铑、铱、钇和钕共八种金属元素，合称为贵金属元素，在有色金属中占有特殊地位。原因在于以金、银为代表的贵金属长期以来一直具有货币金属的属性和金融职能。我国贵金属的采选冶和交易、使用和深加工等环节长期处于国家管控状态。进入 21 世纪以后，我国放开了贵金属的国家管制，还贵金属以“贵重金属”的本来面目。但是，长期的计划经济和在贵金属上的管制，使得我国贵金属深加工的科技和装备水平处于较低的状态，贵金属的深加工技术较为落后，相关产品无论在品种上还是在质量上都远远不能满足现代工业对贵金属深加工产品的需求。在此背景下，作者在 2002 年编写出版了本书的第一版，权作应急之需。

经过十多年的发展，我国贵金属深加工产业取得了巨大进步，贵金属深加工产品的种类有了较大幅度增加，相关产品质量有了较大提高，中国有色金属工业协会还以本书的书名成立了同名的贵金属深加工及其应用专业委员会，将全国从事贵金属深加工的企业汇聚在专业委员会下，共同交流技术和市场，收到了较好效果。考虑到贵金属深加工的原料主要来自于纯金属，而贵金属深加工的产品则应用于电子信息、石油和化工、航空航天和军事、医学和药学等各个行业，经过使用后报废或淘汰的含贵金属的“废料”已经成为宝贵的“城市矿产”，中国物资再生协会据此也成立了贵金属再生专业委员会，所以本书在修订时将贵金属废料的回收利用单独成章，以期解决贵金属资源的循环利用问题。需要说明的是，贵金属深加工及其应用专业委员会和贵金属再生专业委员会的运作机构均设在作者单位。

全书共分 13 章。第 1 章~第 5 章由王玲玲、周品和周全法共同完成：第 1 章主要介绍贵金属的理化性质和矿物学性质，以期在读者从事贵金属深加工之前对贵金属有一个初步的认识；第 2 章~第 4 章分别为白银、黄金和铂族金属的深加工，从各个定型产品的深加工工艺、生产注意事项和相关质量控制等方面展开叙述；第 5 章为贵金属废料的再生利用，重点介绍常见的含贵金属的二次资源的回收和深加工技术。第 6 章~第 9 章主要由葛明敏、龚林林和王琪共同完成：第 6 章~第 9 章主要介绍贵金属的分析方法、富集和分离、原料和废料分析、产品质量分析等内容。第 10 章~第 12 章由孙杨铨、熊洁羽和周品等共同完成：第 10 章~第 12 章主要介绍贵金属深加工和再生利用的工艺（车间、设备）设计等问题，注重实用性。第 13 章由于聪、王慧慧和周全法等共同完成：第 13 章主要介绍贵金属深加工产品在现代工业上的应用，包括在电阻材料、触点材料和焊料、电子浆料、敏感陶瓷材料、催化剂材料、电镀材料和医药等方面的应用。全书由周品和周全法负责统稿和定稿。本书中许多工艺和技术来自于作者近年来主持的国家科技支撑计划项目（2014BAC03B06、2011BAC10B03）和江苏省科技成果转化项目（BA2012109）、江苏省科技支撑计划项目（BE2012645）等项目的研究成果。在成书过程中，扬州宁达贵金属有限公司、溧阳立方贵

金属新材料有限公司、常州中色分析测试有限公司等多家贵金属企业为相关工艺和技术的小试、中试和产业化应用提供了非常有益和具体的帮助，江苏理工学院、上海交通大学等高校为本书的出版提供了必要的支持和帮助，朱南文教授、孙同华教授在本书的编写过程中给予了许多有益指导，化学工业出版社的有关同志为本书的尽快出版付出了很多劳动，在此表示衷心感谢。

由于作者学识粗浅，加上时间仓促，书中疏漏之处在所难免，恳望读者不吝指正。

编著者

2014年10月

第一版前言

自古以来,黄金、白银是财富的象征,是国家金融的基础,各国对黄金、白银都严加控制,以稳定金融秩序。其实,黄金和白银等贵金属除了在金融活动中起着重要作用以外,贵金属的独特性质以及在工业上的广泛应用正使其处于“第二青春期”,它所焕发的活力和给整个人类带来的效益将远远超过作为货币材料的“第一青春期”。随着经济的发展和改革开放的推进,贵金属的货币职能正在逐渐减弱,我国的黄金和白银市场已相继开放,新的形势给贵金属生产和加工企业带来了新的机遇,同时也带来了新的挑战。如何使贵金属通过一系列的深加工而达到较大增值,使我国贵金属科学的发展、贵金属深加工产品的质量赶上和超过国际先进水平,已是非常紧迫的任务。因此,开展有关贵金属采矿、选冶、深加工、二次资源的开发和新材料的研制,对贵金属行业显得尤为迫切。

本书写在黄金市场开放的前夕,它总结了我们在贵金属深加工方面的一些粗浅经验。作者深知此书仅是一块十分粗陋的砖石,但如能引来光彩夺目的美玉,即我国的贵金属事业的兴旺发达,我们将感到十分欣慰。这就是我们写此书的初衷。

全书共13章,分成四篇。第一篇包括第1章和第2章为贵金属深加工基础,第二篇包括第3章~第7章为贵金属深加工和综合利用,第三篇包括第8章和第9章为贵金属分析,第四篇包括第10章~第13章为贵金属深加工产品的应用。其中第8章和第9章由王琪同志完成,第11章由周世平、郝晓光和周全法同志完成,第10章和第12章由谈永祥、吴春芳和周全法同志完成,其余各章由周全法同志完成。全书由周全法同志负责统稿和定稿。在成书过程中,常州稀有金属提炼厂、广东四会市鸿明贵金属有限公司、湖南湘晨高科实业有限公司、江苏溧阳市远东金属冶炼厂、江苏泰兴银光贵金属材料厂、湖南永兴县和浙江仙居县的众多集体和私营企业为书中有关工艺的中试或试生产提供了很多帮助。李锋和李雪飞同志承担了部分文字工作,化学工业出版社的有关同志为本书的尽快出版付出了很多劳动,在此表示衷心感谢。我的老师徐正教授在成书过程中给予了许多指导和帮助,没有这些指导和帮助,本书的及时出版是不可想象的。

由于作者学识粗浅,加上时间仓促,书中缺点和错误在所难免,恳望读者不吝指正

编者

2001年12月于南京

目 录

第一篇 贵金属深加工基础 / 1

第 1 章 贵金属的性质	2
1.1 贵金属的一般性质	2
1.1.1 原子的性质和单质的物理性质	2
1.1.2 单质的化学性质	4
1.2 贵金属的矿物学性质	10
1.2.1 贵金属的发现	10
1.2.2 金的矿物学性质	14
1.2.3 银的矿物学性质	15
1.2.4 金银的选矿和提取	17
1.2.5 铂族金属的矿物学性质	21
1.2.6 铂族金属的选矿和提取	22
1.3 金的化合物	24
1.3.1 金化合物的氧化态和几何构型	24
1.3.2 Au (I) 化合物	25
1.3.3 Au (III) 化合物	28
1.3.4 金有机化合物	31
1.4 银的化合物	34
1.4.1 银化合物的氧化态和几何构型	34
1.4.2 Ag (I) 化合物	34
1.4.3 Ag (II) 化合物和 Ag (III) 化合物	39
1.4.4 银有机化合物	41
1.5 铂的化合物	41
1.5.1 铂的氧化态	41
1.5.2 Pt (0) 化合物	42
1.5.3 Pt (II) 化合物	43
1.5.4 Pt (IV) 化合物	47
1.5.5 Pt (V) 化合物	49
1.5.6 Pt (VI) 化合物	49
1.5.7 铂有机化合物	50
1.6 钯的化合物	52
1.6.1 钯的简单化合物	52
1.6.2 钯 (II) 的配合物	54
1.6.3 钯 (IV) 的配合物	56
1.6.4 钯的其他氧化态的配合物	57
1.7 铑的化合物	58
1.7.1 铑的简单化合物	58
1.7.2 铑 (III) 的配合物	59
1.7.3 铑 (I) 的配合物	60
1.7.4 铑 (II) 的配合物	61
1.7.5 铑 (0) 的配合物	61
1.8 铱的化合物	61
1.8.1 铱的简单化合物	61
1.8.2 铱 (I) 的配合物	62
1.8.3 铱 (III) 的配合物	62
1.8.4 铱 (IV) 的配合物	62
1.9 钌的化合物	62
1.9.1 钌的简单化合物	62
1.9.2 钌 (III) 的配合物	63
1.9.3 钌 (V) 的配合物	63
1.9.4 钌 (VI) 的配合物	63
1.10 锇的化合物	63
1.10.1 锇的简单化合物	63
1.10.2 锇 (IV) 的配合物	64
1.10.3 锇 (VI) 的配合物	65
第 2 章 银的深加工	66
2.1 硝酸银	66
2.1.1 概述	66
2.1.2 生产工艺	67
2.2 氧化银、超细氧化银和纳米级氧化银	70
2.2.1 概述	70
2.2.2 生产工艺	71
2.3 硫酸银	73
2.3.1 概述	73

2.3.2 生产工艺	74	2.6.3 片状银粉生产工艺	82
2.4 氰化银	76	2.6.4 纳米银粉生产工艺	83
2.4.1 概述	76	2.7 银浆系列产品	84
2.4.2 生产工艺	76	2.7.1 概述	84
2.5 氰化银钾	77	2.7.2 生产工艺	85
2.5.1 概述	77	2.8 银盐感光材料和卤化银	86
2.5.2 鼓氧氰化法生产氰化银钾工艺	78	2.8.1 银盐感光材料简介	86
2.6 超细银粉、片状银粉和纳米银粉	80	2.8.2 溴化银	87
2.6.1 概述	80	2.8.3 碘化银	88
2.6.2 超细银粉生产工艺	80	2.8.4 氯化银	90
第3章 金的深加工	92		
3.1 氯金酸	92	亚硫酸金铵)	99
3.1.1 概述	92	3.4.1 主要用途	99
3.1.2 生产工艺	93	3.4.2 生产工艺	99
3.2 氯金酸钾	94	3.5 超细金粉和纳米金粉	100
3.2.1 概述	94	3.5.1 概述	100
3.2.2 生产工艺	94	3.5.2 生产工艺	101
3.3 氰化亚金钾	95	3.6 金水	103
3.3.1 概述	95	3.6.1 主要用途	103
3.3.2 生产工艺	95	3.6.2 传统金水生产工艺	103
3.4 亚硫酸金钾(亚硫酸金钠、		3.6.3 耐高温烧结金水生产工艺	105
第4章 铂族金属的深加工	106		
4.1 铂的精细化工产品	106	4.2.7 钯炭催化剂	117
4.1.1 氯铂酸	106	4.3 铑的精细化工产品	119
4.1.2 氯铂酸钾和氯铂酸铵	108	4.3.1 三氯化铑	119
4.1.3 P盐——二亚硝基二氨合铂(Ⅱ)	109	4.3.2 磷酸铑和硫酸铑	120
4.1.4 二氯化铂和亚氯铂酸(盐)	110	4.3.3 一氯三苯基膦合铑(Ⅰ)	121
4.1.5 二氧化铂	111	4.3.4 三氧化铑	122
4.2 钯的精细化工产品	112	4.4 钌的精细化工产品	123
4.2.1 二氯化钯	113	4.4.1 四氧化钌和水合二氧化钌	123
4.2.2 二氯化四氨合钯(Ⅱ)和		4.4.2 三氯化钌	124
二氯化二氨合钯(Ⅱ)	114	4.4.3 氯钌酸铵	124
4.2.3 硝酸钯(Ⅱ)	115	4.5 铱和铱的精细化工产品	125
4.2.4 二硝基四氨合钯(Ⅱ)	116	4.5.1 四氧化铱	125
4.2.5 四氯合钯(Ⅱ)酸钾	116	4.5.2 氯铱酸和氯铱酸铵	127
4.2.6 氧化钯(Ⅱ)	117	4.5.3 水合二氧化铱	128
第5章 贵金属废料的再生利用	129		
5.1 金的综合回收	129	5.2.1 概述	139
5.1.1 概述	129	5.2.2 含银废液中回收银	141
5.1.2 含金废液中回收金	130	5.2.3 感光胶片和相纸中回收银	144
5.1.3 含金固体废料中回收金	132	5.2.4 镀银件及银镜片中回收银	147
5.1.4 镀金废料中回收金	135	5.2.5 含银废合金中回收银	148
5.1.5 金的精炼	137	5.2.6 银的精炼	149
5.2 银的综合回收	139	5.2.7 金、银及其合金的熔铸	151

5.3 铂族金属的综合回收	152	5.3.4 铱的回收	158
5.3.1 铂族金属废料的来源	152	5.3.5 铑的回收	164
5.3.2 铂的回收	152	5.3.6 铂族金属的精炼	164
5.3.3 钯的回收	157	5.3.7 铂族金属及其合金的熔铸	175

第二篇 贵金属深加工分析 / 177

第6章 贵金属材料分析方法	178
---------------------	-----

6.1 贵金属材料分析的特殊性	178	6.4.4 透射电子显微镜	205
6.2 贵金属元素化学分析方法	178	6.4.5 扫描电子显微镜与电子探针	206
6.2.1 贵金属元素的定性分析	178	6.4.6 原子力显微镜	206
6.2.2 贵金属元素的定量分析	182	6.4.7 激光粒度分析法	207
6.3 贵金属元素的仪器分析	188	6.4.8 光谱分析法	208
6.3.1 吸光光度法	188	6.4.9 正电子湮没谱法	208
6.3.2 原子吸收光谱法	192	6.4.10 热分析法	208
6.3.3 电感耦合等离子体发射光谱法	194	6.5 贵金属制品及首饰的无损检验法	209
6.3.4 X射线荧光光谱法	198	6.5.1 贵金属材料及金银饰品的常规检测方法	209
6.3.5 电化学分析法	199	6.5.2 贵金属材料及饰品现代仪器检测分析法	211
6.3.6 其他分析方法	200	6.5.3 铂族金属及其饰品的鉴别	212
6.4 粉体材料颗粒的表征	203	6.5.4 常用检测方法的适用性	214
6.4.1 基本概念	204		
6.4.2 X射线粉末衍射技术	204		
6.4.3 扫描隧道显微镜	205		

第7章 贵金属材料分析的富集和分离方法	215
---------------------------	-----

7.1 火试金法	215	7.4.1 碲共沉淀法	221
7.1.1 铅试金法	216	7.4.2 硫脲共沉淀法	221
7.1.2 镍铈试金法	217	7.5 溶剂萃取法	222
7.1.3 其他试金方法	217	7.5.1 含氧萃取剂	222
7.2 蒸馏分离法	218	7.5.2 含硫萃取剂	223
7.2.1 常规蒸馏法	219	7.5.3 含氮萃取剂	223
7.2.2 溴提取法	219	7.5.4 含磷萃取剂	224
7.2.3 CCl ₄ 提取法	220	7.6 离子交换法	225
7.3 活性炭吸附法	220	7.7 泡沫塑料吸附法	227
7.4 沉淀和共沉淀富集分离法	221		

第8章 贵金属深加工原料和废料的分析	228
--------------------------	-----

8.1 贵金属深加工原料的分析	228	8.2.3 贱金属元素的分析	245
8.1.1 贵金属锭材和粉末原料的分析	228	8.3 电镀液中贵金属含量的分析	262
8.1.2 贵金属合金原料的分析	229	8.3.1 镀银溶液中银含量的分析	263
8.1.3 金箔及金合金中金的含量分析	232	8.3.2 镀金溶液中金含量的分析	264
8.2 贵金属废料的分析	234	8.3.3 镀钯溶液中钯含量的分析	265
8.2.1 贵金属废料的快速简易分析	234	8.3.4 镀铑溶液中铑含量的分析	265
8.2.2 贵金属元素的分析	235	8.3.5 镀铂溶液中铂含量的分析	266

第9章 贵金属深加工产品的质量分析	268
-------------------------	-----

9.1 白银深加工产品的质量分析	268	9.1.1 硝酸银产品的质量分析	268
------------------------	-----	------------------------	-----

9.1.2 氧化银产品的质量分析	271	9.3 铂和钯深加工产品的质量分析	285
9.1.3 碳酸银产品的质量分析	272	9.3.1 氯铂酸及其盐产品的质量分析	285
9.1.4 硫酸银产品的质量分析	274	9.3.2 铂盐产品的质量分析	286
9.1.5 氰化银钾产品的质量分析	275	9.3.3 二氯化钯产品的质量分析	286
9.1.6 银粉产品的质量分析	278	9.3.4 二氯化四(或二)氨合钯(II) 产品的质量分析	287
9.1.7 银的其他产品的质量分析	278	9.4 其他铂族金属产品的质量分析	287
9.2 黄金深加工产品的质量分析	280	9.4.1 三氯化铑产品的质量分析	287
9.2.1 氰化亚金钾产品的质量分析	280	9.4.2 氯铱酸和氯铱酸铵产品 的质量分析	288
9.2.2 氯金酸(氯化金)产品的 质量分析	282	9.4.3 氯钌酸铵产品的质量分析	288
9.2.3 亮金水产品的质量分析	283		
9.2.4 亮钯金水产品的质量分析	284		

第三篇 贵金属深加工车间的设计 / 290

第 10 章 车间工艺流程设计	292
-----------------------	-----

10.1 生产方法的选择	292	10.3.2 物料流程图	298
10.1.1 设计基础资料的收集	292	10.3.3 管道仪表流程图	298
10.1.2 生产方法的比较与确定	293	10.4 典型设备的控制方案	322
10.1.3 选择生产方法时应注意的事项	293	10.4.1 泵的流量控制方案	322
10.2 工艺流程设计	294	10.4.2 换热器的温度控制方案	323
10.2.1 工艺流程设计的内容	294	10.4.3 精馏塔的控制方案	324
10.2.2 工艺流程设计方法	295	10.4.4 反应器的控制方案	325
10.3 工艺流程图的绘制	297	10.4.5 蒸发器的控制方案	328
10.3.1 生产工艺流程草图	297	10.4.6 干燥器的控制方案	329

第 11 章 工艺计算	369
-------------------	-----

11.1 物料衡算	369	11.2.3 系统热量平衡计算	379
11.1.1 物料衡算的方法和步骤	370	11.3 典型设备工艺设计与选型	380
11.1.2 连续过程的物料衡算	372	11.3.1 设备设计与选型的基本要求	380
11.1.3 间歇过程的物料衡算	373	11.3.2 设备设计的基本内容	381
11.1.4 循环过程的物料衡算	373	11.3.3 设备材料的选择	384
11.2 热量衡算	375	11.3.4 压力容器的设计	384
11.2.1 热量衡算的目的和任务	375	11.3.5 编制设备及装配图一览表	386
11.2.2 单元设备的热量衡算	376		

第 12 章 车间布置设计	388
---------------------	-----

12.1 车间布置设计的条件和依据	388	12.3 车间设备布置	392
12.1.1 设计的基本条件	388	12.3.1 设备布置的内容与原则	392
12.1.2 设计的基本依据	388	12.3.2 车间设备布置的方法及步骤	395
12.2 车间平面布置	389	12.3.3 典型设备的布置	395
12.2.1 车间平面布置的内容与原则	389	12.4 设备布置图	405
12.2.2 车间平面布置的方法	389	12.4.1 设备布置图的内容	405
12.2.3 车间布置需要注意的问题	391	12.4.2 绘制设备布置图应遵循的规定	407

12.4.3 设备布置图的视图	407	12.4.5 典型设备的画法及标注	412
12.4.4 设备布置图的尺寸及必要标注	411	12.4.6 其他	412

第四篇 贵金属深加工的应用/417

第 13 章 贵金属在工业中的应用	418
-------------------------	-----

13.1 贵金属合金电阻材料	418	13.4.5 多层陶瓷器件	437
13.1.1 线绕电阻材料	418	13.4.6 多层陶瓷组件	438
13.1.2 非线绕电阻材料	420	13.4.7 陶瓷催化剂	439
13.2 贵金属触点材料和焊料	421	13.5 铂铑系热电偶材料	441
13.2.1 纯贵金属触点材料	422	13.5.1 热电偶的选型与设计	441
13.2.2 贵金属合金触点材料	423	13.5.2 热电偶的安装	443
13.2.3 贵金属复合触点材料	425	13.5.3 铂铑系热电偶的劣化	444
13.2.4 贵金属焊料	426	13.6 贵金属尾气净化催化剂	445
13.3 贵金属电子浆料	427	13.7 贵金属石油重整催化剂	445
13.3.1 贵金属电子浆料的种类 和发展概况	427	13.8 含铂抗癌药物	446
13.3.2 HIC 厚膜电阻浆料	430	13.8.1 顺铂	446
13.3.3 厚膜应变电阻浆料	432	13.8.2 卡铂	446
13.3.4 片式器件浆料	432	13.8.3 草酸铂	447
13.3.5 高温超导材料	433	13.8.4 奈达铂	447
13.4 贵金属敏感陶瓷	433	13.9 贵金属电镀材料	447
13.4.1 气体敏感陶瓷	433	13.9.1 电镀工业的发展概况和 发展趋势	448
13.4.2 热敏陶瓷	434	13.9.2 镀金材料	451
13.4.3 氧气传感器	435	13.9.3 镀银	458
13.4.4 湿度传感器	437	13.9.4 镀铂系金属	463

参考文献	470
------------	-----

第一篇

贵金属深加工基础

贵金属一般指金、银、铂、钯、铑、铱、钌和钨共八种金属。除金和银以外的六种元素称为铂族元素或铂族金属（又称为稀有贵金属）。铂族元素中，钨、铑和钯称为轻铂族金属，铱、铱和铂称为重铂族金属。之所以将这八个元素称为“贵金属”，一个重要原因就是相对于其他常见有色金属而言，这八个元素的价格偏高，同时金、银在过去一直被当作货币金属，至今仍然具有金融属性。随着现代科学技术和工业的飞速发展，贵金属的许多独特甚至不可替代的电学性质、化学性质、药学性质、医学性质和力学性质等逐渐被发现并广泛应用于现代工业。贵金属的可贵之处已经不仅局限于价格昂贵或资源稀少，贵金属在现代工业尤其是电子信息、石油和化工、航空航天和军事、医学和药学等领域的应用，使之成为这些领域不可或缺的关键材料或支撑材料。贵金属的基本职能已经从以货币和金融职能为主逐渐转向了以现代工业支撑材料职能为主，同时贵金属深加工也已经从以饰品加工为主逐渐转向了以现代工业所需的先进和高端材料加工为主。

我国现代贵金属工业是在新中国成立以后逐步形成的，现已形成了较为完备的贵金属采、选、冶、深加工及废料再生利用的科学研究和生产体系。现代科学技术的发展使人们对贵金属的抗氧化性、耐腐蚀性和催化活性，对光、电、热和磁的特殊效应等有了更深刻的了解。超导技术、纳米技术等先进技术相继应用于贵金属深加工领域，使贵金属深加工的概念和内涵发生了较大变化。随着贵金属一次资源（矿产资源）日益枯竭，人们逐渐将经过使用、报废或淘汰的含贵金属的废弃物（贵金属二次资源）当作了宝贵资源，并且冠以“城市矿山”或“城市矿产”的美誉。目前在贵金属二次资源开发和深加工方面出现了一些新问题，主要包括从废弃物中再生利用贵金属的回收率问题和二次污染问题。

第一篇主要介绍与贵金属深加工相关的必要的基础知识，包括贵金属单质和化合物的物理和化学性质、矿物学性质以及贵金属主要化合物性质，白银、黄金和铂族金属深加工产品的生产工艺，贵金属废料的再生利用。

第1章

贵金属的性质

1.1 贵金属的一般性质

1.1.1 原子的性质和单质的物理性质

表 1.1 列出了贵金属元素原子的性质和贵金属单质的物理性质。

表 1.1 贵金属元素原子的性质和贵金属单质的物理性质

元素名称 性质	银(Ag)	金(Au)	铂(Pt)	钯(Pd)	铱(Ir)	铑(Rh)	锇(Os)	钌(Ru)
英文名	silver	gold	platinum	palladium	iridium	rhodium	osmium	ruthenium
原子序数	47	79	78	46	77	45	76	44
相对原子质量	107.88	196.97	195.09	106.4	192.2	102.91	109.2	101.07
基态电子	[Kr]	[Xe]	[Xe]	[Kr]	[Xe]	[Kr]	[Xe]	[Kr]
层结构	4d ¹⁰ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	4d ¹⁰	4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	4d ⁸ 5s ¹	4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	4d ⁷ 5s ¹
主要氧化态	+1, (+2), (+3)	+1, (+2), +3	(+1), +2, +4	+2, +4	(+2), +3, +4, (+6)	+2, +3, +4	+2, +3, +4, +6, +8	+3, +4, +6, +8
原子半径/pm	144.4	144.2	138.8	137.6	135.7	134.5	134	132.5
离子半径/pm	126(+1), 97(+2)	137(+1), 91(+3)	85(+2), 70(+4)	86(+2), 64(+4)	64(+4)	75(+3)	65(+4), 60(+6)	63(+4)
第一电离能/eV	7.567	9.225	9.0	8.34	9.1	7.46	8.7	7.37
电负性 ^①	1.93	2.54	2.28	2.20	2.20	2.28	1.52 ^②	1.42 ^②
晶体结构	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方	面心立方	密集六方	密集六方
颜色	银白色	黄色	银白色	银白色	银白色	灰白色	灰蓝色	灰白色或银色
熔点/℃	961.93	1064.43	1772	1552	2410	1966	2700	2310
沸点/℃	2212	2807	3827	3140	4130	3727	>5300	2900
密度/(g/cm ³)	10.5	19.3	21.45	12.02	22.42	12.4	22.48	12.30

① 电负性为 L. Pauling 值。

② 电负性为 Allred-Rochow 值。

1.1.1.1 金和银

金和银常见的形态分别为黄色和白色金属。不同纯度或颗粒度的金或银的颜色不同。条痕比色方法是传统的用试金石鉴定金纯度的方法，用试金石在黄金上划痕，条痕呈青色、黄色、紫色和赤色，分别表示金含量约为 70%、80%、90% 和 100%，俗称“七青、八黄、九紫、十赤”。对金和银等贵金属的精确分析，还必须依靠化学分析和仪器分析方法。随着金或银颗粒度的减小，金或银可以呈现出色彩丰富的各种颜色，而颗粒度小到纳米尺度时，无

论是银或金所呈现的颜色均为黑色。

金和银均为面心立方晶体结构, 晶胞参数 a 分别为 0.4079nm 和 0.4086nm , 晶格和晶胞参数上的相似性决定了金和银特别容易形成互熔合金(固溶体), 而且金银合金中金和银的比例没有限制。

金和银都具有极为良好的可锻性和延展性。通常 1g 纯金可拉成长达 420m 以上的细丝, 可压成厚度达 0.0001mm 的金箔, 这样的金箔透明, 但在显微镜下仍然致密, 所透过的光为绿色。银的延展性仅次于金, 在所有金属中居第二位。纯银可压成厚度为 0.025mm 的银箔, 可拉成直径为 0.001mm 的银丝。但当金和银中含有少量的砷、锑、铋、铅、碲、镉、锡等杂质元素时会变脆, 力学性能明显下降, 其中, 铅的影响最为明显, 纯金中加入 0.01% 的铅, 就会使金的良好延展性完全丧失, 含铅达 1% 的金合金, 受到一定强度压力就会变成碎块。当金中含有 0.05% 的铋时, 甚至可以用手揉碎。

金的韧性很好, 很柔软。金的硬度较低, 较容易被挤压成粉末, 因此在自然界中金属状态的黄金总是以分散状态存在, 大块的天然金较少。金和银的导热、导电性能非常好, 银是所有金属中导电和导热性能最好的金属。

金的挥发性极小, 在 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 之间熔炼时, 金的挥发损失仅为 $0.01\%\sim 0.025\%$ 。金的挥发损失与炉料中挥发性杂质含量和周围气氛有关。如熔炼合金中锑或汞的含量达 5% 时, 金的挥发损失可达 0.2% 。金在煤气中蒸发损失量为空气中的 6 倍, 在一氧化碳中的损失量为空气中的 2 倍。银的挥发性较高, 而且在氧化气氛下比还原气氛下更高。银在空气中熔融时, 能够吸收相当于自身体积 21 倍的氧气。这些氧气在银冷凝时放出并形成沸腾状, 俗称“银雨”, 会造成细银粒的喷溅损失, 这一特性在火法冶金中必须予以高度重视。

1.1.1.2 铂族元素

铂的存在形式主要有普通铂、结晶铂、非结晶铂、海绵铂和胶体铂五种。普通铂呈银白色。结晶铂是等轴八面体或十二面体结晶。非结晶铂又称为铂黑, 为多孔的黑色粉状物。海绵铂细碎且有很大的比表面积。胶体铂是暗棕色溶液。普通铂是具有延展性的白色金属, 是贵金属中硬度最低的金属。铂能溶于王水, 不过块状的铂溶解得很慢, 在空气中加热不生成氧化膜, 可以制得多种形态的铂。铂具有优良的热电稳定性、高温抗氧化性和高温耐腐蚀性。

钯是银白色具有延展性的金属, 对氢气具有巨大的亲和力, 能吸收比其体积大 2800 倍的氢气, 而且氢气可以在钯中自由通行。在一定压力条件下, 吸收量随着温度的升高而降低, 吸收氢气后, 钯的体积开始膨胀, 晶格常数增加 5% , 而电导率及磁化率降低。

铑是一种相当柔软且有延展性的银白色金属。铑具有稳定的电阻和良好的导电性、导热性。

铱是一种高密度的银白色金属, 硬度比铂高, 性脆, 很难承受机械加工。铱具有高熔点、高强度、低渗透率和低蒸气压等特点, 可作为超高温抗氧化涂层。在 $1650\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 之间, 铱具有良好的延展性和韧性。尽管块体铱存在难加工和性脆等缺点, 但纳米厚度的铱涂层可表现出一定的韧性。

金属钨主要有块状、粉状和海绵状三种形态。块状钨为很硬的灰蓝色六方晶系金属, 是密度最大的金属。钨具有极强的抵抗弹性变形的能力, 因而是非常好的难压缩材料。尽管纯金属本身硬度并不高, 但在其中掺入硼、碳、氮或氧等轻(小)原子, 就能极大地增强其抵抗塑性变形的能力, 从而提高它的硬度。钨在铂族元素中吸收氢气的能力最差, 熔点最高, 并且具有催化活性和化学惰性。钨的超导转变温度在 $0.4\sim 0.71\text{K}$ 之间。

钨是硬度很大的白色金属, 性质与钨相似。低温时, 钨的延展性较弱, 加热至 1500°C

时可加工成细丝或薄板。

1.1.2 单质的化学性质

1.1.2.1 银

银是元素周期表中的 47 号元素,核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ 。从银的核外电子排布可见,银和碱金属元素一样,在最外层都只有一个电子,因此它的化学性质与同周期的铷有些相似。但是由于银原子的有效核电荷较多(屏蔽效应较小),因此银原子对外层 s 电子的束缚力比铷原子强。银的原子半径比铷的原子半径小得多,银的第一电离势 (7.574eV) 比铷 (4.176eV) 的第一电离势大得多,所以银不如铷活泼。由于银的 5s 电子和 4d 电子的能量相差不大,因此银的氧化数有 +1、+2 和 +3 三种,但铷只有 +1 一种氧化数。

在铜族元素中,化学活泼性按 Cu、Ag、Au 的顺序递减。银在常温下不与氧发生氧化反应,但在熔融状态下,每 1 体积金属可溶解约 20 体积氧。氧在固态银中的溶解度很低,因此当熔融银凝固时,会分离出溶解在其中的氧,有时会伴有金属飞溅。若将银加热至约 225℃,反应最有效,主要的反应产物是氧化数为 +2 的氧化银 (Ag_2O)。银与碳不直接发生反应。在高温条件下银与磷反应生成磷化物。

银在加热时能与硫直接化合生成硫化银 (Ag_2S)。在室温下,银不与纯 H_2S 反应,若把银浸入含有 H_2S 但不含氧的水中,也不会变黑。如果溶液含有溶解氧,则 H_2S 与银反应,从而使银变黑:



在较高温度时, SO_2 也能与银作用生成 Ag_2SO_4 和 Ag_2S :



当有足够的氧存在,并且温度低于 1085℃ 时,则只有 Ag_2SO_4 生成:



卤素与银作用生成相应的卤化银,但在室温反应较慢,若升高温度可使反应加快。

银不与氢氟酸作用。但当有空气或其他氧化剂存在时,它能与盐酸、氢溴酸和氢碘酸反应生成相应的不溶性卤化银:



热的浓硫酸易使银溶解,生成 Ag_2SO_4 , 并且放出 SO_2 :



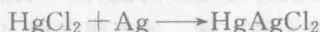
银溶于硝酸,与浓、稀硝酸的反应分别是:



金属银具有较强的还原性,它能够还原 $FeCl_3$ 、 $HgCl_2$ 等物质,如用银片处理氯化铁的水溶液时,发生如下反应:



低温时银粉与过量 $HgCl_2$ 发生的反应是:



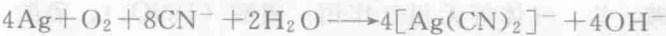
在水浴上加热,反应加快,并且得到汞:



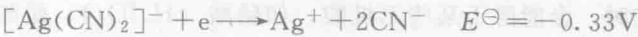
银在水溶液中的电极电位 $E_A^\ominus$ 为 0.799V,因此,银和金一样,不能从酸性水溶液中析

出氢，对碱溶液也是稳定的。但与金不同，银能溶于强氧化性酸，如硝酸和浓硫酸。与金一样，银易与王水、饱和有氯气的盐酸作用，但银形成微溶的氯化银而留于不溶渣中。人们常利用金和银的这种差别将两者分离。有氧气存在时细微银粉能溶于稀硫酸。与金相似，银也溶于饱和有空气的碱金属和碱土金属的氰化物溶液中，溶于有 Fe^{3+} 存在的酸性硫脲溶液中。

在空气存在下，银与碱金属氰化物的反应为：



该反应之所以能够进行，是由于 Ag^+ 与 CN^- 结合生成了比较稳定的 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 离子，致使银电对的电极电势低于氧电对的电极电势：



利用这一性质，可以从矿物中提取白银或从银粉直接生产氰化银钾。

1.1.2.2 金

金的化学性质很稳定，是唯一在高温下不与氧起反应的金属。1000℃下将金置于氧气气氛中 40h，没有觉察到失重现象，在 1075℃、1125℃ 和 1250℃ 下于空气中分别熔化金，经 1h 后损失金的质量分数分别为 0.009%、0.10% 和 0.26%，这部分为“挥发”损失，而非氧化损失。

金具有宝贵的化学稳定性的原因可以从电离能进行探讨。决定 Au 氧化态稳定性的因素很多，通常要考虑完整的能量循环，需要用到元素的电离能、电子亲和能和水合能等热力学数据。由于许多离子及化合物缺乏这方面的数据，有时只能用电离能作为一般指导性判据。IB 族元素的电离能列于表 1.2 中。

表 1.2 IB 族元素的电离能

元素	第一电离能 /(kJ/mol)	第二电离能 /(kJ/mol)	第三电离能 /(kJ/mol)	第四电离能 /(kJ/mol)
Cu	745	1958	3554	5330
Ag	731	2074	3361	5020
Au	890	1980	2943	4200

从第一电离能数据可见，金具有化学稳定性的原因在于 Au 具有很高的第一电离能。Au 的电子分布为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ，由于 4f 和 5d 电子对核电荷的屏蔽作用较弱，致使 Au 的 6s 电子受到较高的有效核电荷作用，不容易失去。

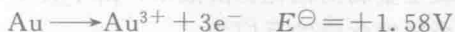
比较第二和第三电离能可以看出，Ag 的第二电离能相对较高，决定了它的主要氧化态是 +1，而 Au 的第三电离能相对较低，导致 Au 易形成 +3 氧化态。由于 Au 的后几级电离能也相对较小，因此 Au 存在 Au(V) 氧化态。

Cu、Ag 和 Au 的电子亲和能的理论值为 118.3kJ/mol、125.7kJ/mol 和 222.73kJ/mol。可以看出，Au 的电子亲和能最高。

金的相对较高的电子亲和能可与碘的电子亲和能 (295.3kJ/mol) 相比较，因此有人把 Au 看成拟卤素。已有的证据是化合物 CsAu ，可认为是 Cs^+Au^- 。基于 Au 有高的电离能和电子亲和能，可以预料 Au 具有高的电负性值。根据 Pauling 的电负性标度，Au 的电负性为 2.4，是所有金属元素中最大的，比非金属元素 P 的电负性 (为 2.1) 大，而非金属元素 C、S 和 I 的电负性值 (均为 2.5) 相近。

因此，Au 化合物的性质与 Cu、Ag 化合物的性质的不同之处远大于其相似之处。在许多情况下，把 Au 与周期表中同周期相邻元素铂和汞进行比较，比与同族的 Cu、Ag 比较更有价值。例如，存在 $[\text{AuCl}_2]^-$ 与 HgCl_2 、 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ 与 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ 以及 $[\text{AuCl}_4]^-$ 与

[PtCl₄]²⁻ 的等电子配合物。金在水溶液中的电极电位很高, 因此, 无论在碱中还是某些无机酸中, 金的不溶性依旧存在。



金与下列酸、碱、盐、气体等无相互作用: 硝酸 (HNO₃)、硒酸 (H₂SeO₄)、硫酸 (H₂SO₄)、盐酸 (HCl)、高氯酸 (温度低于 370K)、酒石酸、柠檬酸、乙酸、硫化氢、碱溶液 (NaOH 或 KOH 溶液)、氯 (温度低于 420K)、空气。

在强氧化剂存在时, 金能溶于某些无机酸, 如碘酸 (H₅IO₆)、硝酸、含二氧化锰的浓硫酸以及加热的无水硒酸 (非常强的氧化剂) 中。金与下列试剂有相互作用: 王水、硫脲、碱金属氰化物、I₂-I⁻ 溶液、C₂H₅OH + I₂ (室温)、Br₂-Br⁻ 溶液、Cl₂-Cl⁻ 溶液、溴化氢 (室温下作用不大)、硫代硫酸盐、亚砷基氯化物、石灰-硫黄合剂、铵盐存在下的混合酸、碱金属氯化物存在下的铬酸、含有 Fe³⁺ 的盐酸、乙炔 (温度为 753K 时) 以及硒酸、碲酸和硫酸的混合酸。其中王水溶解金的速率最快。

1.1.2.3 铂

铂可与金、银、铜、铅、锡、铈、铋、锌或砷等形成合金, 增加机械强度, 而钨、铈和铌是其常用的硬化剂。含 Ir 的质量分数为 20% 的铂合金具有很好的延展性, 但当 Ir 的质量分数大于 30% 时就变得很硬而难以加工。Ir 的质量分数为 10% 的铂合金和含 Ru 的质量分数为 5% 的铂合金是上等的铂首饰材料, 铂铑合金的抗氧化性能相当好, 即使在高温下也很稳定, 因此铂铑合金常用于制造热电偶、熔化玻璃的坩埚材料等。

熔化的铂可以吸收氧气, 冷却时又释放出来。粉状铂对气体特别是氢气有很好的吸附性能, 因而成为一种非常重要的催化剂。众所周知, 在通常情况下, 将氢气和氧气混合使之反应生成水至少需要 1000 万年, 但是撒进一点铂粉, 该反应即以爆炸的形式进行, 而铂粉的性质不变。

高温时碳能溶于铂, 降温后有部分析出, 残留的碳使铂变脆, 即所谓的碳中毒。所以熔融铂时不能与碳接触, 通常选用刚玉或氧化锆作为熔铂的坩埚材料。

铂的化学稳定性很好, 不溶于任何一种单一酸, 但可溶于以下几种物质或与其发生反应。

(1) 王水 反应式如下:



铂在王水中的溶解速率与其状态有关。致密状的铂在王水中溶解缓慢, 直径为 1mm 的铂丝要 4~5h 才能完全溶解, 但低温灼烧而成的海绵状铂较易溶解在王水中。

(2) 浓硫酸 反应式如下:



(3) 碱金属氰化物 反应式如下:



(4) F₂、Cl₂、S 和 P 等非金属单质 反应式如下:

