



控制电位还原法回收 氯化浸出液中的贵金属

胡意文¹, 何 强¹, 王 日¹, 汪秋雨¹, 黄绍勇²

(1. 江西铜业集团公司 江西铜业技术研究院有限公司, 南昌 330096;

2. 江西铜业集团公司 贵溪冶炼厂, 贵溪 335424)

摘 要:以亚硫酸钠为还原剂, 研究采用控制电位还原法回收氯化浸出液中的贵金属。结果表明: 当控制金还原电位为 530~550 mV 时, 氯化浸出液中 98% 以上的 Au 将被还原沉淀至粗金粉中, 同时 Pt、Pd 和 Te 基本不被还原沉淀, 所得粗金粉中 Au 含量在 98% 以上, Se、Te、Cu 和 Pb 等杂质的含量均低于 0.10% (质量分数), 而且该金还原电位对不同 Au 浓度或酸度的氯化浸出液都具有较好的适应性; 然后当控制铂钯还原电位为 390~420 mV 时, 金还原后液中的 Au、Pt 和 Pd 将被还原沉淀至 1 mg/L 以下, 而 Te 基本不被还原, 所得铂钯精矿中贵金属含量高、杂质含量少, 且所确定的铂钯还原电位对不同铂钯浓度或酸度的金还原后液以及反应温度均具备较好的适应性。可见, 通过控制电位还原, 可将氯化浸出液中贵金属选择性沉淀并与其他元素初步分离。

关键字:氯化浸出液; 贵金属; 电位; 还原; 亚硫酸钠

文章编号: 1004-0609(2017)-03-0621-08

中图分类号: TF09

文献标志码: A

氯化浸出法是通过氯化剂的作用使固料中的元素转移至溶液中的物料处理方法, 它常在强酸条件下进行, 以氯酸盐、次氯酸盐或氯气等作为氯化剂, 并加入一定量的氯离子以强化作用效果。

在酸性溶液中, 氯化剂具有较强的氧化能力, 可将绝大部分元素氧化成相应的阳离子, 根据元素性质的不同, 这些阳离子中有些将以水合阳离子、含氧酸或含氧酸根的形式存在于溶液中, 有些将以难溶性盐的形式沉淀, 还有些与 Cl⁻ 发生配位反应转变成氯配离子而留于溶液中, 因此, 除了 Ag、Pb 等少量元素外, Au、Pt、Pd、Te、Se、Cu、Bi、Sb、Zn 等许多元素都可被氯化浸出, 得到成分复杂的浸出液^[1]。

氯化浸出法具有元素浸出率高、操作简单、反应速度快、便于控制等特点, 但也存在腐蚀性强、操作环境差、浸出选择性差等不足。近年来, 随着氯化体系的改善和反应设备的改进, 氯化浸出法的腐蚀性强、操作环境差等缺陷已被有效克服。目前, 在贵金属物料的处理过程中已获得广泛的应用, 但浸出选择性差的不足又大大限制了氯化浸出法的适用对象, 由于当使用氯化浸出法处理复杂贵金属物料时, 得到的氯化浸出液成分复杂, 将其所含贵金属富集成高品位精矿

的难度较大。因此, 为了拓宽氯化浸出法在贵金属物料处理领域的使用范围, 有必要开展复杂氯化浸出液中贵金属分离与回收的研究^[2-3]。对于上述课题, 一些学者在其研究报道中已有所涉及, 如聂华平等^[4]用亚硫酸钠溶液将氯化浸出液中的金元素还原沉淀至 5 mg/L 以下, 而且发现反应液电位与金还原率之间存在着一定的关系; 章尚发等^[5]用硫酸亚铁将氯化浸出液中的金元素选择性还原, 金还原率可达 99.7%, 还原产物中金以单质形式存在, 基本不含硒、碲等杂质; 郑雅杰等^[6]先用 SO₂ 将氯化浸出液中的稀贵金属全部还原出来, 得到稀贵金属渣, 然后对稀贵金属渣进行多次浸出, 分离出其中的 Se、Te 等元素, 得到贵金属精矿和 Se、Te 浸出液, 贵金属精矿再送下一步的分离回收; 张二军等^[7]则先往氯化浸出液中加入无水亚硫酸钠, 沉淀后过滤, 得到海绵金和含铂钯溶液, 然后往含铂钯溶液中加入锌粉, 沉淀后过滤, 得到铂钯泥和废水; 张福元等^[8]采用亚硫酸钠作还原剂, 将金还原后液中的稀贵金属进行深度还原, 得到复杂的稀贵金属沉淀渣。此类研究结果为复杂氯化浸出液中贵金属的分离与回收提供了有益参考, 但也不同程度地存在着流程冗长、分离效果差、回收率低及处理成本高等

诸多缺陷。因此,本文作者在现有研究成果的基础上,拟采用 Na_2SO_3 溶液为还原剂,通过控制电位将氯化浸出液中的 Au、Pt、Pd 等贵金属分步还原并沉淀出来,达到将其与其他元素分离并回收的目的。该处理工艺不仅可将氯化浸出液中的贵金属分离并回收,而且流程短、成本低、易操作、适应性好,为含稀贵金属溶液的综合利用探索出一条行之有效的途径。

1 热力学分析

氯化浸出中一些物种的电极反应及其标准电极电位如表 1 所列^[9-12]。从表 1 可以看出,当编号为 1、3、5、7、9、10、11、12、13 及 14 的电极反应发生时,将有对应的元素以单质的形式从溶液中沉淀出来,在一定的条件下(1.0 mol/L H^+ 、1.0 mol/L Cl^- 、0.1 MPa、298.15 K),根据表 1 中的数据和 Nernst 方程,可得到上述 10 个电极反应的电位值随其反应物质量浓度的变化关系,如图 1 所示。为了便于对比,给出 SO_4^{2-} 浓度为 0.5 mol/L、 H^+ 浓度为 1.0 mol/L 时,电极反应 $\text{SO}_4^{2-}+2\text{H}^++2\text{e}=\text{SO}_3^{2-}+\text{H}_2\text{O}$ 的电位值随 Na_2SO_3 质量浓度的变化关系。

表 1 氯化浸出中一些物种的电极反应及其标准电极电位^[9-12]

Table 1 Electrode reaction and standard electrode potential of some species in the chlorination-leaching solution^[9-12]

Reaction No.	Electrode reaction	$\varphi^\ominus/\text{V}$
1	$[\text{AuCl}_4]^-+3\text{e}=\text{Au}(\text{s})+4\text{Cl}^-$	1.00
2	$[\text{PdCl}_6]^{2-}+2\text{e}=[\text{PdCl}_4]^{2-}+2\text{Cl}^-$	1.29
3	$[\text{PdCl}_4]^{2-}+2\text{e}=\text{Pd}(\text{s})+4\text{Cl}^-$	0.62
4	$[\text{PtCl}_6]^{2-}+2\text{e}=[\text{PtCl}_4]^{2-}+2\text{Cl}^-$	0.68
5	$[\text{PtCl}_4]^{2-}+2\text{e}=\text{Pt}(\text{s})+4\text{Cl}^-$	0.76
6	$\text{H}_6\text{TeO}_6+3\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_3\text{TeO}_3^++3\text{H}_2\text{O}$	1.02
7	$\text{H}_3\text{TeO}_3^++3\text{H}^++4\text{e}=\text{Te}(\text{s})+3\text{H}_2\text{O}$	0.56
8	$\text{SeO}_4^{2-}+4\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2\text{SeO}_3+\text{H}_2\text{O}$	1.15
9	$\text{H}_2\text{SeO}_3+4\text{H}^++4\text{e}=\text{Se}(\text{s})+3\text{H}_2\text{O}$	0.74
10	$\text{Cu}^{2+}+2\text{e}=\text{Cu}(\text{s})$	0.34
11	$\text{BiO}^++2\text{H}^++3\text{e}=\text{Bi}(\text{s})+\text{H}_2\text{O}$	0.32
12	$\text{HAsO}_2+3\text{H}^++3\text{e}=\text{As}(\text{s})+2\text{H}_2\text{O}$	0.25
13	$\text{SbO}^++2\text{H}^++3\text{e}=\text{Sb}(\text{s})+\text{H}_2\text{O}$	0.21
14	$\text{Sn}^{2+}+2\text{e}=\text{Sn}(\text{s})$	-0.14

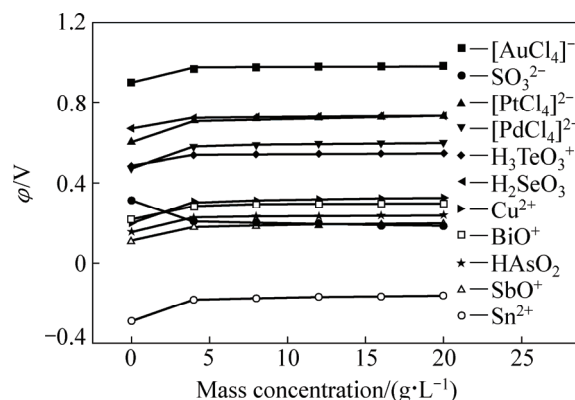


图 1 电极反应的电位值随其反应物质量浓度的变化 ($[\text{H}^+]=1.0 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Cl}^-]=1.0 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]=0.5 \text{ mol/L}$ 、0.1 MPa、298.15 K)

Fig. 1 Potential value vs mass concentration of reactant for electrode reactions ($[\text{H}^+]=1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}^-]=1.0 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_4^{2-}]=0.5 \text{ mol/L}$, 0.1 MPa, 298.15 K)

由图 1 可看出,从热力学上讲,当采用一定浓度的 Na_2SO_3 溶液对氯化浸出液进行还原时,具有最高氧化电位的 $[\text{AuCl}_4]^-$ 首先发生还原反应,生成单质 Au 而沉淀下来,且 $[\text{AuCl}_4]^-$ 的浓度低于 1 mg/L 时,其氧化电位仍远高于其他物种的,因此,可以通过控制还原电位,选择性地将溶液中的 Au 沉淀出来,从而使其与其它元素分离并得以回收,需要说明的是,除了控制还原电位,保持氯化浸出液有足够的酸度对 Au 的分离也非常重要,由于酸度较小时, H_6TeO_6 的还原产物 (H_6TeO_6 的氧化电位与 $[\text{AuCl}_4]^-$ 相当,两者会一起被还原,详见表 1)不再是 H_3TeO_3^+ ,而是 TeO_2 和 TeO_2 难溶于水,会与单质 Au 一起沉淀出来,造成 Au 分离效果的变差^[13]。同样地,通过控制还原电位,可选择性地将金还原后液中的 Se 和 Pt 沉淀出来,之后再控制还原电位,选择性地将硒铂还原后液中的 Pd 和 Te 沉淀出来。另一方面,前人的理论和实验研究都表明^[14],Pd 物种发生还原反应的速率往往比 Pt 物种的更大,因此,从动力学上来看,在加入 Na_2SO_3 溶液时,很可能是 Pd 比 Pt 先从溶液中沉淀,也就是说,Se、Pd 和 Pt 将一起沉淀,与溶液中其它元素相分离并得以回收。

通过以上分析可以得出,对于 Se 含量较低的氯化浸出液,可采用 Na_2SO_3 溶液为还原剂,控制还原电位,分步地将其中的 Au、Pt、Pd 沉淀出来,得到粗金粉和铂钯精矿,从而达到将溶液中贵金属富集成高品位精矿的目的。

2 实验

2.1 实验原料

取某铜冶炼厂提供的氯化浸出液作为实验原液, 其成分如表 2 所列。

表 2 氯化浸出液的主要化学成分

Table 2 Main chemical compositions of chlorination-leaching solution

Element	Concentration/(g·L ⁻¹)
Au	1.59
Pt	0.015
Pd	0.063
Te	13.21
Se	0.16
Cu	2.37
Bi	1.12
As	0.42
Sb	0.32
Sn	1.75

2.2 实验步骤

量取一定量的氯化浸出液倒入耐酸反应器中, 开启搅拌后缓慢加入 Na₂SO₃ 溶液, 并用电位计监测反应液的电位, 当反应液电位达预定值后, 停止添加 Na₂SO₃ 溶液, 继续搅拌约 10 min 后结束反应并过滤, 得到粗金粉和金还原后液, 粗金粉经洗涤烘干后送主金属品位分析和杂质含量分析, 金还原后液量体积并取样送组成分析。

量取一定量的金还原后液倒入耐酸反应器中, 开启搅拌并水浴加热至一定温度, 然后缓慢加入 Na₂SO₃ 溶液, 并用电位计监测反应液的电位, 当反应液的电位达预定值后, 停止添加 Na₂SO₃ 溶液, 继续搅拌约 10 min 后结束反应, 冷却后过滤, 得铂钯精矿和铂钯还原后液, 铂钯还原后液量体积并取样送组成分析, 铂钯精矿经洗涤烘干后储存。待储存的铂钯精矿达到一定量后, 将所储存的铂钯精矿混合均匀并送固体组成分析。

2.3 分析方法

粗金粉用火试金法进行主金属品位分析, 经王水消解后用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)进行杂质含量分析; 铂钯精矿经王水消解后用 ICP 进行组成

分析; 液样组成用 ICP 进行定性和定量分析。

3 结果与讨论

3.1 金还原电位的确定

通过调节 Na₂SO₃ 溶液加入量来控制反应液的电位, 获得金还原时 Au、Pt、Pd 和 Te 的沉淀率随反应液电位的变化情况如图 2 所示。

由图 2 可看出, 随着反应液电位的降低, Au、Pt 和 Pd 的沉淀率逐渐增大, Te 的沉淀率一直保持为 0。当控制反应液的电位为 530 mV 时, 99.9%以上的 Au 已被还原沉淀, 同时也有约 3%的 Pt 和 Pd 被还原沉淀; 当控制反应液的电位为 550 mV 时, Au 的沉淀率为 98.3%, 而 Pt 和 Pd 基本未被还原沉淀。因此, 综合 Au 的直收率和分离效果两方面考虑, 金还原时应控制反应液电位为 530~550 mV, 此时金的沉淀率高于 98.3%, 而 Pt、Pd 和 Te 则基本不发生还原沉淀。因此, 通过控制反应液电位, 可选择性地将绝大部分 Au 元素从氯化浸出液中沉淀出来, 使其与 Pt、Pd、Te 分离并得以回收。

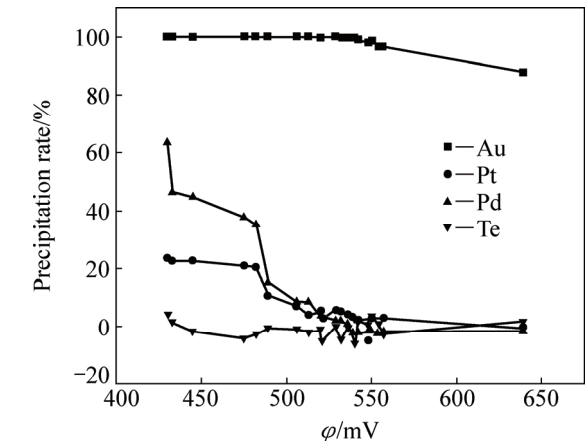


图 2 金还原时 Au、Pt、Pd、Te 的沉淀率随反应液电位值的变化关系

Fig. 2 Change of precipitation rate of Au, Pt, Pd and Te with solution potential value (ϕ) during gold reduction reaction

将电位控制在 530~550 mV 之间还原所得的粗金粉送主金属品位分析和杂质含量分析, 结果如表 3 所示。从表 3 可以看出, 电位控制在 530~550 mV 之间还原所得的粗金粉中主金属 Au 的含量均在 98%(质量分数)以上, 杂质 Se、Te、Cu 和 Pb 的含量均不高于 0.10%(质量分数), 此实验结果再一次说明控制电位还原对 Au 与其他元素的分离具有良好的作用效果。

表 3 粗金粉的主金属和杂质含量

Table 3 Content of Au and impurities for some raw-gold samples

ϕ/mV	Content of Au,	Content of impurity, w/%			
	w/%	Se	Te	Cu	Pb
550	99.95	0.05	0.10	0.10	0.10
548	99.98	0.06	0.10	0.10	0.10
542	98.91	0.03	0.10	0.10	0.10
540	99.85	0.01	0.05	0.05	0.05
539	99.86	0.10	0.10	0.10	0.10
536	99.94	0.02	0.10	0.10	0.10
532	99.58	0.05	0.10	0.10	0.10

3.2 金还原电位对金浓度的适应性

为了考察所得金还原电位对 Au 浓度不同的氯化浸出液的适应性,在其他组成都相同的情况下,对 Au 浓度各不相同的氯化浸出液进行还原,并控制还原电位为 530~550 mV,得 Au、Pt、Pd、Te 的沉淀率随原液 Au 浓度的变化关系,如图 3 所示。

从图 3 可看出,控制反应液电位在 530~550 mV 之间对 Au 浓度不同的氯化浸出液进行金还原时,Au 的沉淀率均在 98%以上,而 Pt、Pd 和 Te 的沉淀率都基本为 0,说明所确定的金还原电位对 Au 浓度不同的氯化浸出液具有良好的适应性。

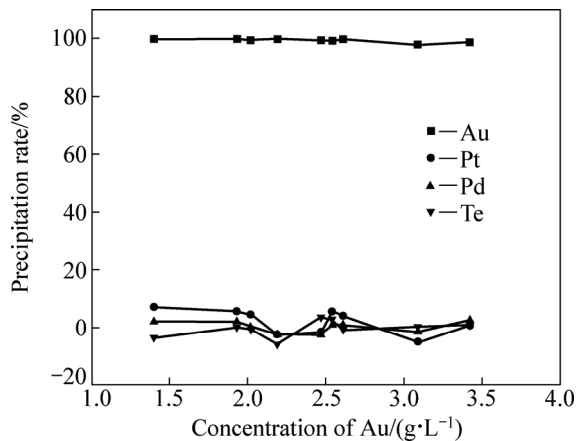


图 3 金还原时 Au、Pt、Pd、Te 的沉淀率随氯化浸出液 Au 浓度的变化

Fig. 3 Change of precipitation rate of Au, Pt, Pd and Te with initial concentration of Au during gold reduction reaction

3.3 金还原电位对酸度的适应性

为了考察所得金还原电位对酸度不同的氯化浸出液的适应性,在其他组成都相同的情况下,对 H⁺浓度各不相同的氯化浸出液进行还原,并控制还原电位为

530~550 mV,得 Au、Pt、Pd、Te 的沉淀率随原液 H⁺浓度的变化关系,如图 4 所示。

从图 4 可看出,控制反应液电位在 530~550 mV 之间对 H⁺浓度不同的氯化浸出液进行金还原时,Au 的沉淀率均在 98%以上,而 Pt、Pd 和 Te 的沉淀率都基本为 0,说明所确定的金还原电位对酸度不同的氯化浸出液具有良好的适应性。

3.4 铂钯还原电位的确定

以金还原后液为原液进行铂钯还原,通过调节 Na₂SO₃ 溶液加入量来控制反应液的电位,获得反应液中 Au、Pt、Pd 的浓度随反应液电位的变化情况,如图 5 所示;获得铂钯还原时 Pt、Pd 和 Te 的沉淀率随反应液电位的变化情况,如图 6 所示。

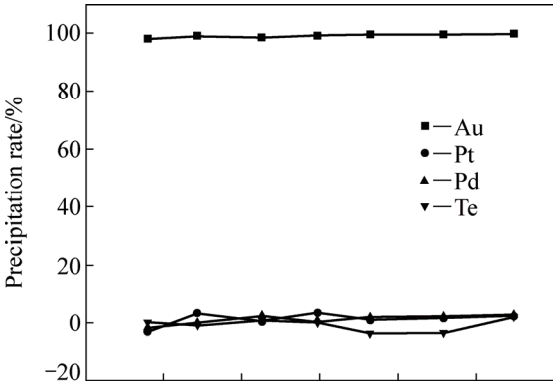


图 4 金还原时 Au、Pt、Pd、Te 的沉淀率随氯化浸出液 H⁺浓度的变化

Fig. 4 Change of precipitation rate of Au, Pt, Pd and Te with initial concentration of H⁺ during gold reduction reaction

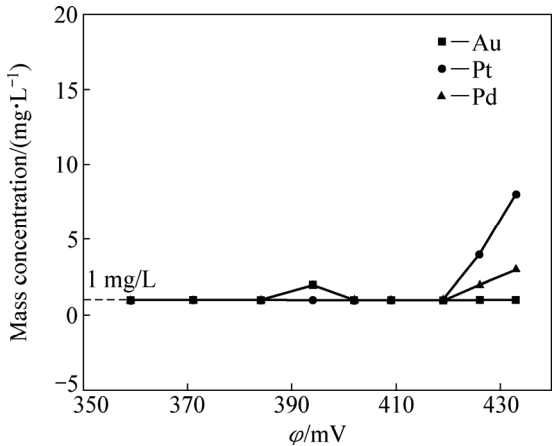


图 5 铂钯还原后液中 Au、Pt 和 Pd 的质量浓度随反应液电位值的变化

Fig. 5 Change of mass concentration of Au, Pt and Pb with solution potential value during platinum-palladium reduction reaction

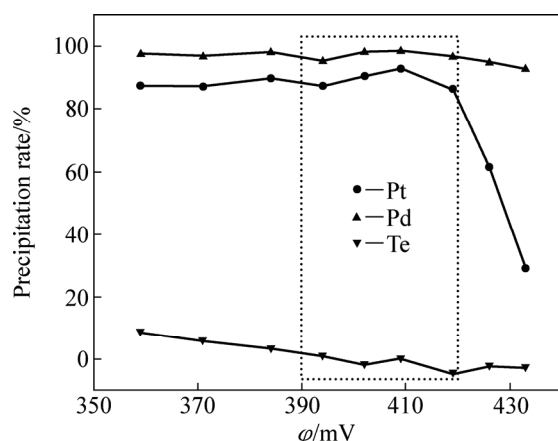


图 6 铂钯还原时 Pt、Pd、Te 的沉淀率随反应液电位值的变化

Fig. 6 Change of precipitation rate of Pt, Pd and Te with solution potential value during platinum-palladium reduction reaction

由图 5 和 6 可看出, 当控制反应液的电位在 390~420 mV 时, 溶液中的 Au、Pt 和 Pd 浓度均降低至 1mg/L 左右, 而 Te 则基本不发生还原沉淀, 可见, 通过控制电位还原, 可有效地将金还原后液中的贵金属与其它元素分离, 并富集至铂钯精矿中。由图 2 和 6 也能看出, 在同一电位值下, Pd 的沉淀率始终比 Pt 要大, 说明在本实验条件下, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 和 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 的还原反应受动力学的控制, 即氧化电位更低的 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 因具有更高的反应活性而先于 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 发生还原反应而沉淀。

将电位控制在 390~420 mV 之间, 还原所得的铂钯精矿混合均匀, 送固体组成分析, 结果如表 4 所示, 为了对比, 也给出铜粉置换法所得铂钯精矿的组成^[15-16]。从表 4 可以看出, 用 Na_2SO_3 溶液控制电位还原所得的铂钯精矿中 Au、Pt、Pd 等贵金属含量高, Cu、Te、Se 等杂质含量低, 说明与铜粉置换相比, 控制电位还原对 Pt 和 Pd 的沉淀具有更好的选择性, 能更好地将 Au、Pt 和 Pd 与其他元素分离, 获得更高品质的铂钯精矿。

表 4 铂钯精矿的化学组成

Table 4 Chemical compositions of Pt-Pd concentrate

Sample origin	Mass fraction of element/%					
	Au	Pt	Pd	Te	Cu	Se
Na_2SO_3 reduction	16.72	3.39	18.03	13.50	0.16	1.01
Cu replacement ¹⁾	4.79	1.12	5.98	58.98	8.14	2.24

1) Data is adopted from Ref. [13].

3.5 铂钯还原电位对铂钯浓度的适应性

为考察所得铂钯还原电位对铂钯浓度不同的氯化浸出液的适应性, 在其他组成都相同的情况下, 对不相铂钯浓度(但保持铂与钯浓度的比值不变)的金还原后液进行还原, 并控制还原电位为 390~420 mV, 得 Pt、Pd、Te 的沉淀率随原液 Pd 浓度的变化关系, 如图 7 所示。

从图 7 可看出, 控制反应液电位在 390~420 mV 之间对铂钯浓度不同的金还原后液进行铂钯还原时, Pt 和 Pd 的沉淀率均在 85% 以上(其对应的铂钯还原后液中 Au、Pt 和 Pd 的浓度均在 1 mg/L 以下), 而 Te 的沉淀率都基本为 0, 说明所确定的铂钯还原电位对铂钯浓度不同的金还原后液具有良好的适应性。

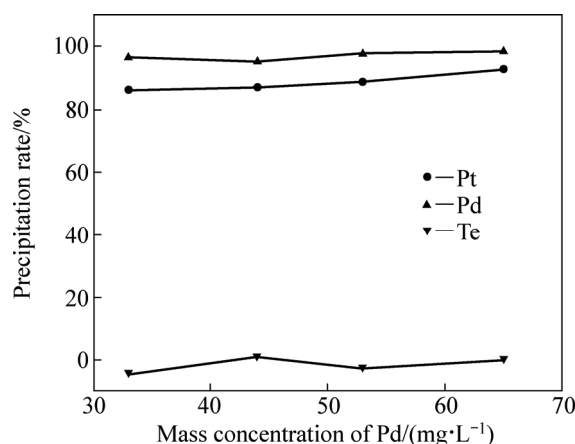


图 7 铂钯还原时 Pt、Pd、Te 的沉淀率随金还原后液中 Pd 质量浓度的变化

Fig. 7 Change of precipitation rate of Pt, Pd and Te with initial concentration of Pd during platinum-palladium reduction reaction

3.6 铂钯还原电位对酸度的适应性

为了考察所得铂钯还原电位对酸度不同的金还原后液的适应性, 在其他组成都相同的情况下, 对 H^+ 浓度各不相同的金还原后液进行还原, 并控制还原电位为 390~420 mV, 得 Pt、Pd 和 Te 的沉淀率随原液 H^+ 浓度的变化关系, 如图 8 所示。

从图 8 可看出, 控制反应液电位在 390~420 mV 之间对 H^+ 浓度不同的金还原后液进行铂钯还原时, Pt 和 Pd 的沉淀率均在 85% 以上(其对应的铂钯还原后液中 Au、Pt 和 Pd 的浓度均在 1 mg/L 以下), 而 Te 的沉淀率都基本为 0, 说明所确定的铂钯还原电位对酸度不同的金还原后液具有良好的适应性。

3.7 铂钯还原电位对反应温度的适应性

为了考察所得铂钯还原电位对反应温度的适应性,在其他条件都相同的情况下,在不同的温度下对金还原后液进行还原,并控制还原电位为 390~420 mV,得 Pt、Pd 和 Te 的沉淀率随反应温度的变化关系,如图 9 所示。

由图 9 可以看出,在 40~90 °C 的温度下对金还原后液进行铂钯还原,并控制反应液电位在 390~420 mV 之间时,Pt 和 Pd 的沉淀率均在 85%以上(其对应的铂钯还原后液中 Au、Pt 和 Pd 的浓度均在 1 mg/L 以下),在较低的反应温度下(40、50 和 60 °C),Te 的沉淀率约为 2.5%;而在较高的反应温度下(70、80 和 90 °C),

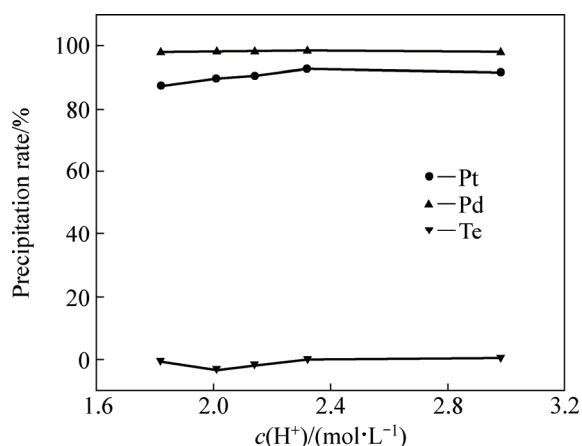


图 8 铂钯还原时 Pt、Pd、Te 的沉淀率随金还原后液 H^+ 浓度的变化

Fig. 8 Change of precipitation rate of Pt, Pd and Te with initial concentration of H^+ during platinum-palladium reduction reaction

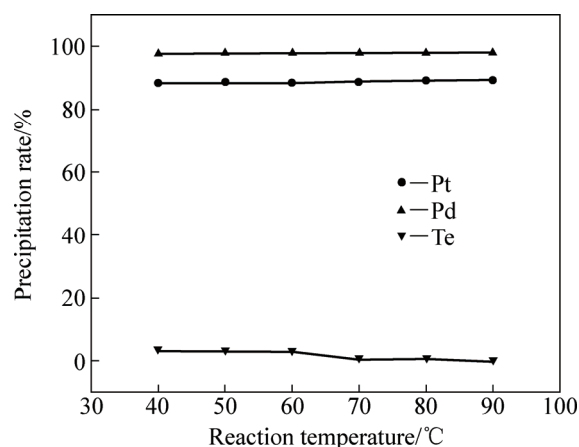


图 9 铂钯还原时 Pt、Pd、Te 的沉淀率随反应温度的变化

Fig. 9 Change of precipitation rate of Pt, Pd and Te with reaction temperature during platinum-palladium reduction reaction

Te 的沉淀率则基本为 0。另外,实验时还发现,较低温度下的铂钯控制电位还原需消耗非常多的还原剂,反应时间也需大大延长,而且还还原出的铂钯不容易沉淀,因此,虽然所确定的铂钯还原电位对反应温度也具有良好适应性,但基于反应时间、还原剂消耗量、固液分离难易程度以及能耗大小等各方面考虑,反应温度以 70~80 °C 为宜^[17]。

4 结论

1) 采用 Na_2SO_3 为还原剂,通过控制还原电位,可将氯化浸出液中的 Au、Pt、Pd 等贵金属分步还原并沉淀出来,得到粗金粉和铂钯精矿。所得粗金粉经洗涤后,Au 含量均在 98%以上,Se、Te、Cu 和 Pb 等杂质的含量均低于 0.10%;所得铂钯精矿中贵金属含量高、杂质含量少,品质高于铜粉置换法所得铂钯精矿。

2) 当控制反应液电位为 530~550 mV 时,氯化浸出液中 98%以上的 Au 元素将还原沉淀至粗金粉中,同时 Pt、Pd 和 Te 基本不被还原,从而实现了将氯化浸出液中 Au 与溶液中其他元素分离的目的,而且所确定的金还原电位适应性强,对不同 Au 浓度或酸度的氯化浸出液均具有良好的应用效果。

3) 当控制反应液电位在 390~420 mV 之间时,金还原后液中的 Au、Pt 和 Pd 将还原沉淀至 1 mg/L 以下,而 Te 基本不被还原,实现了将金还原后液中贵金属与溶液中其他元素初步分离并高效回收的目的,而且所确定的铂钯还原电位对温度、铂钯浓度和酸度等反应条件都具备良好的适应性。

REFERENCES

- [1] 王天丰. 铜阳极泥中贵金属的分离提纯[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
WANG Tian-feng. Separation and purification of precious metals in copper anode slime[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [2] 李淑梅. 氯化湿法冶金研究进展[J]. 有色矿冶, 2010(3): 34~37.
LI Shu-mei. Research progress on chloride hydrometallurgy[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2010(3): 34~37.
- [3] 刘伟锋, 杨天足, 刘又年, 陈霖, 张杜超, 唐谟堂. 脱除铅阳极泥中贱金属的预处理工艺选择[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 549~557.
LIU Wei-feng, YANG Tian-zu, LIU You-nian, CHEN Lin,

- ZHANG Du-chao, TANG Mo-tang. Selection of pretreatment process for removing base metals from lead anode slime[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 549–557.
- [4] 聂华平, 王莉红, 张忠堂, 吴芳芳. 基于电位控制的分金液亚硫酸钠深度还原试验研究[J]. 湿法冶金, 2015, 34(4): 296–300.
- NIE Hua-ping, WANG Li-hong, ZHANG Zhong-tang, WU Fang-fang. Research on deep reduction of gold ion in liquid by controlling of redox potential[J]. Hydrometallurgy of China, 2015, 34(4): 296–300.
- [5] 章尚发, 王冲, 王华, 杨坤彬, 李英伟. 氯化浸出-还原法处理铜阳极泥分铜渣[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(1): 5–8.
- ZHANG Shang-fa, WANG Chong, WANG Hua, YANG Kun-bin, LI Ying-we. Treatment of copper-separated residue from copper anode slime by chlorination leaching and reduction[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2014, 42(1): 5–8.
- [6] 郑雅杰, 陈昆昆. 从溶液中回收稀贵金属的一种方法: CN, 201010266679.0[P]. 2010–08–30.
- ZHENG Ya-jie, CHEN Kun-kun. The method to recover rare and noble metals from the solution: CN, 201010266679.0[P]. 2010–08–30.
- [7] 张二军, 谭雄玉. 从含金废料中综合回收金银铂钯稀贵金属的工艺: CN, 201510148545.1[P]. 2015–04–01.
- ZHANG Er-jun, TAN Xiong-yu. The process for comprehensive recovery of rare and precious metal from gold-containing waste materials: CN, 201510148545.1[P]. 2015–04–01.
- [8] 张福元, 郑雅杰, 孙召明, 马亚赞, 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 Na_2SO_3 reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(8): 2293–2299.
- [9] BOUROUSHIAN M. Electrochemistry of metal chalcogenides[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012.
- [10] 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): 2258–2263.
- 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): 2258–2263.
- [11] HAIT J, JANA R K, SANYA S K. Mineralogical characteristics of copper electrowinning anode slime and its leached residues[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(3): 2079–2087.
- [12] 张博亚, 王吉坤, 彭金辉. 铜阳极泥中碲的回收[J]. 有色金属(冶炼部分), 2006, 11(2): 33–35.
- ZHANG Bo-ya, WANG Ji-kun, PENG Jin-hui. Reclaiming tellurium from copper anode slime[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2006, 11(2): 33–35.
- [13] 谢红艳, 王吉坤, 路辉. 从铜阳极泥中回收碲研究现状[J]. 湿法冶金, 2010, 29(3): 143–146.
- XIE Hong-yan, WANG Ji-kun, LU Hui. Status on recovery of tellurium from copper anode slime[J]. Hydrometallurgy of China, 2010, 29(3): 143–146.
- [14] 陈景. 铂族金属氧化还原反应的规律[J]. 贵金属, 1991, 12(1): 7–16.
- CHEN Jing. Some rules on redox reaction of platinum group metals[J]. Precious Metals, 1991, 12(1): 7–16.
- [15] NOWOTNY C, HALWACHS W, SCHUEGERI K. Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction[J]. Separation and Purification Technology, 1997, 12(2): 135–144.
- [16] 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.
- [17] 余建民, 毕向光, 李权. 亚硫酸钠在稀贵金属冶金中的应用[J]. 黄金, 2014, 35(1): 48–51.
- YU Jian-min, BI Xiang-guang, LI Quan. Application of sodium sulfite in metallurgy of rare and precious metals[J]. Gold, 2014, 35(1): 48–51.

Recovery of noble metals in chlorination-leaching solution by potential-controlled reduction method

HU Yi-wen¹, HE Qiang¹, WANG Ri¹, WANG Qiu-yu¹, HUANG Shao-yong²

(1. Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd.,

Jiangxi Copper Corporation, Nanchang 330096, China;

2. Guixi Smelt, Jiangxi Copper Corporation, Guixi 335424, China)

Abstract: Using sodium sulfite as the reducing agent, the recovery of noble metals in chlorination-leaching solution by potential-controlled reduction was investigated. The results show that, when the reduction potential of Au is controlled at 530–550 mV, 98% Au in the chlorination-leaching solution is reduced and precipitated as raw-gold powder while Pt, Pd and Te are almost not reduced. The content of Au in the obtained raw-gold powder is above 98% and those of Se, Te, Cu and Pb are all lower than 0.10% (mass fraction). Also, the potential value of gold reduction has good adaptability to many different kinds of the chlorination-leaching solutions that have various concentrations of Au or H^+ . Then, when the reduction potential of Pt/Pd is controlled in 390–420 mV, the concentration of Au, Pt and Pd in the precipitated-gold solution can be reduced to below 1 mg/L while most of Te still remains. The content of noble metals in the collected Pt-Pd concentrate is remarkably high and that of impurities is comparatively low. In addition, the determined potential value of Pt/Pd reduction exhibits greatly adaptable to those precipitated-gold solutions with different Pt/Pd concentrations or acidity as well as reaction temperature. Accordingly, the noble metals in chlorination-leaching solutions will selectively precipitate and preliminarily separate from other elements by potential-controlled reduction method.

Key words: chlorination-leaching solution; noble metal; potential; reduction; sodium sulfite

Foundation item: Project (20RC18) supported by Doctoral Daily Fund of Jiangxi Province, China

Received date: 2016-03-28; **Accepted date:** 2016-08-11

Corresponding author: HU Yi-wen; +86-791-88675643; E-mail: hyw1231@126.com

(编辑 李艳红)