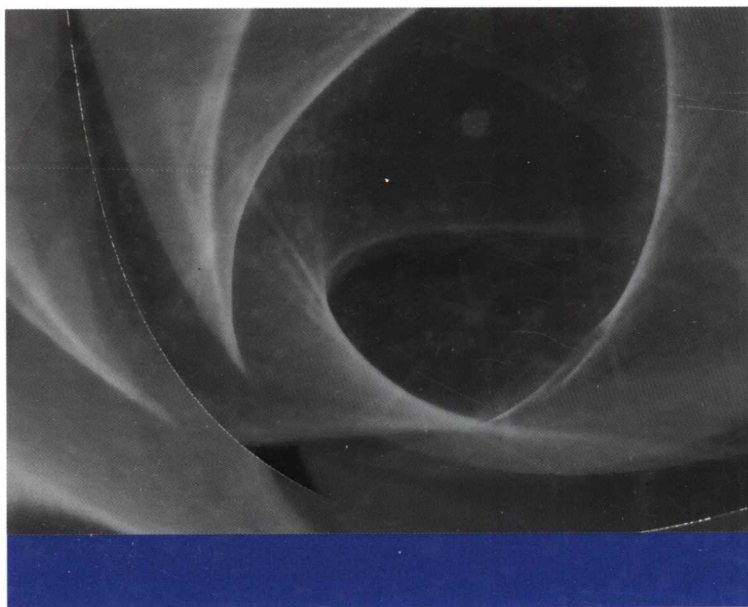


余建民 编著

贵金属萃取化学



Chemical Industry Press



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

贵金属萃取化学

Solvent Extraction Chemistry of Precious Metals

余建民 编著



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

贵金属萃取化学/余建民编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 8

ISBN 7-5025-6092-0

I. 贵… II. 余… III. 贵金属-萃取 IV. TF830.42

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 090039 号

贵金属萃取化学

Solvent Extraction Chemistry of Precious Metals

余建民 编著

责任编辑: 梁虹 成荣霞

责任校对: 顾淑云 宋玮

封面设计: 郑小红

化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21¼ 字数 389 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6092-0/O · 64

定价: 49.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着传统工业的生产技术不断发展和更新以及近 20 年来生命科学和新材料等领域的需求,溶剂萃取在基础研究、工艺开发、工程设计等方面相继取得了大量的新成果,并且开发出若干不同于传统液-液萃取的新萃取过程,如超临界萃取、双水相萃取、微乳液(反胶团)萃取、膜萃取(液膜和支撑膜)、外加电场萃取、微波萃取、泡沫萃取、分子识别技术等。今后这些新技术在贵金属的分离中必将得到广泛地研究、应用和发展。

编撰本书是作者多年的心愿,作者首次以大量翔实的第一手研究资料,并参阅了国内外大量文献资料,系统总结了国内外科研人员在贵金属萃取化学方面的研究成果。从构思到完成共用了 8 年时间,在编撰过程中参阅了大量国内外的专著和文献资料,特别要指出的是这本书凝聚了北京大学、清华大学、华南理工大学、上海有机化学研究所、中国科学院过程工程研究所、昆明贵金属研究所、金川有色金属公司、北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、北京有色冶金设计研究总院、金川镍钴研究院等多家单位众多科技工作者的科研成果;作者原所在课题组刘时杰研究员、杨正芬高级工程师、赵家巧高级工程师等均做了大量的研究工作;在承担国家“八五”科技攻关项目期间得到了原金川有色金属公司副经理何焕华教授,原金川资源综合利用办公室主任帅国权教授、科研科李琴仙高级工程师,原金川公司第二冶炼厂副厂长张树峰高级工程师、原办公室主任李广武工程师、原贵金属车间主任葛敬云工程师、刘林工程师、李勇智工程师、张金勇工程师、孙树森工程师,北京有色冶金设计研究总院赵玉福教授、张广立高级工程师,华南理工大学古国榜教授、程飞博士、魏小兰讲师的大力支持和帮助;在承担国家自然科学基金课题、云南省省院省校合作项目、云南省自然基金项目期间得到了北京大学吴瑾光教授、张天喜博士,中国工程院院士陈景研究员的多方支持和帮助;昆明贵金属研究所和昆明贵研铂业股份公司的各级领导、科研老前辈、同事给予了许多帮助和鼓励,贺小塘高级工程师、赵云昆研究员和我的家人都对我的工作给予了极大的支持,湖南省郴州市湘晨高科实业有限公司总经理谢成湘先生也给予了独家慷慨资助。在出版过程中,得到了化学工业出版社的支持与帮助。作者在此对他们均表示衷心的感谢。但由于作者的学识和水平有限,书中错误和缺点在所难免,恳请读者朋友们批评指正。

编 者

2004 年 5 月于春城昆明

内 容 提 要

本书以贵金属萃取化学为主线，分别介绍了贵金属资源、性质和用途、贵金属的分离方法；贵金属水溶液化学；贵金属萃取化学基本原理；贵金属萃取剂；金、钯、铂、铑、铱和钌、钇、银的萃取化学；贵金属全萃取分离工艺；贵金属的协同萃取；贵金属溶剂萃取动力学；常用贵金属萃取设备。全书章节编排逻辑性强、内容丰富、系统，具有理论结合技术、实用性强的特点。

本书可供从事贵金属矿产资源、二次资源提取冶金、分离提纯、回收、分析、设计的研究人员和生产技术人员参考，同时也可供高等院校和中等专业学校化学冶金专业的师生参阅。

目 录

1 绪论	1
1.1 贵金属资源	2
1.1.1 贵金属的发现	2
1.1.2 贵金属资源	3
1.1.3 铂族金属矿物的特点	5
1.2 贵金属的性质和用途	5
1.3 贵金属的分离方法	6
参考文献	7
2 贵金属水溶液化学	8
2.1 贵金属主要氯配合物汇总	8
2.2 贵金属配合物的稳定性与原子结构的关系	8
2.2.1 贵金属配合物的稳定性规律	8
2.2.2 贵金属氯配合物的化学反应活性	9
2.3 贵金属水溶液化学与萃取性能的关系	10
2.4 贵金属物料的溶解方法	13
2.4.1 易溶物料的溶解	13
2.4.2 难溶物料的溶解	14
参考文献	20
3 贵金属萃取化学的基本原理	21
3.1 贵金属萃取体系	21
3.2 贵金属萃取机理	22
3.2.1 配位取代机理	22
3.2.2 离子缔合机理	24
3.2.3 离子交换机理	27
3.2.4 溶剂化萃取机理	28
3.3 研究贵金属萃取机理的方法	28
参考文献	30
4 贵金属萃取剂	31
4.1 贵金属萃取剂的选择原则	31
4.2 贵金属萃取剂结构与性能的关系	32

4.2.1	中性萃取剂体系	32
4.2.2	阴离子萃取剂体系	36
4.2.3	螯合萃取体系	37
4.3	常用贵金属萃取剂的合成	37
4.3.1	二丁基卡必醇 (DBC)	37
4.3.2	二异戊基硫醚 (S_{201})	39
4.3.3	二异辛基硫醚 (S_{219})	40
4.3.4	石油硫醚 (PS)	40
4.3.5	二异辛基亚砷 (DIOSO)	40
4.3.6	石油亚砷 (PSO)	41
4.3.7	正辛基苯胺	41
4.3.8	三烷基氧化膦 (国产 TRPO)	42
4.4	常用贵金属萃取剂的分析与鉴定	43
4.4.1	概述	43
4.4.2	常用方法与应用范围	43
4.4.3	常用贵金属萃取剂的分析与鉴定	45
4.4.3.1	二异戊基硫醚 (S_{201}) 的分析鉴定	45
4.4.3.2	二丁基卡必醇 (DBC) 的分析鉴定	45
4.4.3.3	亚砷的分析鉴定	46
	参考文献	46
5	金的萃取化学	48
5.1	概述	48
5.2	金 (Ⅲ) 氯配合物的萃取	49
5.2.1	含氧萃取剂	49
5.2.1.1	仲辛醇萃取提纯金	49
5.2.1.2	混合醇 (ROH) 萃取提纯金	50
5.2.1.3	甲基异丁基酮 (MIBK) 萃取提纯金	51
5.2.1.4	二异丁基酮 (DIBK) 萃取提纯金	52
5.2.1.5	乙醚 (Et_2O) 萃取精炼高纯金	53
5.2.1.6	二丁基卡必醇 (DBC) 萃取提纯金	56
5.2.1.7	2-乙基己基-乙基醚 (2-EHEE) 萃取金	62
5.2.1.8	仲辛基乙酰胺 (N_{503}) 萃取提纯金	63
5.2.1.9	碳酸丙烯酯 (PC) 萃取金	67
5.2.2	含磷萃取剂	68
5.2.2.1	磷酸三丁酯 (TBP) 萃取提纯金	68

5.2.2.2	二(2-乙基己基)二硫代磷酸($D_2EHDTPA$)	
	萃取金	69
5.2.2.3	三苯基氧化膦(TPPO)萃取金	69
5.2.2.4	三异丁基硫化膦(Cyanex471x)萃取金	70
5.2.2.5	三烷基氧化膦(Cyanex923)萃取金	71
5.2.3	含硫萃取剂	71
5.2.3.1	二异辛基硫醚(S_{219})萃取金	72
5.2.3.2	石油硫醚(PS_{501})萃取金	73
5.2.3.3	二烷基亚砷(R_2SO)萃取金	74
5.2.3.4	石油亚砷(PSO)萃取金	75
5.2.4	含氮萃取剂	75
5.2.5	表面活性剂从盐酸介质中萃取金(Ⅲ)——双水相	
	萃取	76
5.3	金(Ⅰ)氰配合物的萃取	78
5.3.1	改性胺萃取剂	79
5.3.2	季铵盐萃取剂	80
5.3.3	磷类萃取剂——溶剂化萃取金氰配合物	81
5.3.4	胍类萃取剂	82
5.3.5	表面活性剂从碱性氰化液中萃取金的性能及其微观机理	84
5.3.6	氰化介质中金的溶剂萃取展望	86
5.4	金(Ⅰ)硫脲配合物的萃取	86
	参考文献	88
6	钼的萃取化学	91
6.1	概述	91
6.2	含硫类萃取剂萃取分离钼	92
6.2.1	二烷基硫醚萃取分离钼	92
6.2.2	二正辛基硫醚(DOS)萃取分离钼	95
6.2.3	二正庚基硫醚(DNHS)萃取分离钼	97
6.2.4	二异戊基硫醚(S_{201})萃取分离钼	98
6.2.5	二异辛基硫醚(S_{219})萃取分离钼	110
6.2.6	石油硫醚(PS)萃取分离钼	115
6.2.7	亚砷萃取分离钼	116
6.2.8	二正庚基亚砷(DHSO)萃取分离钼	119
6.2.9	二正辛基亚砷(DOSO)萃取分离钼	120

6.2.10	二异辛基亚砷 (DIOSO) 萃取分离钯	122
6.2.11	石油亚砷 (PSO) 萃取分离钯	125
6.3	脞类萃取剂 (Ox) 萃取分离钯	132
6.3.1	脞类萃取剂 (Ox) 萃取分离钯的基本性能	132
6.3.2	2-羟基-5-辛基二苯甲酮脞(N ₅₃₀)萃取分离钯的基本性能	135
6.3.3	N ₅₃₀ 从金川钼、钒蒸残液萃金余液中萃取分离钯	138
6.4	8-羟基喹啉类萃取剂 (HQ) 萃取分离钯	139
6.4.1	8-羟基喹啉类萃取剂 (HQ) 萃取分离钯的基本性能	139
6.4.2	Lix 26 共萃-选择性反萃分离钯铂	141
6.4.3	Kelex 100 共萃-氢还原分离钯铂金	143
6.4.4	TN 1911、TN 2336 共萃-选择性反萃分离钯铂	143
6.5	其他萃取剂萃取分离钯	145
	参考文献	150
7	铂的萃取化学	155
7.1	概述	155
7.2	含磷类萃取剂萃取分离铂	155
7.2.1	磷酸三丁酯 (TBP) 萃取分离铂	155
7.2.2	三辛基氧化膦 (TOPO) 萃取分离铂	158
7.2.3	三烷基氧化膦 (TRPO) 萃取分离铂	158
7.2.4	烷基磷酸二烷基酯 (P ₂₁₈) 萃取分离铂	159
7.3	含氮类萃取剂萃取分离铂	162
7.3.1	胺类萃取剂萃取分离贵金属的规律	162
7.3.2	三正辛胺 (TOA) 萃取分离铂	165
7.3.3	三烷基胺 (N ₂₃₅ 、7301) 萃取分离铂	167
7.3.4	季铵盐萃取分离铂	180
7.3.5	氨基酸萃取分离铂	181
7.3.6	N-己基异辛酰胺 (MNA) 萃取分离铂 (IV)	182
7.4	含硫类萃取剂萃取分离铂	182
7.4.1	二正辛基亚砷 (DOSO) 萃取分离铂 (II)	182
7.4.2	二异辛基亚砷 (DIOSO) 萃取分离铂	183
7.4.3	石油亚砷 (PSO) 萃取分离铂	184
7.5	螯合萃取剂萃取分离铂	184
	参考文献	185
8	铑、铱的萃取化学	187
8.1	二(2-乙基己基) 磷酸 (P ₂₀₄) 萃取贱金属富集铑、铱	187

8.2	离子交换分离贱金属精炼贵金属	194
8.3	铈(IV)的萃取化学	194
8.3.1	磷酸三丁酯(TBP)萃取分离铈	195
8.3.2	三辛基氧化膦(TOPO)萃取分离铈	197
8.3.3	三烷基氧化膦(TRPO)萃取分离铈	199
8.3.4	三烷基氧化膦(TRPO)从金川贵金属溶液中萃取分离 铈、铈	200
8.3.5	仲碳伯胺(N_{1923})萃取分离铈	208
8.3.6	TOA萃取分离铈	209
8.3.7	N-己基异辛酰胺(MNA)萃取分离铈	210
8.4	铈的萃取化学	213
8.4.1	配阴离子 $RhCl_6^{3-}$ 的萃取	214
8.4.2	配阳离子 $Rh(H_2O)_6^{3+}$ 的萃取	215
8.4.3	活化-萃取技术(Activation-Extraction)	218
8.4.4	分子识别技术(MRT)	226
8.4.5	溶剂萃取分离贵金属过程中微乳液(Microemulsion) 的形成及应用	227
	参考文献	234
9	铈、钨、银的萃取化学	237
9.1	概述	237
9.2	铈、钨的萃取化学	238
9.2.1	OsO_4 和 RuO_4 的萃取	238
9.2.2	盐酸介质中铈、钨的萃取	238
9.2.3	硝酸介质中铈、钨的萃取	239
9.3	银的萃取化学	240
9.3.1	银(I)氯配合物 $AgCl_2^-$ 的萃取	240
9.3.2	硝酸介质中 $AgNO_3$ 的萃取	241
9.3.3	银硫代硫酸盐配合物 $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ 的萃取	244
	参考文献	245
10	贵金属的串级萃取	246
10.1	概述	246
10.2	从高浓度贵金属料液中连续串级萃取分离精炼贵金属	246
10.3	三元汽车废催化剂中铂、钯、铑的全萃取分离工艺	252
10.3.1	原则工艺流程	252
10.3.2	实验室模拟实验	253

10.3.3 实验室放大实验	253
10.3.4 工业试验结果	256
参考文献	257
11 贵金属全萃取分离工艺	259
11.1 概述	259
11.2 国外典型贵金属全萃取分离工艺	261
11.2.1 英国 Royston 的 Mathey-Rusterburg 精炼厂的全萃取分离工艺	261
11.2.2 南非郎候 (Lonrho) 精炼厂的全萃取分离工艺	262
11.2.3 国际镍公司 (Inco) 阿克通 (Acton) 精炼厂的全萃取分离工艺	263
11.2.4 从铜精矿阳极泥中回收贵金属的“因钠”法全萃取分离工艺	265
11.2.5 美国 Lix 26 萃取分离工艺	265
11.3 中国典型贵金属全萃取分离工艺	267
11.3.1 曾经研究过的几个典型萃取分离工艺	267
11.3.2 中国贵金属全萃取分离工艺	269
参考文献	276
12 贵金属的协同萃取	277
12.1 概述	277
12.2 金 (Ⅲ) 的协同萃取	278
12.3 钯 (Ⅱ) 的协同萃取	282
12.4 铂 (Ⅳ) 的协同萃取	285
12.5 铱 (Ⅳ) 的协同萃取	286
12.6 钌 (Ⅳ) 的协同萃取	287
参考文献	288
13 贵金属溶剂萃取动力学	290
13.1 概述	290
13.2 金 (Ⅲ) 的萃取动力学	291
13.2.1 伯胺 N_{1923} 和三苯基氧化膦 (TPPO) 萃取金 (Ⅲ) 的动力学	291
13.2.2 二正辛基亚砷 (DOSO) 萃取金 (Ⅲ) 动力学	293
13.3 钯 (Ⅱ) 的萃取动力学	294
13.3.1 N_{530} -氯仿体系萃取钯 (Ⅱ) 动力学	294
13.3.2 β -羟肟萃取钯 (Ⅱ) 取代反应中的动力学催化作用	296

13.3.3	非螯合醛肟 (RCH=NOH) 萃取钼 (II) 的动力学	296
13.3.4	二正辛基亚砷 (DOSO) 萃取钼 (II) 动力学	297
13.3.5	伯胺 N_{1923} 萃取钼 (II) 的动力学	298
13.4	铈 (III) 的萃取动力学	300
13.4.1	二正庚基亚砷 (DNHSO) 萃取铈 (III) 的动力学	300
13.4.2	石油亚砷 (PSO) 萃取铈 (III) 的动力学	301
13.4.3	N_{263} 萃取铈 (III) 的动力学	301
	参考文献	302
14	贵金属萃取常用设备简介	304
14.1	混合澄清萃取桶	304
14.2	混合澄清器	304
14.2.1	箱式混合澄清器	305
14.2.2	双混合室混合澄清萃取器	306
14.2.3	全逆流混合澄清萃取器	308
14.2.4	NCE 高效混合澄清萃取器	308
14.2.5	混合澄清器的优缺点	309
14.2.6	混合澄清器的设计	310
	参考文献	313
附录 1	常用贵金属萃取剂及其物性参数	315
附录 2	常用贵金属稀释剂及其物性参数	322
附录 3	贵金属产品标准	324

1 绪 论

贵金属包括金、银、铂、钯、铑、铱、钇、钆 8 种元素，具有独特的物理和化学性质，它们的合金和化学制品更具有综合的物理化学特性，并已成为现代工业、军工及高新技术产业的重要材料，广泛地应用于航空、航天、航海、导弹、火箭、原子能、微电子技术、化学化工、石油化工、玻璃纤维、废气净化以及冶金工业各个领域。

贵金属的生产过程，一般分为富集和分离、精炼 2 个阶段，前者以品位很低的矿石或其他原料为对象，通过选矿和冶金的方法分离大量脉石及非贵金属矿物获得贵金属富集物或精矿；后者包括贵金属富集物或精矿分组溶解或一次全部溶解、进一步分离杂质元素、利用各贵金属的“个性”进行粗分、各个粗金属精炼为商品纯金属。

贵金属的常用分离方法有沉淀法、置换法、溶剂萃取法、离子交换法、液膜法等。

金属的溶剂萃取始于 19 世纪 40 年代，在此后的近百年中溶剂萃取仅在分析化学领域中得到应用。20 世纪 40 年代，随着原子能工业的发展，由于核燃料生产的需要，世界上第一座溶剂萃取精制铀的工厂建成投产。20 世纪 60 年代以后该技术在稀土元素、锆与铪、铌与钽的分离等方面取得了很大的进展。20 世纪 60 年代末，世界上第一座铜萃取厂投产。在以后的短短十多年间，世界上许多大型铜萃取厂相继建成，从而极大的推动了溶剂萃取技术的发展。如今，元素周期表中几乎所有的元素都可以采用溶剂萃取技术分离和纯化。中国的溶剂萃取技术的发展亦经过了相似的历程。20 世纪 60 年代同样由于核燃料生产的需要，开展了萃取剂合成的研究，通过对铀、钍等元素萃取分离的大量研究，提出了有别于外国学者的方案以及现已被普遍认同的“徐光宪萃取体系分类法”。20 世纪 80 年代通过对稀土元素萃取分离的大量研究，又提出了“串级萃取理论”。如今溶剂萃取技术在稀土金属、有色重金属（铜、镍、钴等）、稀有高熔点金属（锆铪、铌钽、钨钼等）、分散金属（镓铟、铟锗等）、生物工程、制药等工业中得到了广泛地应用，并且具有了相当的规模 and 水平，例如仅稀土行业所用的混合澄清槽就达几千级，创造了很好的社会效益和经济效益。与此同时，萃取设备、萃取在线分析、自动化控制的研究亦取得了一系列卓有成效的成就。1979~2004 年的 25 年间，中国共出版了 11 部有关萃取化学理论、金属溶剂萃取、萃取设备等方面的专著，充分反映了中国溶剂萃取

技术的杰出研究成就，也极大的推动了中国溶剂萃取分离贵金属的研究进程。

沉淀法、置换法分离贵金属已有几十年的历史，是贵金属分离的传统经典方法，但是传统工艺流程冗长、繁杂、周期长、效率低，试剂消耗大，贵金属的直收率低，劳动强度大。溶剂萃取法分离贵金属的优点是：工艺简化、周期短、反应速度快、分离效果好、贵金属收率高、生产操作安全、贵金属积压和返回处理的各种中间产品的数量大大减少、降低了能耗和加工成本、对各种物料的适用性和灵活性比较强、处理容量大、易实现自动化等。

自从溶剂萃取分离贵金属工艺显露出其优越性之后，应用该法提取分离和纯化贵金属引起了人们的极大重视，并且这一方法目前被公认为是提取分离贵金属的新工艺。贵金属的化学性质又给采用溶剂萃取技术提供了充分的条件。近一二十年来，国际著名三大贵金属精炼厂，国际镍公司（Inco）Acton 精炼厂、英国 Royston 的 Mathey-Rusterburg 精炼厂和南非 Lonrho 精炼厂相继以现代化的溶剂萃取法、离子交换法代替了传统工艺方法。

溶剂萃取法不仅可从贵金属矿产资源中通过全萃取流程将全部贵金属分离出来，并且逐步向有色冶金副产品、二次资源等领域推广。对生产高纯贵金属或光谱分析用贵金属基体亦有重要作用。因此贵金属的溶剂萃取愈来愈得到人们的重视，所以对贵金属溶剂萃取过程中的有关基础化学问题进行探讨和研究是很有必要的。

中国的贵金属萃取分离的研究始于 20 世纪 60 年代，40 年来特别是 20 世纪 80 年代初以来，针对我国贵金属资源品位低、储量少的特点，许多大专院校、科研单位开展了大量的基础研究工作，主要包括：萃取剂的筛选与合成、萃取性能、萃取机理、萃取热力学、萃取动力学、协同萃取等的研究，取得了一些有益的科研成果，这些研究成果散见于最近几年出版的有关贵金属的专著中。经过我国科研人员几十年的艰苦努力和不懈的奋斗，到目前为止，已取得了较大的进步，有的已应用于工业生产。但由于这一领域历来技术保密，可借鉴的资料十分有限，具有实际应用价值的技术均受到专利保护。

1.1 贵金属资源

贵金属包括金（Au）、银（Ag）、钌（Ru）、铑（Rh）、钯（Pd）、锇（Os）、铱（Ir）、铂（Pt）8 种元素，除金（Au）、银（Ag）外，其余 6 种元素统称为铂族金属，其中钌（Ru）、铑（Rh）、钯（Pd）称为轻铂族金属，锇（Os）、铱（Ir）、铂（Pt）称为重铂族金属。

1.1.1 贵金属的发现^[1]

贵金属中的金、银，早就被人类所发现，被称为古代金属；铂族金属，则从 18 世纪才陆续被发现，故称为近代金属。

公元前 3000 年，埃及人已经采集金、银制成饰物。我国古代就认识金、银。黄金的淘洗和加工技术，在商代前就有所发展。这一切都说明金、银的发现距今已有 5000 年。

至于铂族金属，则发现较晚，只有 200 多年的历史。公元 1735 年，西班牙人 Ulloa 作为科学考察团赴秘鲁，在那里的 Pinto 河地方金矿中发现了铂，给它起了个名字叫“Platina”（天然铂），意为“Pinto 地方的银”。但铂作为新元素，是 Ulloa 将这种“Pinto 地方的银”带回欧洲，经英国人 Watson 的研究，于 1748 年才被确认的。

1803 年，英国人 Wollaston 在处理铂矿时，将粗制得到的铂块，用王水溶解，然后蒸去多余的酸，再滴入氰化亚汞，发现乳黄色沉淀 $[\text{Pd}(\text{CN})_2]$ ，将它洗涤灼烧后，得到一种银白色海绵状金属，它的性质与铂不同，被认定为新元素。他为纪念当时新发现的小行星——武女星（Pallas），将这个新元素命名为钯（Palladium）。

同年涡流拉萨在处理铂矿过程中，得到一种鲜艳的玫瑰红色的结晶，他把这种结晶放在氢气流中还原，得到一种金属粉末。他借用希腊文玫瑰之意，命名这种新元素为铑（Rhodium）。

1803 年英国人 Tenant 将粗铂溶于王水中，发现有一些黑色沉淀物。这一现象前人也发现过，但误认为石墨而未做研究，而 Tenant 于 1804 年进行了研究，用酸和碱交替处理该黑色沉淀物，分离出 2 种元素，一种借希腊文“虹”之意，命名为铱（Iridium）；把提取过程发生臭气的另一种元素，借希腊文“臭味”之意命名为锇（Osmium）。

钌是铂族金属中发现最晚者，在铂被发现后约 100 年，即 1840 年，俄国人 Клуэ 在研究用王水处理铂矿的残渣时，将蒸馏所得的残渣用氯化铵处理，则得到了氯钌酸铵，煅烧后得到海绵状金属，他把这个金属借用“俄罗斯”之意命名为钌（Ruthenium）。

1.1.2 贵金属资源^[2]

贵金属资源主要包括矿产资源、有色冶金副产品和二次资源。

(1) 矿产资源 贵金属在地壳中含有率分别为：金 0.005g/t，银 0.1g/t，铂 0.005g/t，钯 0.01g/t，铑、铱、锇、钌各 0.001g/t。

由于金的化学惰性，矿石中金几乎均为自然金。自然金多为弥散状、粉状和小粒状，其化学成分变化范围相当大，杂质主要是银、铜、铁。自然金含金 75%~90%，含银 1%~10%（有时为 20%，甚至达 40%），含铜和铁 1%。含金矿物种类较少，主要是与其他金属的互化物，如银金矿、金银矿、铋金矿、铜金矿、钯金矿、铂金矿、铱金矿、铑金矿等；其次为碲化合物，如碲金矿、针碲金矿、针碲银矿等。金的主要矿床为原生矿床和次生砂矿床。

在自然界中也存在自然银，但大多数银是以化合物存在的。已知有 60 多种银矿物，基本上分为 2 种类型：伴生矿，主要为镍、铜、钼、铅、锌、金和其他金属，银仅是副产物；银矿，以银为主。

铂族金属主要伴生于铜镍硫化矿中，世界上几个大型铂族金属资源介绍如下。

a. 南非 Bushveld 杂岩体 Merensky 含铂的岩浆熔离硫化铜镍矿床，铂、钯品位 $4\sim 10\text{g/t}$ ，储量 $1.76\times 10^4\text{t}$ ，含铜、镍低；UG-2 矿床为含铂的岩浆铬铁矿床，平均品位 $6\sim 11\text{g/t}$ ，储量 $324\times 10^4\text{t}$ 。

b. 前苏联诺里尔斯克 (norisk) 含铂的岩浆熔离矿床，富矿含铂族金属 10.6g/t ，浸染矿石和氧化矿石含铂族金属分别为 2.2g/t 和 3.78g/t ，且铜、镍含量高。另外还有帕特萨姆矿区 (8g/t) 和乌拉尔山脉的砂矿 ($8\sim 10\text{g/t}$)。

c. 加拿大萨德伯里含铂岩浆熔离铜镍矿床，矿石以铜、镍为主要回收对象，约含铂 0.8g/t 。

d. 美国 Stillwater 杂岩体中的含铂硫化铜镍矿，含镍、铜很低，以铂为主，典型矿石品位约含钯 22.3g/t ，储量约 $9\times 10^3\text{t}$ 。

e. 中国金川硫化铜镍矿，铂族金属 ($m_{\text{铂}}:m_{\text{钯}}=2:1$) 平均品位 0.4g/t 。其他多为中小型资源且 90% 与硫化铜镍矿伴生。

(2) 有色冶金副产品 事实上，几乎全部银、50% 以上的铂族金属和相当数量的金是作为有色冶金的副产品，在提取主要金属的过程中附带回收得到的，最重要的来源是有色重金属电解阳极泥。金、铂、钯在一般情况下，基本全部富集在阳极泥中。一般认为，金主要以金属，银以金属及硒、碲化物，铂、钯以无定形的互化物及铜镍合金等形式存在。

阳极泥成分波动很大，对于铜阳极泥，一般含金 $0.2\%\sim 0.8\%$ ，含银 $8\%\sim 24\%$ 及大量的铜、铅、硒、碲和微量铂、钯；铅阳极泥一般含银 $8\%\sim 13\%$ ，含金很少 ($0.02\%\sim 0.045\%$)，基本上不含铂族金属；镍（及镍高铈）阳极泥，视原矿中的铂族金属品位而定，镍高铈电解阳极泥热滤渣中铂族金属含量——中国约 600g/t ，加拿大 $1000\sim 2500\text{g/t}$ ，前苏联含铂族粗镍电解阳极泥有的高达 8% ，一般金、银含量都很低。

黄铁矿烧渣脱硫后残渣一般含金 $0.5\sim 2\text{g/t}$ ；炼锌厂窑渣含银 $300\sim 400\text{g/t}$ ；湿法炼铜渣含有银和少量金。海水是金的巨大潜在资源。

(3) 二次资源 二次资源是指矿产资源以外的各种再生资源，例如生产、制造过程中产生的废料或已丧失使用性能而需要重新处理的各种物料。电子电器工业废料主要有：废接点、废电池、废配线、导线、焊料及废旧电路板（包括印刷电路板、集成电路板）等；照相废料、废液主要有：照相胶卷、X 光胶片、废电影胶卷、废定影液等；首饰、装饰工业废料主要有：废屑、边角废

料、研磨粉、粉尘、废电镀液；石油化工及汽车工业废料主要有：石油重整废催化剂、汽车废催化剂、硝酸工业用废铂催化网、炉灰等；医疗业的废料主要有：牙科材料、抗癌和治疗风湿性关节炎药物等。其他：玻璃纤维工业用漏板（主要为铂铑合金或弥散强化铂），熔化玻璃用的铂坩埚，或以钼为芯层，弥散强化铂及铂铑合金为外层的三层复合材料坩埚，控制单晶用的铱坩埚或铱铑坩埚等，工业测量中用的热电偶、各分析部门用的铂坩埚、铂舟、铂皿等，玻纤工业用的耐火砖、玻璃碴。

1.1.3 铂族金属矿物的特点

与超基性-基性岩有关的铜镍硫化物矿床，多以铂、钯的碲、锑、铅、锡、砷硫化物形式出现，如砷铂矿、钯铂矿、硫铂矿、锑铂矿、锑钯矿、硫钯铂矿和含铂（钯）的磁黄铁矿、黄铜矿、硫镍矿等。在与超基性岩有关的铬铁矿型铂矿床中，多以自然元素、金属互化物，如铁铂矿、粗铂矿、铱铂矿、锇铱矿等，间或也以硫化物、砷化物等形式出现。矿砂中则以自然元素状态为主，并偶有块状自然铂产出。热液含铂、铜、金、钴的矿床内，铂族金属多以硒化物和含铂硫化物形式存在。

1.2 贵金属的性质和用途^[2,3]

贵金属具有许多优良性能，例如高的催化活性，良好的高温抗氧化、抗腐蚀作用，熔点高，蒸气压小，延展性好，热电稳定性高，易回收等性能，这些都是不易被其他金属所代替的。因此，随着科学技术的发展，贵金属广泛应用于航空、航天、航海、导弹、火箭、原子能、微电子技术、精密仪器仪表、化学化工、石油化工、玻璃纤维、废气净化、医学、冶金工业等各个领域。

在首饰、装饰工业中，由于黄金、白银的化学性能稳定，色彩瑰丽夺目，久藏不变，易于加工，所以自古以来金、银就是首饰、装潢、美术工艺的理想材料；金、银还是理想的货币材料。

在电镀工业中，应用最多的是金、银。纯银电镀一般用于防腐、装饰、电工仪器、接触零件、反光器材、化学器皿等。银基合金电镀，用于提高镀层硬度、耐磨性、耐蚀性。纯金电镀用于仪表精饰加工、防腐，在电子工业上应用尤为广泛，如高频电子元件镀金，可提供良好的导电性；金基合金电镀，一般比电镀纯金有较强的耐磨性和较高的光亮度。

在照相业中，银是重要的感光材料，大量银及银盐用于电影制片和医疗、科技、出版、民用摄影等方面。

在化学工业中，生产硝酸使用的铂网催化剂，一直占铂消费量中相当大的比重。铂族金属镀层衬里，是化工设计的重要防腐材料。生产人造纤维时需要铂合金喷丝头。银与钯组成的钯基合金是极好的氢净化材料。以铂族金属为