



采用亚硫酸钠还原法从 沉金后液中回收稀贵金属

张福元^{1,2}, 郑雅杰¹, 孙召明¹, 马亚赞¹, 董俊斐¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 河南中原黄金冶炼厂有限责任公司 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 三门峡 472000)

摘 要: 以铜阳极泥沉金后液为原料, 采用亚硫酸钠作为还原剂, 研究 Cl^- 催化剂和卤素复合催化剂还原稀散元素硒和碲以及捕集沉金后液中贵金属金、铂、钯的工艺, 并通过 XRD 和 SEM 对还原产物分别进行物相分析和显微形貌表征。结果表明: 当单一 Cl^- 催化剂浓度为 1.1 mol/L、反应温度为 85 °C、反应时间为 2 h、体系硫酸浓度为 368 g/L、亚硫酸钠用量为 100 g/L 时, 硒、金、铂、钯还原率为 100%, 碲还原率为 97.7%。采用复合催化剂条件下, 当 $n_{\text{NaCl}}:n_{\text{NaBr}}$ 为 1:2 时, 硒和碲的还原速率明显加快。还原产物主要成分为碲 73.95%、铜 12.35%、硒 7.65%、金 3.31%、钯 0.95%、铂 0.24%; 还原产物中碲主要以单质状态存在, 其形貌主要为柱状体。

关键词: 亚硫酸钠; 还原; 催化; 稀散金属; 贵金属

中图分类号: TF09

文献标志码: A

Recovery of rare and precious metals from precipitated gold solution by Na_2SO_3 reduction

ZHANG Fu-yuan^{1,2}, ZHENG Ya-jie¹, SUN Zhao-ming¹, MA Ya-zun¹, DONG Jun-fei¹

(1. School of Metallurgy and Environmental, Central South University, Changsha 410083 China;

2. Henan Province Key Laboratory of Gold Resource Utilization, Henan Zhongyuan Gold Smelter Co., Ltd.,
Sanmenxia 472000, China)

Abstract: By using sodium sulfite as reductant and Cl^- and composited halogen ions as catalysts, selenium and tellurium were recovered and gold, platinum and palladium were captured from precipitated gold solution that was leached by chlorination and reduction from copper anode slime. The crystalline phase and the morphology of reduction product were investigated by XRD and SEM, respectively. The results show that the reduction rates of selenium, gold, platinum and palladium are 100.0% and the reduction rate of tellurium is 97.7% when Cl^- concentration is 1.1 mol/L, reaction temperature is 85 °C, reaction time is 1 h, H_2SO_4 concentration is 368 g/L and Na_2SO_3 concentration is 100 g/L. The reaction speed is faster than that of NaCl catalyst when the molar ratio of NaCl to NaBr in the complex catalysts is 1:2. The mass fractions of tellurium, copper, selenium, gold, palladium, platinum in reduction product are 73.95%, 12.35%, 7.65%, 3.31%, 0.95%, 0.24%, respectively. Tellurium exists in the form of simple substance in the reduction product, the morphology of the product is columnar body.

Key words: sodium sulfite; reduction; catalyst; rare metal; noble metal

铜阳极泥是粗铜电解精炼工艺过程得到的不溶性固体产物, 其产率和成分根据原料来源、生产工艺、技术指标的不同而波动, 一般产率为粗铜质量的

0.2%~1.0%, 因其中含有大量的金、银、铂、钯、硒、碲等稀贵金属和铜、铅、锡、铋、锑等重金属而备受关注^[1-8], 成为回收稀贵元素的重要原料。一般铜阳极

泥处理工艺首先通过预处理脱除部分有价元素^[9-11], 再采用湿法工艺^[12-14]氯化分金, 或采用火法熔炼得到多尔合金, 对多尔合金的电解阳极泥进行氯化分金, 两种工艺得到的分金液采用焦亚硫酸钠或草酸还原得到金粉和沉金后液, 铂、钯、硒、碲等元素主要残留在沉金后液中。

目前, 工业上主要采用锌粉置换^[15-16]工艺回收沉金后液中的金铂钯等贵金属, 该工艺虽简单、易操作, 但还原精矿杂质含量高、贵金属品位低, 金、铂、钯还原不彻底, 尤其是硒和碲回收率基本为零, 且该工艺易发生放氢副反应, 成为工业生产的重大危险源。本文作者^[17-18]研究了 SO_2 法回收硒碲和铂钯贵金属的工艺, 与传统的锌粉置换工艺相比, 有价元素的回收率近 100%, 得到了高品位精矿, 但二氧化硫作为气态还原剂容易溢出, 造成环境污染, 增加外溢 SO_2 的处理成本。在此, 本文作者首次提出采用亚硫酸钠法复合催化还原沉金后液, 回收硒、碲、金、铂、钯等有价元素, 确定复合催化还原的最佳条件。该工艺可完全回收硒、碲和金、铂、钯等有价元素, 硒还原析出时形成胶体态单质硒, 可高效捕集细微粒的金、铂、钯, 有效避免了 SO_2 气体的溢出, 避免了环境污染, 更加适合工业生产的需求, 为工业生产提供了一种新的方向。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为某铜阳极泥处理工序的沉金后液, 淡黄色, pH 约为 0, 其多元素分析结果如表 1 所示。

表 1 沉金后液多元素化学分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of solution after precipitating gold (mg/L)

Se	Te	Pt	Pd	Au	Ag	Cu	Fe
89.2	1100.0	2.27	9.24	33.5	0.35	195.1	780

1.2 实验步骤

准确量取一定量沉金后液倒入三颈烧瓶中, 将三颈烧瓶放入恒温水浴锅并安装固定在电磁搅拌器上, 开启搅拌、维持一定转速, 升温到目标温度并维持, 加入一定量的催化剂和还原剂, 反应预定时间后, 固液分离, 滤饼洗涤、烘干、称量, 滤液定容分析, 其工艺流程如图 1 所示。

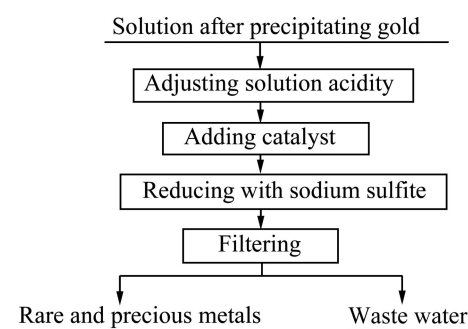


图 1 采用亚硫酸钠还原法从沉金后液中回收稀贵金属工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of experimental process of recovering rare and precious metals from precipitated gold solution by Na_2SO_3 reduction

1.3 分析方法

采用美国热电元素公司的 Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析溶液成分; 采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)定性半定量分析固体产物成分; 采用日本理学 D/max-TTR III 型 X 射线衍射仪(XRD)分析固体产物物相; 采用日本电子株式会社 JSM-6300 型扫描电镜(SEM)观察固体产物显微形貌。

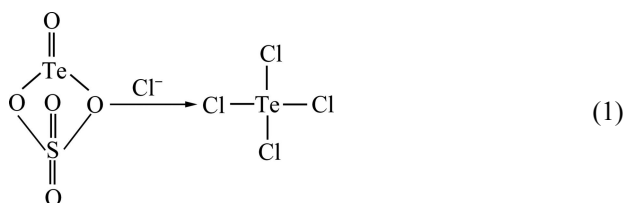
2 结果与讨论

2.1 Cl^- 催化作用下亚硫酸钠的还原

2.1.1 催化剂用量对稀贵金属还原率的影响

实验准确量取 200 mL 沉金后液, 为保证实验效果, 取 1.5 倍理论用量亚硫酸钠配成溶液后缓慢加入, 当体系温度 85°C 、硫酸浓度 184 g/L 、还原时间 2 h, 考察催化剂 NaCl 浓度对稀贵金属还原率的影响, 其结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 在催化剂 Cl^- 浓度范围内, 沉金后液中金、铂、钯、硒全部被还原, 还原率约为 100%, 碲的回收率随催化剂浓度增加而增加, 当 NaCl 浓度从 0.3 mol/L 增加到 1.1 mol/L 时, 碲的回收率由 68.3% 增加到 99.6%, 故选择 1.1 mol/L NaCl 为适宜的催化剂浓度。碲在硫酸体系中主要是以硫酸氧碲的形式存在, 有 Cl^- 离子存在时溶液中碲发生如下变化:



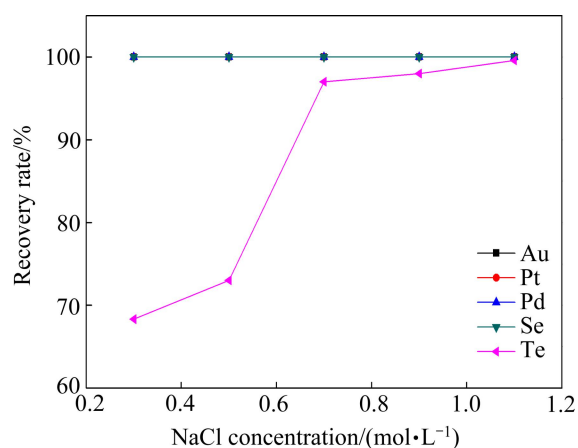


图2 催化剂 NaCl 浓度对沉金后溶液中稀贵金属还原率的影响

Fig. 2 Effect of NaCl concentration on recovery rate of rare and precious metals in precipitated gold solution

Cl⁻破坏了硫酸体系溶液中碲氧双键的稳定性,同时消除了硫酸根离子的阻隔效应,从而降低反应的活化能,对还原反应起到催化作用^[18]。

2.1.2 亚硫酸钠用量对稀贵金属还原率的影响

当体系温度为 85 ℃、NaCl 浓度为 1.1 mol/L、硫酸用量 184 g/L 时,亚硫酸钠的用量对稀贵金属还原率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,当亚硫酸钠用量在 35~125 g/L 范围内变化时,随亚硫酸钠用量的增加,沉金后液中钯和碲还原率逐渐增加,钯的还原率从 80.0% 增加到 100.0%,碲的还原率从 33.7% 增加到 75.0%;硒的还原率先增加后下降;当亚硫酸钠用量从 35 g/L 变化到 100 g/L 时,硒的还原率从 81.0% 增加到 100.0%;然而,当亚硫酸钠用量增加到 125 g/L 时,硒的还原率降低为 60.8%,金和铂的还原率为 100.0%,故选择 100 g/L 为亚硫酸钠适宜的用量。

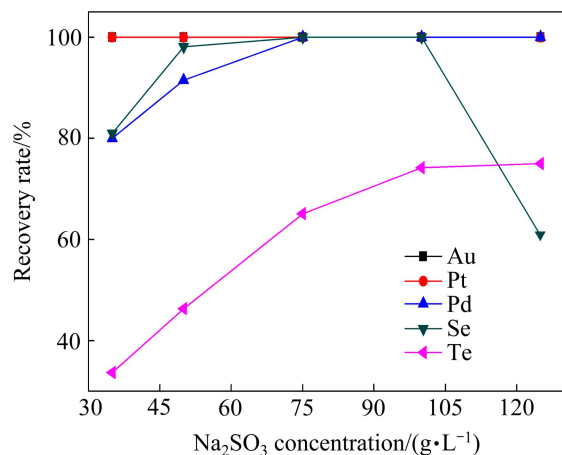


图3 亚硫酸钠用量对沉金后液中稀贵金属还原率的影响

Fig.3 Effect of Na₂SO₃ dosage on recovery rates of rare and precious metals in precipitated gold solution

沉金后溶液中的硒主要以 Se(IV)形式存在,在温度高于 70 ℃ 的酸性溶液中,Se(IV)的化合物 H₂SeO₃ 离解为 SeO₂ 和 H₂O。热力学分析表明^[19],在强酸性条件下,在沉金后液中加入亚硫酸钠后立即生产亚硫酸,以亚硫酸形态存在的还原剂具有较强还原性,可将稀贵金属元素还原;同时,可生成 H₂SeS₂O₆^[20-22];而在温度更高的条件下 H₂SeS₂O₆ 可分解为 Se。当亚硫酸钠浓度增加到一定程度后,还原出的单质硒与亚硫酸钠反应,发生返溶造成硒的还原率降低。主要反应如下:



2.1.3 硫酸用量对稀贵金属还原率的影响

当体系温度为 85 ℃、NaCl 浓度为 1.1 mol/L、亚硫酸钠的用量为 100 g/L 时硫酸用量对稀贵金属还原率的影响如图 4 所示。由图 4 可知,硫酸浓度范围内金、铂、钯还原率均为 100.0%;当硫酸浓度在 184~460 g/L 范围变化时,随体系中硫酸浓度的升高,硒和碲的还原率逐渐增高,硒的还原率从 98.2% 增加到 100.0%,碲还原率从 65.5% 增加到 97.0%。

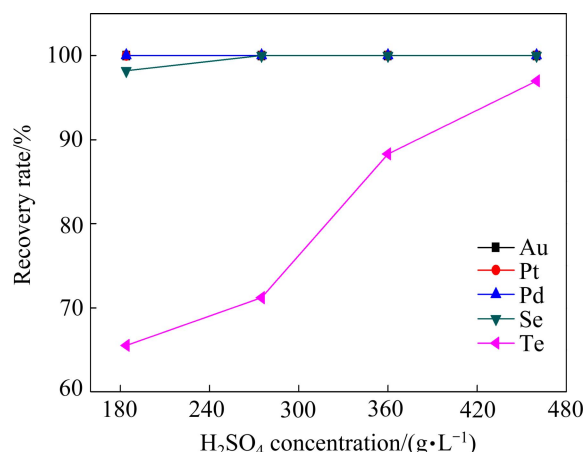


图4 体系中硫酸浓度对沉金后液中稀贵金属还原率的影响

Fig. 4 Effect of H₂SO₄ dosage on recovery rates of rare and precious metals in precipitated gold solution

沉金后液中 Se(IV)和 Te(IV)的可能存在形式主要有 SeO₃²⁻、HSeO₃⁻、H₂SeO₃ 和 TeO₃²⁻、HTeO₃⁻、H₂TeO₃、H₃TeO₃⁺等形态,其热力学关系式^[20-22]为

$$\lg K_T = \sum_i \nu_i \left(-\frac{G_{iT}^\ominus}{RT \ln 10} \right) \quad (7)$$

式中: K_T 为反应热力学平衡常数; ν_i 为化学计量系数; $G_{i,T}^\ominus$ 为标准反应各物质吉布斯自由能。根据式(7)及 $[M(IV)]_T = [MO_3^{2-}] + [HMO_3^-] + [H_2MO_3] + [H_3MO_3^+]$, 其中, $[M(IV)]_T$ 指溶液中 M^{4+} 的总浓度, M 为 Se 或 Te, 可得 25℃ 时沉金后液中 Se(IV) 和 Te(IV) 的不同形态组分摩尔分数对 pH 的关系曲线, 其结果如图 5 和 6 所示。由图 5 可知, $pH \leq 2$ 时, Se(IV) 主要以 H_2SeO_3 形态存在; 由图 6 可知, $pH \leq 2$ 时, Te(IV) 主要以 $H_3TeO_3^+$ 形态存在。当硫酸浓度为 184 g/L 时, $[H^+] = 3.7 \text{ mol/L}$, 即 $pH < 0$, 由图 5 和图 6 可知, 此时沉金后液中 SeO_3^{2-} 、 $HSeO_3^-$ 、 TeO_3^{2-} 、 $HTeO_3^-$ 和 H_2TeO_3 含量可以忽略不计, 因此, Se(IV) 主要以 H_2SeO_3 形式与亚硫酸钠反应, Te(IV) 主要以 $H_3TeO_3^+$ 形式与亚硫酸钠反应。

对于含硫酸的沉金后液体系中, 反应 $TeO_3^{2-} + 2H^+ = H_2TeO_3$ 和 $HTeO_3^- + H^+ = H_2TeO_3$, $\lg K$ 均大于 0, 在酸性条件下化学平衡向右移动, TeO_3^{2-} 和 $HTeO_3^-$ 离

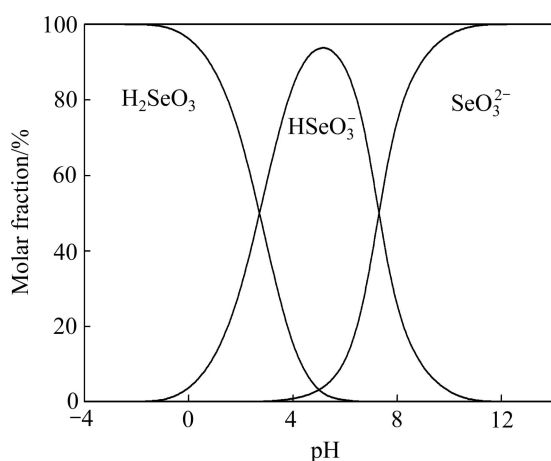


图 5 沉金后液中 Se(IV) 浓度组分-pH 曲线

Fig. 5 Curves of Se(IV) concentration-pH in precipitated gold solution

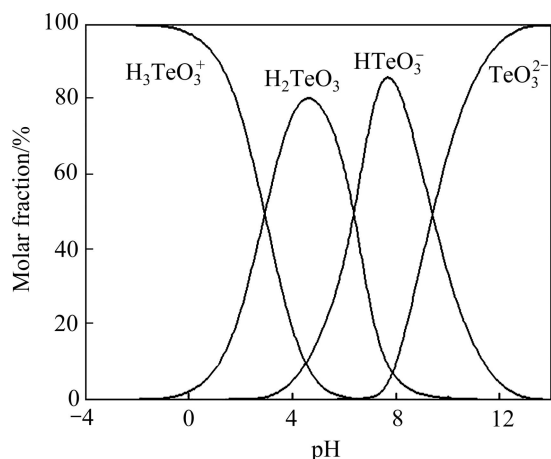


图 6 沉金后液中 Te(IV) 浓度组分-pH 曲线

Fig. 6 Curves of Te(IV) concentration-pH in precipitated gold solution

子与 H^+ 结合, 形成 H_2TeO_3 ; $H_3TeO_3^+ = H_2TeO_3 + H^+$ 的 $\lg K$ 小于 0, 在酸性条件下平衡向左移动, 即 TeO_3^{2-} 和 $HTeO_3^-$ 离子与 H^+ 结合形成的 H_2TeO_3 , 进一步与 H^+ 结合形成 $H_3TeO_3^+$ 。因此, 硫酸浓度为 184 g/L 时, $[H^+] = 3.7 \text{ mol/L}$ 的沉金后液中碲以 H_2TeO_3 形式存在, 在含 Se(IV)、Te(IV)、Pt(II)、Pd(II) 和 Au(III) 的沉金后液中加入亚硫酸钠, 涉及的电化学反应如表 2 所列。

表 2 电极反应及标准电极电势

Table 2 Electrode reaction and standard electrode potential

Reaction No.	Electrode reaction	$\varphi^\ominus / V$
1	$AuCl_4^- + 3e = Au + 4Cl^-$	1.002
2	$PtCl_4^{2-} + 2e = Pt + 4Cl^-$	0.758
3	$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e = Se + 3H_2O$	0.740
4	$TeCl_6^{2-} + 4e = Te + 6Cl^-$	0.630
5	$PdCl_4^{2-} + 2e = Pd + 4Cl^-$	0.620
6	$H_3TeO_3^+ + 3H^+ + 4e = Te + 3H_2O$	0.558
7	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	0.158

从表 2 所示的标准电极电势判断, 在沉金后液中金的电极电势最高, 为 1.002 V, 最易被亚硫酸钠还原, H_2SeO_3 在酸性条件下易被还原, $H_3TeO_3^+$ 的氧化性比金、铂、钯的氧化性低, 相应还原率也较低。当有 Cl^- 存在时, 溶液中 $H_3TeO_3^+$ 在 Cl^- 缔合作用下逐渐转变为 $TeCl_6^{2-}$ 。由表 2 可知, $TeCl_6^{2-}$ 的电极电势较 $H_3TeO_3^+$ 的正, 从而促进了溶液中 Te(IV) 的还原, 有利于增大碲的回收率。

2.1.4 反应时间对稀贵金属还原率的影响

当体系温度为 85℃、NaCl 浓度为 1.1 mol/L、亚硫酸钠用量为 100 g/L、硫酸浓度为 368 g/L 时, 反应时间对稀贵金属还原率的影响如图 7 所示。由图 7 可知, 在 15 min 以内, 沉金后溶液中的金铂钯均被全部还原; 当反应时间从 15 min 增加到 2 h 时, 碲和硒的还原率随反应时间的延长而增加, 碲的还原率由 0 增加到 97.7%, 硒的还原率由 19.3% 增加到 100.0%。

2.2 复合催化剂作用下亚硫酸钠的还原

2.2.1 催化剂对比实验

当体系温度为 85℃、硫酸浓度为 368 g/L、催化剂总浓度为 0.6 mol/L 时进行催化剂对比实验, 由于亚硫酸钠加入一定量后, 金、铂、钯均完全还原, 对比实验仅考察碲、硒的还原效果, 其结果如表 3 所列。由表 3 可以看出, 单一采用 NaCl 和 NaI 作为催化剂时, 其催化效果不如 NaBr 的, 复合催化剂效果优于

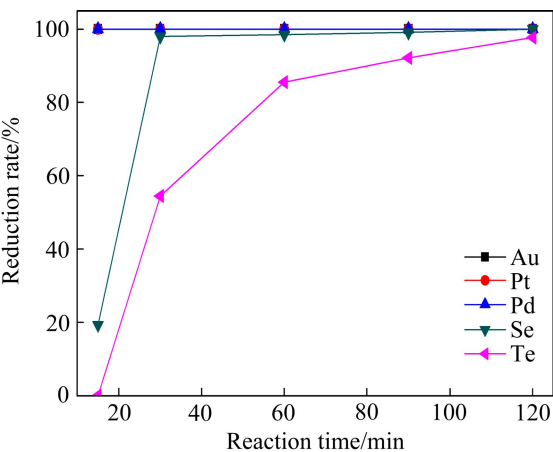


图 7 反应时间对稀贵金属还原率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on recovery reduction of rare and precious metals

单一催化剂的。

2.2.2 复合催化剂成分选择实验

上述其他条件不变，采用 NaCl 和 NaBr 作为复合催化剂时，改变 NaCl 和 NaBr 的摩尔比并控制总浓度为 0.6mol/L 不变，其结果如表 4 所示。由表 4 可知，随复合催化剂中 NaBr 含量的增加，硒和碲的还原速率也呈增加趋势，复合催化剂 $n_{\text{NaCl}}:n_{\text{NaBr}}=1:2$ 时，硒、碲的还原速度最快。

表 3 复合催化剂用量对硒和碲还原率的影响

Table 3 Effect of catalyst addition on reduction rates of Se and Te by complex catalyst

$n_{\text{NaCl}}:n_{\text{NaBr}}:n_{\text{NaI}}$	15 min reduction rate/%		30 min reduction rate/%		120 min reduction rate/%	
	Se	Te	Se	Te	Se	Te
3:0:0	69.3	47.6	93.2	49.6	100.0	99.2
0:3:0	79.4	55.3	96.8	58.7	100.0	99.9
0:0:3	76.1	56.3	97.1	54.1	100.0	77.2
1:1:1	80.5	62.3	97.7	90.2	100.0	100.0
2:0:1	83.1	61.2	98.1	88.4	100.0	79.4
1:2:0	86.6	63.9	98.5	96.6	100.0	100.0
0:2:1	83.2	60.4	99.0	91.1	100.0	81.0

表 4 复合催化剂 NaCl 和 NaBr 用量对硒和碲还原率的影响

Table 4 Effect of catalyst addition on reduction rates of Se and Te by complex catalyst of NaCl and NaBr

$n_{\text{NaCl}}:n_{\text{NaBr}}$	15 min reduction rate/%		30 min reduction rate/%		120 min reduction rate/%	
	Se	Te	Se	Te	Se	Te
2:1	80.3	47.7	96.8	49.6	100.0	97.5
1:1	80.7	56.4	97.7	58.7	100.0	97.8
1:2	82.4	57.8	99.0	99.2	100.0	100.0

综合以上结果，复合催化剂优于单一催化剂的还原效果；当复合催化剂中 NaBr 含量增高时，反应速度加快，催化效果较好。另外，采用复合催化剂能够明显降低催化剂的用量。

2.3 沉金后液最佳还原条件放大实验

实验取 3.0 L 沉金后液，采用最佳还原条件进行放大实验。放大实验中各元素的还原率如表 5 所列，所得硒碲精矿的 XRF 定性分析检测成分如表 6 所列，XRD 和 SEM 分析结果如图 8 和 9 所示。由表 5 可知，采用复合催化剂还原 60 min，硒碲金铂钯的还原率均达到 100%，还原效果理想。由表 6 定性半定量结果可知，还原产物主要成分为碲、铜、硒和金，含量约为 97%(质量分数)，稀散元素碲含量为 73.95%，硒为 7.65%，贵金属金铂钯含量分别为 3.31%、0.24%、0.95%，总含量为 4.5%，贵金属得到有效富集；此外，铜含量为 12.35%，镁含量为 0.63，铟含量为 0.35%，其他杂质含量为 0.58%。

从图 8 可知，还原产物中出现单质碲的衍射峰和标准谱线基本重合，这与表 6 中所示的成分分析结果一致，即还原产物中主要成分为碲单质。由图 9 知，还原产物碲呈柱状体，长度约为 2~3 μm ，颗粒较均匀；其他颗粒状产物主要为铜、硒和金等元素的复杂产物。

表 5 放大实验还原率试验结果

Time/ min	Reduction rate/%				
	Te	Se	Au	Pt	Pd
15	98.7	100.0	100.0	100.0	100.0
30	99.2	100.0	100.0	100.0	100.0
45	99.3	100.0	100.0	100.0	100.0
60	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 6 还原产物的 XRF 定性分析结果

Table 6 XRF analysis of reduction product (mass fraction, %)				
Te	Cu	Se	Au	Pd
73.95	12.35	7.65	3.31	0.95
Mg	In	Pt	Others	
0.63	0.35	0.24	0.58	

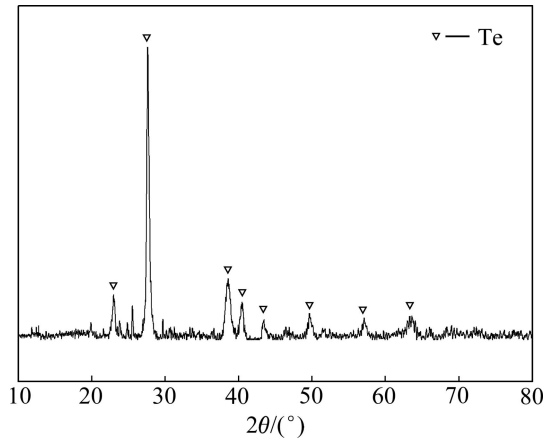


图 8 放大实验还原产物的 XRD 谱

Fig. 8 XRD pattern of scale-up test reduction product

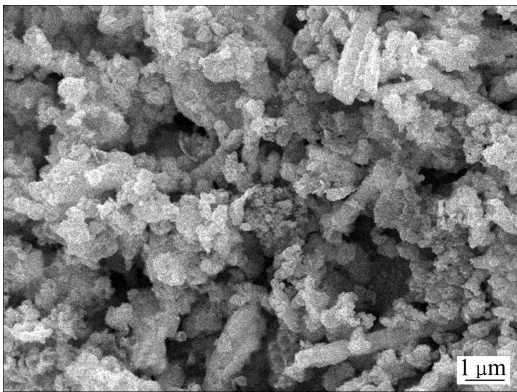


图 9 放大实验还原产物的 SEM 像

Fig. 9 SEM image of scale-up test reduction product

3 结论

- 1) 采用亚硫酸钠作为沉金后液还原剂，NaCl 作为单一催化剂，催化剂浓度为 1.1 mol/L、亚硫酸钠用量为 100 g/L、硫酸浓度为 368 g/L、反应温度 85 ℃条件下反应 2 h 后，硒金铂钯还原率为 100%，碲为 97.7%。
- 2) 以亚硫酸钠作为沉金后液还原剂，在复合催化剂 NaCl 与 NaBr 的物质的量比为 1:2，反应温度 85 ℃，亚硫酸钠的用量为 100 g/L，硫酸浓度为 368 g/L 时，反应 1 h 后，碲、硒、金、铂、钯的还原率为 100.0%。
- 3) 还原产物中碲、硒、金、铂、钯品位分别为 73.95%、7.65%、3.31%、0.24%、0.95%。还原产物中碲主要为碲单质，TEM 分析表明还原产物主要为柱状单质碲。

REFERENCES

[1] 郑雅杰, 孙召明. 铜阳极泥中回收碲及其新材料制备技术进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(4): 593–599.
ZHENG Ya-jie, SUN Zhao-ming. Progress in recovery of tellurium from copper anode slime and preparation of new materials with tellurium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(4): 593–599.

[2] 陈国宝, 杨洪英, 郭军, 李雪娇. 铜阳极泥选冶富集金银的粗选研究[J]. 贵金属, 2013, 34(3): 32–36.
CHEN Guo-bao, YANG Hong-ying, GUO Jun, LI Xue-jiao. The rougher flotation process of copper anode slime for collecting gold and silver[J]. Precious Metals, 2010, 34(3): 32–36.

[3] 郑雅杰, 汪蓓, 史建远, 孙召明, 刘昭成. 铜阳极泥预处理富集金银的研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(3): 865–870.
ZHENG Ya-jie, WANG Bei, SHI Jian-yuan, SUN Zhao-ming, LIU Zhao-cheng. Pretreatment of copper anode slime for concentrating gold and silver[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(3): 865–870.

[4] 李雪娇, 杨洪英, 佟琳琳, 陈国宝. 铜阳极泥的工艺矿物学[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2013, 34(4): 560–563.
LI Xue-jiao, YANG Hong-ying, TONG Lin-lin, CHEN Guo-bao. Technological mineralogy of copper anode slime[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2013, 34(4): 560–563.

[5] 郑雅杰, 乐红春, 孙召明. 铜阳极泥处理过程中中和渣中碲的提取与制备[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2360–2365.
ZHENG Ya-jie, LE Hong-chun, SUN Zhao-ming. Extraction and preparation of tellurium from neutralization sludge of process for

- treatment of anode slime[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2360–2365.
- [6] 郭学益, 肖彩梅, 钟菊芽, 田庆华. 铜阳极泥处理过程中贵金属的行为[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 990–998.
- GUO Xue-yi, XIAO Cai-mei, ZHONG Ju-ya, TIAN Qing-hua. Behaviors of precious metals in process of copper anode slime treatment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 990–998.
- [7] FAN Y Q, YANG Y X, XIAO Y P, ZHAO Z, LEI Y. Recovery of tellurium from high tellurium-bearing materials by alkaline pressure leaching process: Thermodynamic evaluation and experimental study[J]. Hydrometallurgy, 2013, 139: 95–99.
- [8] ZHENG Y J, CHEN K K. Leaching kinetics of selenium from selenium-tellurium-rich materials in sodium sulfite solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 536–543.
- [9] 张博亚, 王吉坤. 加压酸浸预处理铜阳极泥的工艺研究[J]. 矿冶工程, 2007, 27(5): 41–43.
- ZHANG Bo-ya, WANG Ji-kun. The technological research on pre-treating copper anode slime with pressure acid leaching method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2007, 27(5): 41–43.
- [10] HOFFMANN J E. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes[J]. The Journal of the Minerals Material Society, 1989, 41(7): 33–38.
- [11] LIU W F, YANG T Z, ZHANG D C, CHNE L, LIU Y N. Pretreatment of copper anode slime with alkaline pressure oxidative leaching[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 128: 48–54.
- [12] 王 辉, 汤集钢, 贾木欣. 某铜阳极泥分金渣组分特征及银的浸出[J]. 有色金属, 2010, 62(4): 109–114.
- WANG Hui, TANG Ji-gang, JIA Mu-xin. Component characteristics of gold separating slag from copper anode slime and silver leaching[J]. Nonferrous Metals, 2010, 62(4): 109–114.
- [13] RANJBAR R, NADERI M, OMIDVAR H, AMOABEDINY G. Gold recovery from copper anode slime by means of magnetite nanoparticles (MNP)s[J]. Hydrometallurgy, 2014, 43: 54–59.
- [14] KHALEGHI A, GHADER S, AFZALI D. Ag recovery from copper anode slime by acid leaching at atmospheric pressure to synthesize silver nanoparticles[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, 24: 251–257.
- [15] 胡建辉. 从金还原后液中置换铂钯的工艺优化研究[J]. 湿法冶金, 2000, 19(2): 22–25.
- HU Jian-hui. Study on optimum process for displacing Pt and Pd from the solution Au reduced[J]. Hydrometallurgy of China, 2000, 19(2): 22–25.
- [16] 张钦发, 龚竹青, 陈白珍. 从铂钯精矿中提取金铂钯的研究—铂钯精矿的预处理[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 70–72.
- ZHANG Qin-fa, GONG Zhu-qing, CHEN Bai-zhen. Investigation on extraction of Au, Pt and Pd-Pretreatment of the concentrate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(2): 70–72.
- [17] 郑雅杰, 陈昆昆, 孙召明. SO_2 还原沉金后液回收硒碲及捕集铂钯[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2258–2264.
- ZHENG Ya-jie, CHEN Kun-kun, SUN Zhao-ming. Recycling Se and Te and capturing Pt and Pd from solution after precipitating gold by SO_2 reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(9): 2258–2264.
- [18] 孙召明, 郑雅杰. $\text{Te(IV)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系中卤素离子催化还原 Te(IV) 反应动力学[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2438–2444.
- SUN Zhao-ming, ZHENG Ya-jie. Reaction kinetics of Te(IV) using halogen ions as catalyst in $\text{Te(IV)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2438–2444.
- [19] 侯晓川, 肖连生, 高丛塔, 张启修, 张贵清, 曹佐英, 李青刚. 从镍钼矿冶炼烟尘浸出液中还原硒的热力学及应用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2431–2437.
- HOU Xiao-chuan, XIAO Lian-sheng, GAO Cong-jie, ZHANG Qi-xiu, ZHANG Gui-qing, CAO Zuo-ying, LI Qing-gang. Thermodynamics and application of selenium reduction from leaching solution of smelting dust of Ni-Mo ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2431–2437.
- [20] XIONG Y L. Predicted equilibrium constants for solid and aqueous selenium species to 300°C: Applications to selenium-rich mineral deposits[J]. Ore Geology Reviews, 2003, 23(3/4): 259–276.
- [21] SEBY F, POTIN-GAUTIER M, GIFFAUT E, BERGE G, DONARD O F X. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C[J]. Chemical Geology, 2001, 171(3/4): 173–194.
- [22] MCPHAIL D C. Thermodynamic properties of aqueous tellurium species between 25 and 350 °C[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(5): 851–866.

(编辑 龙怀中)