



双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中硒碲 热力学及实验研究

彭映林¹, 马亚贊², 张福元³, 郑雅杰²

(1. 湖南城市学院 化学与环境工程学院, 益阳 413000;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

3. 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: 采用水合肼和盐酸羟胺复合还原沉金后液得到铂钯精矿, 其中硒和碲总含量达到 71.15%, 金、铂和钯总含量达到 3.65%, 从铂钯精矿中分离硒碲对富集及回收贵金属金铂钯具有重要意义。热力学分析表明: 在碱性条件下, 采用双氧水作为氧化剂, 可以将硒和碲氧化为高价态的离子化合物被浸出, 金、铂和钯留在固相中。采用双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中硒碲, 实验结果表明其适宜反应条件为: 双氧水用量为 250 mL/L, NaOH 浓度为 5 mol/L, 反应温度为 85 °C, 液固比为 5:1(mL/g), 反应时间为 2 h, 在此适宜条件下, 硒和碲的浸出率分别为 82.49% 和 92.45%, 金、铂和钯均未被浸出。氧化碱浸后渣中贵金属总含量达到 23.18%, 相对铂钯精矿富集 6.35 倍。

关键词: 沉金后液; 铂精矿; 钯精矿; 硒; 碲; 氧化碱浸; 热力学

中图分类号: TF09

文献标志码: A

铜阳极泥是粗铜电解过程的副产物, 成分一般比较复杂, 含有铜、铅、贵金属、稀散金属及其他贱金属^[1-4]。铜阳极泥经脱铜处理后, 经亚硫酸钠或氨水分银以及氯酸钠分金, 分别回收金和银, 回收金后的溶液称之为沉金后液^[5-8]。

沉金后液中含有硒、碲、金、铂、钯等有价金属, 具有很高的回收价值。目前国内外处理沉金后液的工艺主要有锌粉置换法^[9-10]和 SO₂ 还原法^[11-14]。锌粉置换法能够还原金、铂、钯, 对硒和碲的还原率低, 由于过量使用锌粉, 还原产物中含有大量的锌粉, 以致其中贵金属的品位低, 给下游工艺回收金铂钯造成困难; SO₂ 还原沉金后液不仅回收了金铂钯, 而且硒碲也得到回收^[15], 并且得到的还原产物中贵金属品位较高, 但是在酸性溶液中 SO₂ 容易逸出, 需要碱液吸收处理。复合还原沉金后液回收稀贵金属^[13, 16]是一种新方法, 该法不仅效率高, 能完全回收硒、碲、金、铂和钯, 而且环境友好, 已得到工业实验验证, 工业实验表明铂钯精矿中含硒碲达 60%~80%, 含金铂钯达 2.8%~4.5%。因此, 从铂钯精矿中分离硒碲以及富集

贵金属金铂钯有着非常重要的意义。

为从铂钯精矿中回收硒碲以及富集贵金属金铂钯, 可采用氧化酸浸法^[17-19], 但氧化酸浸时, 若酸的浓度过高, 将会有贵金属被浸出, 若酸的浓度过低, 硒碲浸出率低。为克服氧化酸浸的不足, 本文作者采用双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中的硒碲。通过热力学计算分析了氧化碱浸分离硒碲的可行性, 并通过了实验验证, 为硒碲的氧化碱浸提供理论依据和实验佐证。

1 实验

1.1 复合还原沉金后液及还原产物特征

准确量取 3 L 沉金后液倒入 5 L 三颈瓶中, 沉金后液多元素分析结果如表 1 所列, 将三颈瓶固定于电加热套中, 启动电子恒速搅拌器搅拌; 将沉金后液加热至 85 °C, 并保持温度不变; 缓慢加入 320 g 盐酸羟胺和 80 mL 水合肼, 反应 5 h 后过滤, 滤饼洗涤、烘干, 得到还原产物。

基金项目: 湖南省教育厅项目(15C0245); 广东省教育厅产学研重大项目(2013A090100013)

收稿日期: 2016-02-24; 修订日期: 2016-05-24

通信作者: 郑雅杰, 教授, 博士; 电话: 13974810738; E-mail: 13974810738@163.com

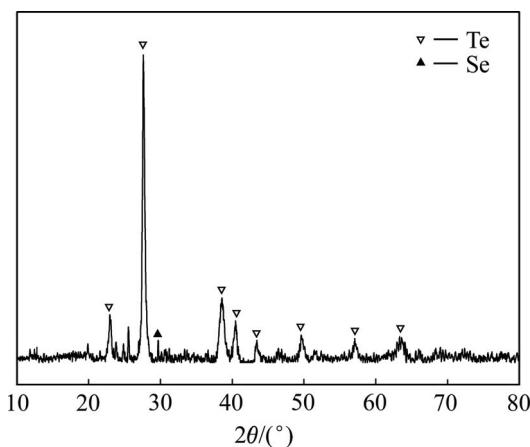
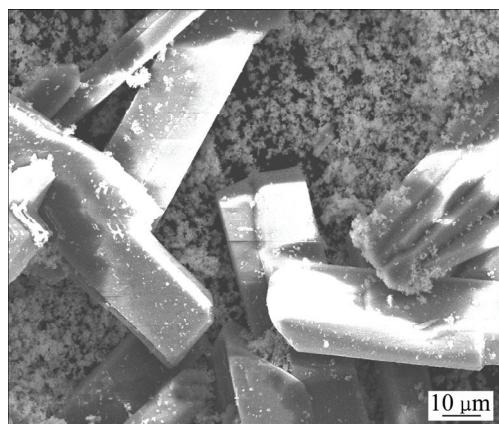
表1 沉金后液多元素化学分析结果**Table 1** Multi-element analysis results of solution after precipitating gold (mg/L)

Se	Te	Au	Pt	Pd	Cu	Fe
309.60	3011.0	35.96	1.86	11.82	569	125

分析检测结果表明, 沉金后液中硒的还原率为96.77%, 碲的还原率为98.09%, 金铂钯完全还原。将多次实验所得还原产物混合后检测其化学成分如表2所列, XRD和SEM分析结果分别如图1和图2所示。

表2 还原产物化学成分**Table 2** Composition of the reduction product (mass fraction, %)

Se	Te	Cu	Au	Si	Pt	Fe	Pd	Others
24.90	46.25	2.1	1.98	2.12	0.22	0.39	1.45	20.59

**图1** 还原产物的 XRD 谱**Fig. 1** XRD pattern of reduction product**图2** 还原产物的 SEM 像**Fig.2** SEM image of reduction product

由表2可知, 还原产物中含硒24.90%, 含碲46.25%, 其总量高达71.15%; 还原产物中金、铂和钯含量分别为1.45%、1.98%和0.22%, 其总量为3.65%, 由于其中贵金属铂钯含量较高, 因此称之为铂钯精矿, 具有很高的回收价值。由图1可知, 还原产物中硒和碲均以单质状态存在。由图2可知, 还原产物主要呈粉末状和柱状体。

1.2 双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中硒碲

将一定浓度的NaOH溶液100 mL加入三颈瓶中, 将三颈瓶固定于电加热套中, 启动搅拌, 加入20.0 g铂钯精矿(成分见表2), 将溶液加热至85 °C, 并保持温度不变, 加入一定量质量分数为30%的H₂O₂溶液, 反应2 h后过滤、洗涤, 得到碱性浸出液和碱浸后渣, 碱浸后渣干燥、称取质量。

1.3 分析与检测

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)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)观察固体产物形貌。

2 铂钯精矿氧化碱浸过程的热力学分析

2.1 Se-H₂O₂-H₂O体系和Te-H₂O₂-H₂O体系的φ-pH图

在湿法冶金过程中, 特定的反应条件下, φ-pH图能直观地反应各物种稳定存在的区域和电极电位, 为浸出提供热力学上的依据。Se-H₂O₂-H₂O体系和Te-H₂O₂-H₂O体系中可能发生的反应及其在298.15 K下体系中各反应的φ-pH表达式^[20-22], 分别如表3和表4所列。

根据表3和表4中的平衡反应式及φ-pH表达式, 绘制出298.15 K时Se-H₂O₂-H₂O体系和Te-H₂O₂-H₂O体系的φ-pH图, 分别如图3和图4所示。

图3中虚线a、b之间为水的热力学稳定区域, c为双氧水的φ-pH曲线。可以看出: 1) 水溶液中单质Se可以稳定存在。当单质Se被还原时, 不同pH条件下, 还原产物不同, pH<4.76时, Se被还原为H₂Se; 4.76<pH<14时, Se被还原为HSe⁻。当单质Se被氧化时, 不同pH条件下, 氧化产物不同, pH<2.57时, Se被氧化为H₂SeO₃; 2.57<pH<6.58时, Se被氧化

表 3 298.15 K 时 Se-H₂O₂-H₂O 体系中的平衡反应式及 φ -pH 表达式

Table 3 Equilibrium reactions of Se-H₂O₂-H₂O system and φ -pH equations at 298.15 K

No.	Reaction	Equation
a	$2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2$	$\varphi=-0.0592\text{pH}$
b	$\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.229-0.0592\text{pH}$
c	$\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.776-0.0592\text{pH}$
1	$\text{SeO}_3^{2-}+6\text{H}^++4\text{e}=\text{Se}+3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.875-0.08875\text{pH}$
2	$\text{H}_2\text{SeO}_3+4\text{H}^++4\text{e}=\text{Se}+3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.74-0.0592\text{pH}$
3	$\text{HSeO}_3^-+5\text{H}^++4\text{e}=\text{Se}+3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.778-0.074\text{pH}$
4	$\text{HSeO}_3^-+\text{H}^+=\text{H}_2\text{SeO}_3^-$	$\text{pH}=2.5676$
5	$\text{SeO}_3^{2-}+\text{H}^+=\text{HSeO}_3^-$	$\text{pH}=6.5763$
6	$\text{Se}+2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2\text{Se}$	$\varphi=-0.369-0.0592\text{pH}$
7	$\text{Se}+\text{H}^++2\text{e}=\text{HSe}^-$	$\varphi=-0.51-0.02958\text{pH}$
8	$\text{HSe}^-+\text{H}^+=\text{H}_2\text{Se}$	$\text{pH}=4.7603$
9	$\text{HSeO}_4^-+3\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2\text{SeO}_3^-+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.09-0.08875\text{pH}$
10	$\text{SeO}_4^{2-}+3\text{H}^++2\text{e}=\text{HSeO}_3^-+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.07-0.08875\text{pH}$
11	$\text{SeO}_4^{2-}+2\text{H}^++2\text{e}=\text{SeO}_3^{2-}+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.88-0.0592\text{pH}$
12	$\text{SeO}_4^{2-}+\text{H}^+=\text{HSeO}_4^-$	$\text{pH}=2$

表 4 298.15 K 时 Te-H₂O₂-H₂O 体系中的平衡反应式及 φ -pH 表达式

Table 4 Equilibrium reactions of Te-H₂O₂-H₂O system and φ -pH equations at 298.15

No.	Reaction	Equation
a	$2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2$	$\varphi=-0.0592\text{pH}$
b	$\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.229-0.0592\text{pH}$
c	$\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.776-0.0592\text{pH}$
1	$\text{TeO}_4^{2-}+2\text{H}^++2\text{e}=\text{TeO}_3^{2-}+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.892-0.0592\text{pH}$
2	$\text{HTeO}_4^-+3\text{H}^++2\text{e}=\text{TeO}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.202-0.08875\text{pH}$
3	$\text{H}_2\text{TeO}_4+2\text{H}^++2\text{e}=\text{TeO}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.036-0.0592\text{pH}$
4	$\text{H}_2\text{TeO}_4+6\text{H}^++2\text{e}=\text{Te}^{4+}+4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.92-0.1775\text{pH}$
5	$\text{TeO}_4^{2-}+\text{H}^+=\text{HTeO}_4^-$	$\text{pH}=10.49$
6	$\text{HTeO}_4^-+\text{H}^+=\text{H}_2\text{TeO}_4$	$\text{pH}=5.62$
7	$\text{TeO}_3^{2-}+6\text{H}^++4\text{e}=\text{Te}+3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.827-0.08875\text{pH}$
8	$\text{TeO}_2+4\text{H}^++4\text{e}=\text{Te}+2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.521-0.0592\text{pH}$
9	$\text{Te}^{4+}+4\text{e}=\text{Te}$	$E=0.568$
10	$\text{TeO}_3^{2-}+2\text{H}^+=\text{TeO}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH}=10.36$
11	$\text{TeO}_2+4\text{H}^+=\text{Te}^{4+}+2\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH}=-0.79$
12	$\text{Te}+2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2\text{Te}$	$\varphi=-0.739-0.0592\text{pH}$
13	$\text{Te}+\text{H}^++2\text{e}=\text{HTe}^-$	$\varphi=-0.8174-0.0296\text{pH}$
14	$\text{Te}+2\text{e}=\text{Te}^{2-}$	$\varphi=-1.143$
15	$\text{HTe}^-+\text{H}^+=\text{H}_2\text{Te}$	$\text{pH}=2.82$
16	$\text{Te}^{2-}+\text{H}^+=\text{HTe}^-$	$\text{pH}=11.0$

Note: Activity of all ions is 1; $P(\text{O}_2)=P(\text{H}_2)=1 \times 10^5 \text{ Pa}$.

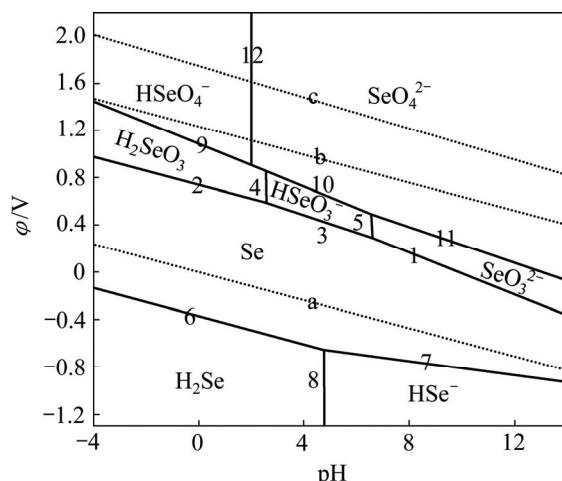


图 3 298.15 K 时 Se-H₂O₂-H₂O 体系 φ -pH 图

Fig. 3 φ -pH diagram of Se-H₂O₂-H₂O system at 298.15 K

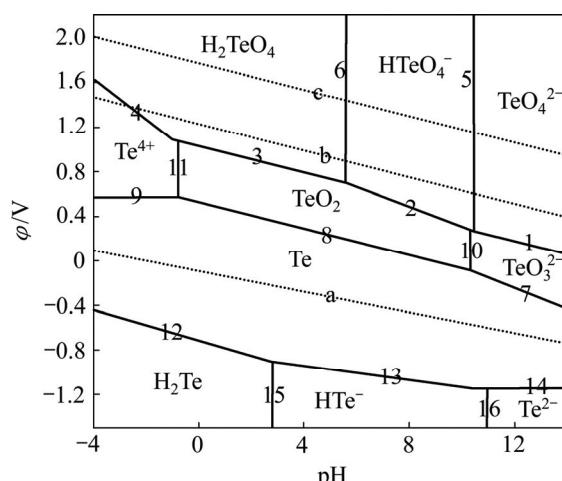


图 4 298.15 K 时 Te-H₂O₂-H₂O 系 φ -pH 图

Fig. 4 φ -pH diagram of Te-H₂O₂-H₂O system at 298.15 K

为 HSeO_3^- ; $6.58 < \text{pH} < 14$ 时, Se 被氧化为 SeO_3^{2-} 。继续氧化, +4 价的 Se 会被氧化为 +6 价的 Se, $-4 < \text{pH} < 2$ 时, +4 价的 Se 被氧化为 HSeO_4^- ; $2 < \text{pH} < 14$ 时, +4 价的 Se 被氧化为 SeO_4^{2-} 。2) 由虚线 c 可知, 双氧水的电位随着 pH 的升高逐渐降低。在强酸性条件下, 当氧化还原电势较低时, Se 可以被双氧水氧化为 H_2SeO_3 , 继续氧化, H_2SeO_3 可以被双氧水氧化为 HSeO_4^- 。在碱性条件下, 当氧化还原电势较低时, Se 可以被双氧水氧化为 SeO_3^{2-} , 继续氧化, SeO_3^{2-} 可以被双氧水氧化为 SeO_4^{2-} 。

图 4 中虚线 a、b 之间为水的热力学稳定区域, c 为双氧水的 φ -pH 曲线。可以看出: 1) 水溶液中单质 Te 可以稳定存在。当单质 Te 被还原时, 不同 pH 条件下, 还原产物不同, $\text{pH} < 2.82$ 时, Te 被还原为 H_2Te ;

$2.82 < \text{pH} < 11$ 时, Te 被还原为 HTe^- ; $11 < \text{pH} < 14$ 时, Te 被还原为 Te^{2-} 。当单质 Te 被氧化时, 不同 pH 条件下, 氧化产物不同, $\text{pH} < -0.79$ 时, Te 被氧化为 Te^{4+} ; $-0.79 < \text{pH} < 10.36$ 时, Te 被氧化为 TeO_2 ; $10.36 < \text{pH} < 14$ 时, Te 被氧化为 TeO_3^{2-} 。继续氧化, +4 价的 Te 会被氧化为 +6 价的 Te, $-4 < \text{pH} < 5.62$ 时, +4 价的 Te 被氧化为 H_2TeO_4 ; $5.62 < \text{pH} < 10.49$ 时, +4 价的 Te 被氧化为 HTeO_4^- ; $10.49 < \text{pH} < 14$ 时, +4 价的 Te 被氧化为 TeO_4^{2-} 。²⁾ 在强酸性条件下, 当氧化还原电势较低时, Te 可以被双氧水氧化为 Te^{4+} 和 TeO_2 , 继续氧化, Te^{4+} 和 TeO_2 可以被双氧水氧化为 H_2TeO_4 。在强碱性条件下, 当氧化还原电势较低时, Te 可以被双氧水氧化为 TeO_2 和 TeO_3^{2-} , 继续氧化, TeO_2 和 TeO_3^{2-} 可以被双氧水氧化为 HTeO_4^- 和 TeO_4^{2-} 。

采用双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中的硒碲, 根据图 3 和图 4 可知, 当 $\text{pH} > 7$ 时, 双氧水可以将 Se 氧化为 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} , 将 Te 氧化为 TeO_2 、 TeO_3^{2-} 、 HTeO_4^- 和 TeO_4^{2-} , 并可在相应区域内稳定存在。总之, 在碱性条件下, 采用双氧水作为氧化剂, 可以将 Se 和 Te 氧化为高价态的离子化合物稳定存在于溶液中。

2.2 Au-H₂O₂-H₂O 体系、Pt-H₂O₂-H₂O 体系和 Pd-H₂O₂-H₂O 体系的 φ -pH 图

根据 Au-H₂O₂-H₂O 体系、Pt-H₂O₂-H₂O 体系和 Pd-H₂O₂-H₂O 体系中主要的平衡反应式, 在 298.15 K 下求得体系中各反应的 φ -pH 表达式^[21, 23-24], 如表 5 所列。

依据表 5 中的平衡反应式及 φ -pH 表达式, 绘制出 Au-H₂O₂-H₂O 体系、Pt-H₂O₂-H₂O 体系和 Pd-H₂O₂-H₂O 体系的 φ -pH 图, 分别如图 5、图 6 和图 7 所示。

由图 5 可知, 虚线 a、b 之间为水的热力学稳定区域, c 为双氧水的 φ -pH 曲线, 双氧水的电位随着 pH 的升高逐渐降低。水溶液中单质 Au 可以稳定存在。当单质 Au 被氧化时, 不同 pH 条件下, 氧化产物不同, $\text{pH} < -2.31$ 时, Au 可被双氧水氧化成 Au^{3+} ; $-2.31 < \text{pH} < 14$ 时, Au 可被双氧水氧化成 Au(OH)_3 , Au^{3+} 、 Au(OH)_3 不稳定, 在一定条件下均可转化为 AuO_2 ^[21]。

由图 6 可知, 水溶液中单质 Pt 可以稳定存在。当单质 Pt 被双氧水氧化时, 随着氧化还原电势的升高, Pt 表现的形态依次为 PtO 、 PtO_2 、 PtO_3 , 均以固态氧化物的形式稳定存在。

由图 7 可知, 水溶液中单质 Pd 可以稳定存在。当单质 Pd 被双氧水氧化时, 随着氧化还原电势的升高, Pd 表现的形态依次为 PdO 、 PdO_2 和 PdO_3 , 均以

固态氧化物的形式稳定存在。

采用双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中的硒碲, 根据双氧水的 φ -pH 曲线图可知, 当 $\text{pH} > 7$ 时, Au 会被双氧水氧化成 Au(OH)_3 , 但 Au(OH)_3 不稳定, 会继续氧化为 AuO_2 , 另外, 在实际反应过程中, Au 的表面会形成氧化物而产生钝化作用, 从而阻碍了金的浸出^[22]; 当 $\text{pH} > 7$ 时, Pt 会被双氧水氧化为固态的 PtO 、 PtO_2 和 PtO_3 , Pd 会被双氧水氧化为固态的 PdO 、 PdO_2

表 5 298.15 K 时 Au-H₂O₂-H₂O、Pt-H₂O₂-H₂O 和 Pd-H₂O₂-H₂O 体系中的平衡反应式及 φ -pH 表达式

Table 5 Equilibrium reactions of Au-H₂O₂-H₂O, Pt-H₂O₂-H₂O and Pd-H₂O₂-H₂O system and φ -pH equations at 298.15 K

No.	Reaction	Equation
a	$2\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2$	$\varphi=-0.0592\text{pH}$
b	$\text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.229-0.0592\text{pH}$
c	$\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^++2\text{e}=2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.776-0.0592\text{pH}$
1	$\text{Au(OH)}_3+3\text{H}^++3\text{e}=\text{Au}+3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.36-0.0591\text{pH}$
2	$\text{AuO}_2+\text{H}_2\text{O}+\text{H}^++\text{e}=\text{Au(OH)}_3$	$\varphi=2.6-0.0591\text{pH}$
3	$\text{Au(OH)}_3+3\text{H}^+=\text{Au}^{3+}+3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH}=-2.31$
4	$\text{Au}^{3+}+2\text{e}=\text{Au}$	$\varphi=1.5$
5	$\text{AuO}_2+4\text{H}^++\text{e}=\text{Au}^{3+}+2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=2.29-0.2365\text{pH}$
6	$\text{PtO}+2\text{H}^++2\text{e}=\text{Pt}+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.98-0.0591\text{pH}$
7	$\text{PtO}_2+2\text{H}^++2\text{e}=\text{PtO}+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.045-0.0591\text{pH}$
8	$\text{PtO}_3+2\text{H}^++2\text{e}=\text{PtO}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.316-0.0591\text{pH}$
9	$\text{PdO}+2\text{H}^++\text{e}=\text{Pd}+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=0.897-0.0591\text{pH}$
10	$\text{PdO}_2+2\text{H}^++2\text{e}=\text{PdO}+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=1.283-0.0591\text{pH}$
11	$\text{PdO}_3+2\text{H}^++2\text{e}=\text{PdO}_2+\text{H}_2\text{O}$	$\varphi=2.030-0.0591\text{pH}$

Note: Activity of all ions is 1; $P(\text{O}_2)=P(\text{H}_2)=1\times 10^5 \text{ Pa}$.

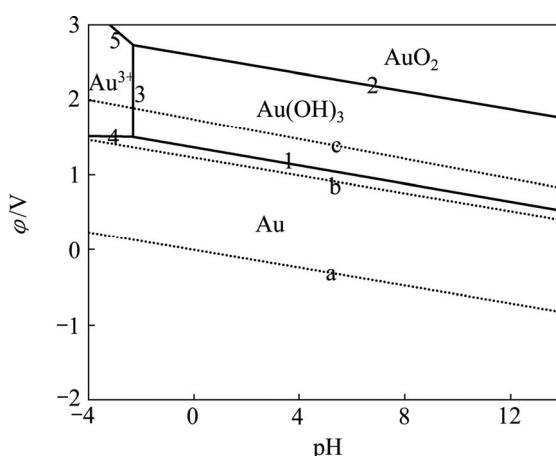
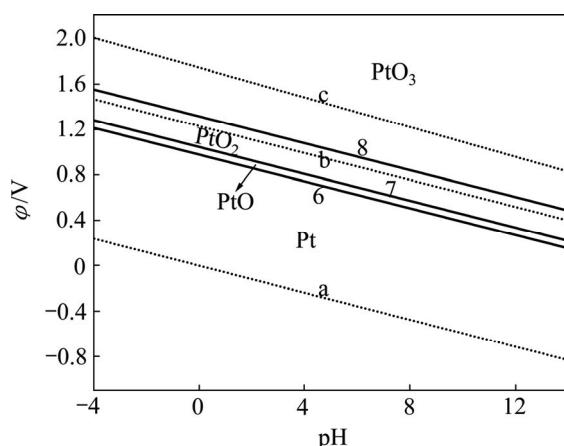
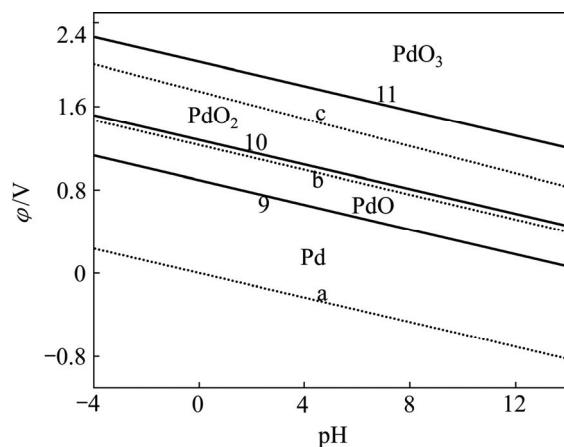


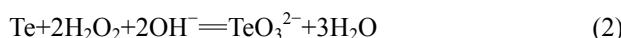
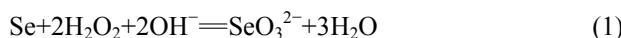
图 5 298.15 K 时 Au-H₂O₂-H₂O 体系 φ -pH 图

Fig. 5 φ -pH diagram of Au-H₂O₂-H₂O system at 298.15 K

图 6 298.15 K 时 Pt-H₂O₂-H₂O 体系 ϕ -pH 图Fig. 6 ϕ -pH diagram of Pt-H₂O₂-H₂O system at 298.15 K图 7 298.15 K 时 Pd-H₂O₂-H₂O 体系 ϕ -pH 图Fig. 7 ϕ -pH diagram of Pd-H₂O₂-H₂O system at 298.15 K

和 PtO₃, 总之, 在碱性条件下, 采用双氧水作为氧化剂, Au、Pt 和 Pd 不会被氧化浸出。

热力学分析表明, 采用双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中 Se 和 Te, 将发生如下反应:



在 298.15 K 时, Se-H₂O₂-H₂O 体系和 Te-H₂O₂-H₂O 体系中主要物质的标准吉布斯自由能^[19]如表 6 所列。

根据表 6 中的数据可以计算出 298.15 K 时, 反应方程式(1)和(2)的标准吉布斯自由能分别为

$$\Delta_r G^\ominus (1) = (G_{\text{SeO}_3^{2-}}^\ominus + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus) - (G_{\text{Se}}^\ominus + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}^\ominus + 2G_{\text{OH}^-}^\ominus) = -119.538 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

$$\Delta_r G^\ominus (2) = (G_{\text{TeO}_3^{2-}}^\ominus + 3G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus) - (G_{\text{Te}}^\ominus + 2G_{\text{H}_2\text{O}_2}^\ominus + 2G_{\text{OH}^-}^\ominus) = -139.131 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

表 6 298.15 K 时 Se-H₂O₂-H₂O 和 Te-H₂O₂-H₂O 体系中主要物质的标准吉布斯自由能

Table 6 $\Delta_f G^\ominus$ values of the main substances in Se-H₂O₂-H₂O and Te-H₂O₂-H₂O system at 298.15 K

Substance	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Substance	$\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Se	-3.011	H ₂ O ₂	-52.712
Te	-3.527	OH ⁻	-55.716
SeO ₃ ²⁻	-125.676	H ⁺	1.491
TeO ₃ ²⁻	-145.785	H ₂ O	-71.243

反应方程式(1)和(2)的 $\Delta_r G^\ominus$ 均小于 0, 表明 Se 和 Te 被双氧水氧化为 SeO₃²⁻和 TeO₃²⁻进入溶液是可能发生的。

2.3 双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中硒碲实验

实验研究表明, 采用氧气氧化碱浸分离铂钯精矿中硒碲的适宜条件如下: NaOH 溶液浓度为 5 mol/L, 反应温度为 85 °C, 液固比为 5:1, 反应时间为 2 h。在此条件下, Se 和 Te 浸出率分别仅为 83.86% 和 42.88%。浸出率较低的原因可能是氧气在 85 °C 时的溶解度只有 17.6 mL/L, 其反应速度缓慢, 因此浸出率低。采用双氧水氧化碱浸, 影响硒碲浸出率的主要因素有双氧水用量及 NaOH 溶液浓度。

2.3.1 双氧水用量对硒碲浸出率的影响

实验将 20.0 g 铂钯精矿加入 5 mol/L 的 NaOH 溶液中, 当反应温度为 85 °C, 液固比为 5:1, 反应时间为 2 h 时, 双氧水用量对硒碲浸出率的影响如图 8 所示。

由图 8 可知, Se 的浸出率随着双氧水用量的增加先增加后保持不变, Te 的浸出率随着双氧水用量的增

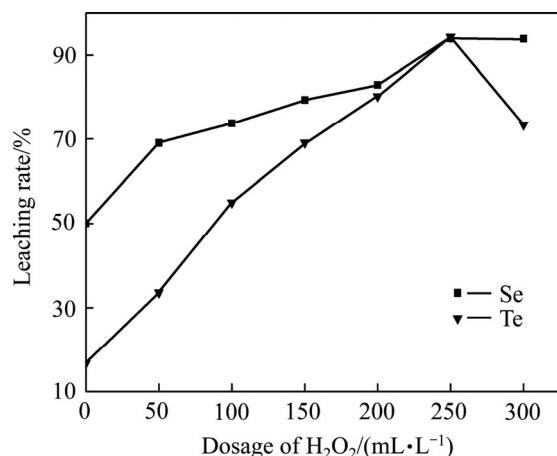
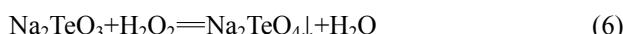


图 8 双氧水用量对硒碲浸出率的影响

Fig. 8 Effect of amount of hydrogen peroxide on leaching rates of selenium and tellurium

加先增加后降低。当双氧水用量由 0 增加到 250 mL/L 时, Se 的浸出率由 50.06% 增加到 93.95%, Te 的浸出率由 16.76% 增加到 94.34%, 继续增加双氧水用量为 300 mL/L 时, Se 的浸出率基本保持不变, Te 的浸出率降低到 73.37%。当 H₂O₂ 过量时, Na₂TeO₃ 被氧化为 Na₂TeO₄, 由于 Na₂TeO₄ 不溶于水^[23], 导致 Te 浸出率降低, 反应如下:



因此, 选择双氧水用量为 250 mL/L, 此时 Se 的浸出率为 93.95%、Te 的浸出率为 94.34%。

2.3.2 NaOH 溶液浓度对硒碲浸出率的影响

上述其他实验条件不变, 双氧水用量为 250 mL/L 时, NaOH 溶液浓度对硒碲浸出率的影响如图 9 所示。

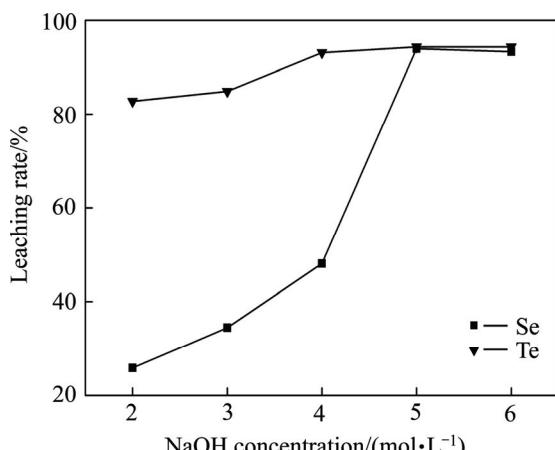


图 9 NaOH 溶液浓度对硒碲浸出率的影响

Fig. 9 Effect of NaOH concentration on leaching rates of selenium and tellurium

由图 9 可知, Se 和 Te 的浸出率随着 NaOH 溶液浓度的增加先增加后基本保持不变, 当 NaOH 溶液浓度由 2 mol/L 增加到 5 mol/L 时, Se 的浸出率由 25.89% 增加到 93.95%, Te 的浸出率由 82.78% 增加到 94.34%, 继续增加 NaOH 溶液浓度, Se 和 Te 的浸出率基本保持不变。因此, 适宜的 NaOH 溶液浓度为 5 mol/L, 此时 Se 的浸出率为 93.95%、Te 的浸出率为 94.34%。

根据上述实验, 双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中 Se 和 Te 的适宜条件为: 双氧水用量 250 mL/L, NaOH 溶液浓度为 5 mol/L, 反应温度为 85 °C, 液固比为 5:1, 反应时间为 2 h。在上述适宜条件下, 实验取 200.0 g 铂钯精矿进行放大实验, 所得碱性浸出液定容至 2 L, ICP 分析表明其中 Se 浓度为 20.54 g/L, Te 浓度为 42.76 g/L, 经计算得知 Se 的浸出率为 82.49%, Te 的浸出率

为 92.45%; 所得碱浸后渣质量为 32.8 g, 其主要成分如表 7 所列, 经 XRD 和 SEM 分析, 其结果分别如图 10 和图 11 所示。

表 7 氧化碱浸渣化学成分

Table 7 Composition of oxidative alkaline leaching residue (mass fraction, %)

Te	Cu	Se	Au	Pd	Si	Fe	Pt	Others
15.30	10.35	25.55	12.57	9.21	12.93	2.32	1.40	10.37

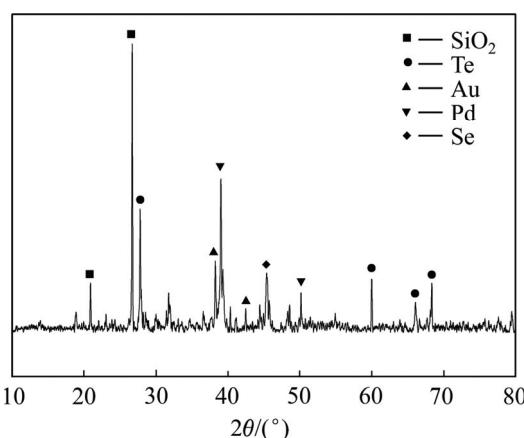


图 10 氧化碱浸渣的 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of oxidative alkaline leaching residue

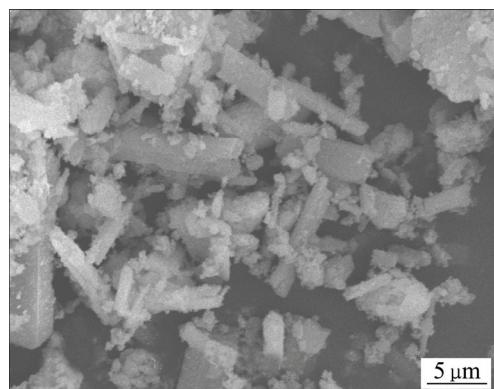


图 11 氧化碱浸渣的 SEM 像

Fig. 11 SEM image of oxidative alkaline leaching residue

由表 7 可知, 铂钯精矿经过双氧水氧化碱浸后, Se 和 Te 含量分别为 25.55% 和 15.30%, 其总量为 40.85%, 贵金属 Au、Pt 和 Pd 的含量分别为 12.57%、1.40% 和 9.21%, 其总量为 23.18%。与铂钯精矿(见表 2)对比可知, Se 和 Te 总量由 71.15% 下降到 40.85%, 贵金属总量由 3.65% 增加到 23.18%, Au、Pt 和 Pd 均未被浸出, 富集了 6.35 倍。由图 10 可知, 氧化碱浸后的产物中有 SiO₂、Te、Au、Pd、Se。由图 11 可知,

所得产物形貌主要呈柱状体,与铂钯精矿比较,粉末状物质消失。

3 结论

1) 复合还原沉金后液所得的铂钯精矿中 Se 和 Te 含量分别为 24.90% 和 46.25%, 其总量高达 71.15%; Au、Pt 和 Pd 含量分别为 1.45%、1.98% 和 0.22%, 其总量为 3.65%, 具有很高的回收价值。铂钯精矿中的 Se 和 Te 以单质状态存在, 形貌呈粉末状和柱状体。

2) 根据热力学分析可知, 当 pH>7 时, 双氧水可以将 Se 氧化为 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} , 将 Te 氧化为 TeO_2 、 TeO_3^{2-} 、 HTeO_4^- 和 TeO_4^{2-} ; Au 会被双氧水氧化成 Au(OH)_3 , 但 Au(OH)_3 不稳定, 会继续氧化为 AuO_2 , 另外, 在实际反应过程中, Au 的表面会形成氧化物而产生钝化作用, 从而阻碍金的浸出, Pt 和 Pd 会被双氧水氧化为高价态的固态氧化物而不会被浸出。总之, 在碱性条件下, 采用双氧水作为氧化剂, 可以将 Se 和 Te 氧化为高价态的离子化合物被浸出, Au、Pt 和 Pd 不会被浸出。

3) 采用双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中 Se 和 Te 的实验结果表明, 其适宜反应条件如下: 双氧水用量 250 mL/L, NaOH 溶液浓度 5 mol/L, 反应温度 85 °C, 液固比 5:1, 反应时间 2 h。在此条件下, Se 和 Te 的浸出率分别为 82.49% 和 92.45%, Au、Pt 和 Pd 均未被浸出。与铂钯精矿相比, 碱浸后渣中 Se 和 Te 总量由 71.15% 下降到 40.85%, 贵金属总量由 3.65% 增加到 23.18%, 贵金属富集了 6.35 倍。氧化碱浸产物中有 SiO_2 、Te、Au、Pd 和 Se, 产物形貌主要呈柱状体。

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] 王吉坤, 张博亚. 铜阳极泥现代综合利用技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
WANG Ji-kun, ZHANG Bo-ya. Modern utilization technology of copper anode slime[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [3] KILIC Y, KARTAL G, TIMUR S. An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 124(1): 75–82.
- [4] LI Dong, GUO Xue-yi, XU Zhi-peng, TIAN Qing-hua, FENG Qi-ming. Leaching behavior of metals from copper anode slime using an alkali fusion-leaching process[J]. Hydrometallurgy, 2015, 157: 9–12.
- [5] 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.
- [6] LU Dian-kun, CHANG Yong-feng, YANG Hong-ying, XIE Feng. Sequential removal of selenium and tellurium from copper anode slime with high nickel content[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1307–1314.
- [7] LIU Wei-feng, YANG Tian-zu, ZHANF Du-chao, CHEN Lin, LIU You-nian. Pretreatment of copper anode slime with alkaline pressure oxidative leaching[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 128: 48–54.
- [8] WANG Shi-jie, WESSTROM B, FERNANDEZ J. A novel process for recovery of Te and Se from copper slimes autoclave leach solution[J]. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2003, 2(1): 53–64.
- [9] 叶跃威, 杨建国. 用锌粉从高铜铅含氰贵液中置换金银[J]. 湿法冶金, 2007, 26(3): 150–153.
YE Yue-wei, YANG Jian-guo. Displacement of gold and silver from cyanide leaching solution containing copper and lead with zinc powder[J]. Hydrometallurgy of China, 2007, 26(3): 150–153.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 郑雅杰, 陈昆昆. 从溶液中回收稀贵金属的一种方法: CN, 101928834A[P]. 2010–12–29.
ZHENG Ya-jie, CHEN Kun-kun. The method of recovering rare metals from solution: CN, 101928834A[P]. 2010–12–29.
- [13] 郑雅杰, 张福元, 马亚赟. 一种复合还原高效回收稀贵金属的方法: CN, 104561579A[P]. 2015–04–29.

- ZHENG Ya-jie, ZHANG Fu-yuan, MA Ya-yun. The method of compound reducing and recovering rare metals efficiently: CN, 104561579A[P]. 2015-04-29.
- [14] 孙召明, 郑雅杰. Te(IV)-H₂SO₄-H₂O 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 Te(IV)-H₂SO₄-H₂O system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2438-2444.
- [15] 马亚赟, 郑雅杰, 丁光月, 王俊文, 董俊斐, 张福元. 卤素离子催化作用下 SO₂ 还原沉金后液及其热力学特征[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 901-907.
- MA Ya-yun, ZHENG Ya-jie, DING Guang-yue, WANG Jun-wen, DONG Jun-fei, ZHANG Fu-yuan. Precipitated gold solution reduced by SO₂ under halogen ion composite catalyst and its thermodynamic characteristics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 901-907.
- [16] 张福元, 郑雅杰, 孙召明, 马亚赟, 董俊斐. 采用亚硫酸钠还原法从沉金后液中回收稀贵金属[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(8): 2293-2299.
- ZHANG Fu-yuan, ZHENG Ya-jie, SUN Zhao-ming, MA Ya-yun, DONG Jun-fei. Recovery of rare and precious metals from precipitated gold solution by Na₂SO₃ reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2293-2299.
- [17] 陈昆昆, 郑雅杰. 采用 H₂SO₄-H₂O₂ 溶液从含贵金属的富碲渣中选择性提取碲[J]. 稀有金属, 2013, 37(6): 946-951.
- CHEN Kun-kun, ZHENG Ya-jie. Selective extracting Te from tellurium richen residue containing precious metals by H₂SO₄-H₂O₂ solutions[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(4): 593-599.
- [18] 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.
- [19] 刘志强, 王 伍, 曹洪杨, 周向前, 张魁芳, 邱显扬. 低品位铂钯精矿的富氧压浸出[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(1): 223-233.
- LIU Zhi-qiang, WANG Wu, CAO Hong-yang, ZHOU Xiang-qian, ZHANG Kui-fang, QIU Xian-yang. Oxygen pressure leaching of low-grade Pt-Pd concentrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(1): 223-233.
- [20] SéBY F, POTIN-GAUTIER M, GIFFAUT E, BORGE 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.
- [21] 吴维昌, 冯洪清, 吴开治. 标准电极电位数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- WU Wei-chang, FENG Hong-qing, WU Kai-ye. Standard electrode potential Datasheet[M]. Bei Jing: Science Press, 1991.
- [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.
- [23] 聂华平, 张忠堂, 王 日, 黄绍勇, 王莉红. Au-Cl⁻-SO₃²⁻-H₂O 系的电化学研究[J]. 湿法冶金, 2014, 33(4): 269-273.
- NIE Hua-ping, ZHANG Zhong-tang, WANG Ri, HUANG Shao-yong, WANG Li-hong. Electrochemical Behaviors of Au-Cl⁻-SO₃²⁻-H₂O System[J]. Hydrometallurgy of China, 2014, 33(4): 269-273.
- [24] 赵怀志, 宁远涛. 金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- ZHAO Huai-zhi, NING Yuan-tao. Aurum[M]. Changsha: Central South University Press, 2003.
- [25] HOFFMANN J E. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes[J]. JOM, 1989, 41(7): 33-38.

Thermodynamic and experimental study on selenium and tellurium separation from platinum and palladium concentrate by oxidative alkaline leaching with hydrogen peroxide

PENG Ying-lin¹, MA Ya-yun², ZHANG Fu-yuan³, ZHENG Ya-jie²

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China;

2. School of Metallurgical and Environmental, Central South University, Changsha 410083, China;

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

Abstract: Platinum and palladium concentrate is obtained from precipitated gold solution reduced by hydrazine hydrate and hydroxylamine hydrochloride. The total content of selenium and tellurium reaches up to 71.15%, and that of gold, platinum and palladium reaches 3.65% in platinum and palladium concentrate. Therefore, the separation of selenium and tellurium from platinum and palladium concentrate is important for the enrichment and recovery of precious metals. Thermodynamic analysis shows that in an alkaline environment, using hydrogen peroxide as oxidant, Se and Te can be oxidized to soluble ionic compounds with a higher valence state, while Au, Pt and Pd stay in the solid phase stably. Oxidative alkaline leaching experimental results show that the suitable conditions for the separation of selenium and tellurium from platinum and palladium concentrate are as follows: the amount of hydrogen peroxide is 250 mL/L, NaOH concentration is 5 mol/L, leaching temperature is 85 °C, liquid-solid ratio is 5:1(mL/g) and reaction time is 2 h. Under the suitable conditions, the leaching rates of selenium and tellurium are 82.49% and 92.45%, respectively, while the gold, platinum and palladium are not leached out. The precious metals are enriched, and its total content is 23.18% in oxidative alkaline leaching residue, which is 6.35 times higher than that in the platinum and palladium concentrate.

Key words: precipitated gold solution; platinum concentrate; palladium concentrate; selenium; tellurium; oxidative alkaline leaching; thermodynamic

Foundation item: Project(15C0245) supported by the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province; Project(2013A090100013) supported by the Special Foundation of Guangdong Province Major Science & Technology Program of China

Received date: 2016-02-24; **Accepted date:** 2016-05-24

Corresponding author: ZHENG Ya-jie; Tel: +86-13974810738; E-mail: 13974810738@163.com

(编辑 王 超)