

Te(IV)-H₂SO₄-H₂O 体系中卤素离子催化还原 Te(IV)反应动力学

孙召明, 郑雅杰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以卤素离子(Cl⁻、Br⁻、I⁻)为催化剂, 对 SO₂ 还原 Te(IV)反应动力学进行研究。结果表明: 在高浓度硫酸体系中, 卤素离子(Cl⁻、Br⁻、I⁻)的浓度为 0.3 mol/L, SO₂ 流量为 18 L/h, 温度为 90 °C, Cl⁻、Br⁻和 I⁻的反应时间分别超过 60、10、10 min 时, Te(IV)还原率均为 97%。以 Cl⁻和 Br⁻为催化剂时, 还原产物为单质碲; I⁻为催化剂时, 还原产物为 TeI。Cl⁻催化还原 Te(IV)动力学表明, 反应速率与 Te(IV)浓度的成正比, 该化学反应属于准一级反应。反应活化能受 Cl⁻浓度的影响, 当 Cl⁻浓度为 0.1 和 0.3 mol/L 时, 其活化能分别为 44.871 和 36.714 kJ/mol。

关键词: 碲; 卤素离子; 催化; 还原; 动力学

中图分类号: TQ125.3

文献标志码: A

Reaction kinetics of Te(IV) using halogen ions as catalyst in Te(IV)-H₂SO₄-H₂O system

SUN Zhao-ming, ZHENG Ya-jie

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The reaction kinetics of Te(IV) reduced via SO₂ were investigated with halogen ions(Cl⁻, Br⁻ and I⁻) as catalyst. The results show that the reduction ratios of Te(IV) in the high concentration system of sulfuric acid are all more than 97% after Te(IV) is reduced when the reaction times of Cl⁻, Br⁻ and I⁻ are over 60, 10 and 10 min under the conditions of $c(\text{Cl}^-)$, $c(\text{Br}^-)$ and $c(\text{I}^-)$ of 0.3 mol/L, SO₂ flow rate of 18 L/h and temperature of 90 °C. The reduction product of Te(IV) is elemental tellurium using Cl⁻ or Br⁻ as catalyst, and the reduction product is TeI using I⁻ as catalyst. The reaction kinetics of Te(IV) using Cl⁻ as catalyst indicates that the reaction rate is proportional to the concentration of Te(IV), and this chemical reaction is in accordance with pseudo-first-order reaction. The reaction activation energy is influenced by the concentration of chloride ion. When the concentrations of chloride ion are 0.1 and 0.3 mol/L, the activation energy are 44.871 and 36.714 kJ/mol, respectively.

Key words: tellurium; halogen ion; catalysis; reduction; kinetics

作为当代高新材料的支撑材料, 碲被广泛用于电子信息^[1-5]、冶金^[6]、化工^[7-8]、医药卫生^[9]、宇航^[10-11]和能源^[12]等工业领域。碲的原料主要来源于铜冶炼过程产生的阳极泥。目前, 回收碲的方法主要有铜粉置换法^[13]、中和沉淀法^[14]和 SO₂ 还原法。研究发现, 当溶液中硫酸浓度不小于 880 g/L 时, SO₂ 无法还原溶液

中的 Te(IV)。郑雅杰等^[15]采用卤素离子催化还原法回收了高浓度硫酸液中的碲和铜, 已申请国家专利, 该技术在大型有色企业已得到应用。该方法与铜粉置换法相比, 不仅节约了铜粉, 而且回收了高浓度硫酸溶液中的铜; 与中和沉淀法比较, 该方法成本低, 产品中碲含量高、杂质含量低。研究高浓度硫酸体系下卤

素离子催化还原 Te(IV)的动力学有助于深入了解反应过程中卤素离子的催化作用机理, 为工业生产优化提供指导。在此, 本文作者考查卤素离子对 Te(IV)-H₂SO₄-H₂O 的体系中 Te(IV)还原效果的影响, 并对 Cl⁻催化还原 Te(IV)动力学进行研究。

1 实验

1.1 实验原料

原料为 H₂SO₄(AR)、HNO₃(AR)、超纯水、NaCl(AR)、NaBr(AR)、KI(AR)、SO₂(99.95%)、碲粉。碲粉的成分如表 1 所列。

表 1 碲粉成分

Table 1 Contents of tellurium powder (mass fraction, %)

Te	Se	Cu	Fe	S
99.9	0.040	0.008	0.005	0.005

1.2 实验步骤

取表 1 所列成分的碲粉, 用硝酸氧化后加入硫酸液溶解并煮沸驱赶硝酸, 冷却后加水配制成 H₂SO₄ 浓度均为 880 g/L, 而 Te(IV)浓度不同的溶液备用。实验时, 取 400 mL 含 Te(IV)液加入到 1 L 三颈烧瓶中, 利用恒温水浴将含 Te(IV)液加热至反应温度并保持温度恒定, 然后根据卤素离子的种类和浓度向含 Te(IV)液中分别加入相应量的固体卤化物, 搅拌 20 min 后, 取样。紧接着通入二氧化硫还原, 在反应过程中随时间变化取样、分析。

1.3 分析与检测

溶液中 Te(IV)浓度利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Intripid II XSP)进行检测, 产物物相通过 X-射线衍射仪(XRD, D/max-TTRIII)分析。

2 结果与讨论

2.1 Cl⁻为催化剂时的反应动力学

溶液中 H₂SO₄ 浓度为 880 g/L、Te(IV)的浓度为 7.0 g/L, Cl⁻的浓度为 0.3 mol/L。当 SO₂ 流量为 18 L/h 时, 不同温度下的反应时间对 Te(IV)浓度的影响如图 1 所示。

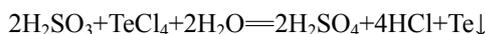
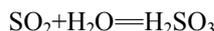
将反应时间及相应 Te(IV)浓度代入气-液反应动力学公式^[16]:

$$-\ln \frac{\rho}{\rho_0} = kt \quad (1)$$

式中: ρ 为溶液中 Te(IV)的浓度, g/L; ρ_0 为原始溶液中 Te(IV)的浓度, g/L; k 为化学反应速率常数, min⁻¹; t 为反应时间, min。

$-\ln(\rho/\rho_0)-t$ 的关系如图 2 所示。由图 2 可知, $-\ln(\rho/\rho_0)$ 与 t 具有较好的线性关系, 表明该动力学符合上述气-液化学反应规律。

SO₂ 进入溶液后发生如下反应:



上述两个反应为主要反应, 还原速度受这两步影响, 其反应速度方程分别为

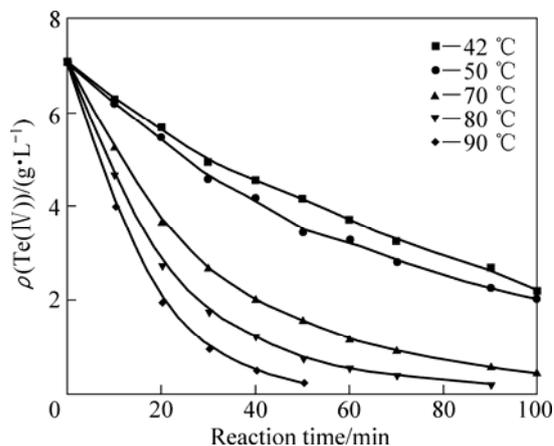


图 1 不同温度下反应时间对 Te(IV)浓度的影响

Fig.1 Effect of reaction time on concentration of Te(IV) at different reaction temperatures

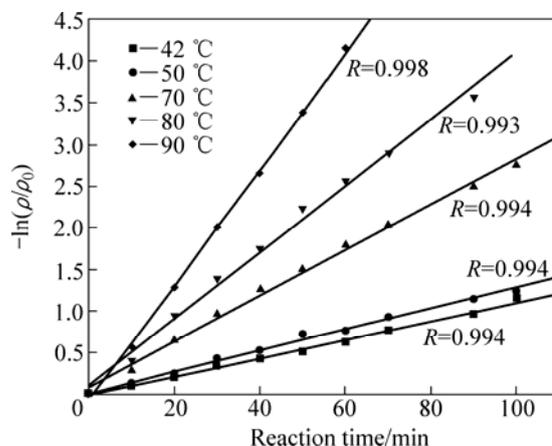


图 2 不同反应温度下 $-\ln(\rho/\rho_0)$ 与 t 的关系

Fig.2 Relationship between $-\ln(\rho/\rho_0)$ and reaction time at different reaction temperatures

$$-\frac{d\rho_{\text{Te(IV)}}}{dt} = k_+ \rho_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{n_1} \rho_{\text{Te(IV)}}^{n_2} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{n_3} - k_- \rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{n_4} \rho_{\text{Cl}^-}^{n_5}$$

$$\frac{d\rho_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{dt} = k_+ \rho_{\text{SO}_2}^{n_7} \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{n_8} - k_- \rho_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{n_9}$$

式中： $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_3}$ 、 $\rho_{\text{Te(IV)}}$ 、……为参与反应各种物质的浓度，上标 n_1 、 n_2 、……为反应物的反应级数， k_+ 、 k_- 分别为正、逆反应的速率常数。反应前、后 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 、 ρ_{Cl^-} 基本不变，反应过程中 H_2SO_3 浓度恒定，因此速度方程可表示为：

$$-\frac{d\rho_{\text{Te(IV)}}}{dt} = k_+ \rho_{\text{Te(IV)}}^{n_2} \quad (2)$$

由反应速率方程(1)和(2)可知， n_2 等于 1，说明该反应属于准一级反应(Pseudo-first order reaction)^[17]。

根据图 2 中各直线斜率，求出不同温度下的反应速率常数 k 值，如表 2 所列。

表 2 Cl^- 浓度为 0.3 mol/L 时不同温度下的反应速率常数 k
Table 2 Reaction rate constant k under different temperatures at Cl^- concentration of 0.3 mol/L

Reaction temperature/K	Reaction rate constant, k/min^{-1}
315.15	0.010 6
323.15	0.012 9
343.15	0.028 8
353.15	0.041 9
363.15	0.067 8

根据表 2 数据作出 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系图，如图 3 所示。图 3 中拟合直线斜率为 -4 416，即 $-E_a/R = -4 416$ ，求得活化能 $E_a = 36.714 \text{ kJ/mol}$ ($< 40 \text{ kJ/mol}$)，说明 SO_2 还原 Te(IV) 受扩散控制。

硫酸浓度不变，改变 Te(IV) 和 Cl^- 浓度进行实验。溶液成分为 H_2SO_4 880 g/L， Te(IV) 3.96 g/L、 Cl^- 0.1 mol/L。

当 Cl^- 浓度为 0.1 mol/L 时，不同反应温度下， Te(IV) 浓度随反应时间的变化如图 4 所示。由图 4 和图 1 可知，即使 Cl^- 浓度和 Te(IV) 浓度不同，但体现的反应规律一致。

将实验数据代入一级反应速度方程， $-\ln(\rho/\rho_0) - t$ 的关系如图 5 所示。由图 5 可知， Cl^- 浓度为 0.1 mol/L 时， $-\ln(\rho/\rho_0)$ 与 t 符合直线关系。不同温度下反应速率常数 k 如表 3 所列。

由表 3 数据，作 $\ln k - 1/T$ 图，结果如图 6 所示。

由图 6 可知， $\ln k$ 与 $1/T$ 成线性关系，拟合直线的斜率为 -5 397，即 $-E_a/R = -5 397$ ，求得活化能为 44.871

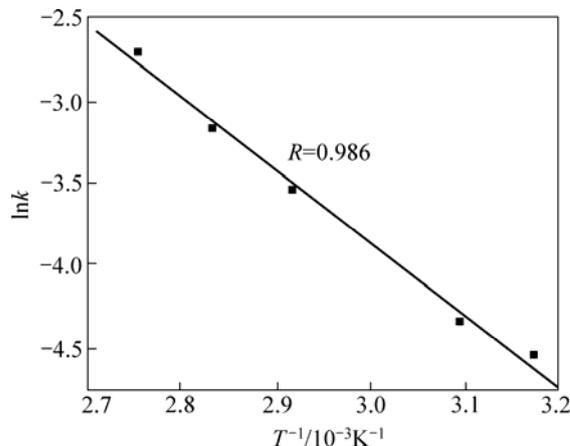


图 3 Cl^- 浓度为 0.3 mol/L 时 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系
Fig.3 Relationship between $\ln k$ and $1/T$ at Cl^- concentration of 0.3 mol/L

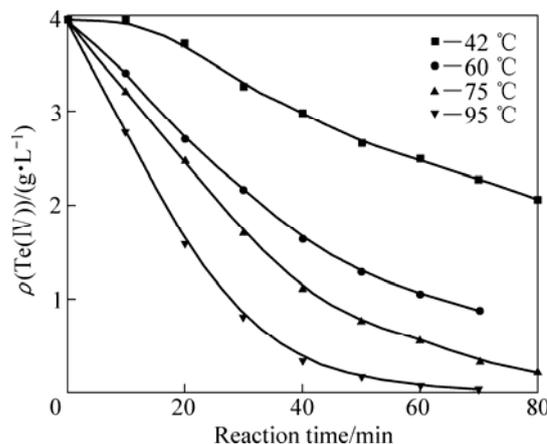


图 4 Cl^- 浓度为 0.1 mol/L 时反应时间对 Te(IV) 浓度的影响
Fig.4 Effect of reaction time on Te(IV) concentration at Cl^- concentration of 0.1 mol/L

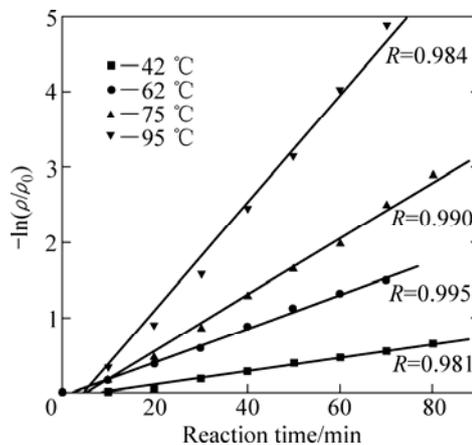


图 5 $-\ln(\rho/\rho_0)$ 和反应时间 t 的关系
Fig.5 Relationship between $-\ln(\rho/\rho_0)$ and reaction time

表 3 Cl⁻浓度为 0.1 mol/L 时不同温度下反应速率常数 *k*

Table 3 Reaction rate constant *k* at different temperatures under Cl⁻ concentration of 0.1 mol/L

Reaction temperature/K	Reaction rate constant, <i>k</i> /min ⁻¹
315.15	0.009 1
335.15	0.023 0
348.15	0.038 8
368.15	0.076 0

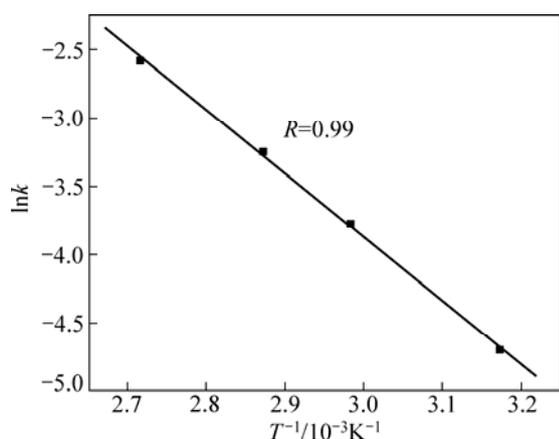


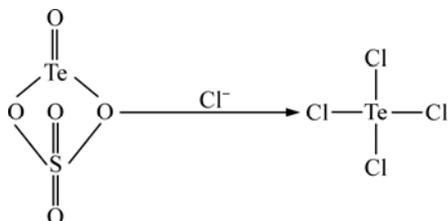
图 6 ln*k* 和反应温度的关系

Fig.6 Relationship between ln*k* and reaction temperature

kJ/mol (>40 kJ/mol), 反应受化学反应控制。

研究表明, Cl⁻浓度为 0.3 mol/L 时的活化能比 Cl⁻浓度为 0.1 mol/L 时的小, 说明提高 Cl⁻浓度可以降低反应活化能。

Cl⁻对 SO₂ 还原 Te(IV) 催化作用在于改变了 Te(IV) 在溶液中的存在形态。在添加 Cl⁻后, 体系中 Te(IV) 存在形态发生以下变化:



Te(IV)形态的改变破坏了 Te=O 双键的稳定性并降低了 SO₄²⁻ 的阻碍作用, 从而有利于还原反应的进行。当 Te(IV)完全与 Cl⁻形成 TeCl₄时, 反应速度决定于溶液中 H₂SO₃ 的浓度。因此, 当 Cl⁻浓度为 0.3 mol/L 时, 反应受扩散控制, 其活化能较低, 易于反应。当 Te(IV)不能完全与 Cl⁻形成 TeCl₄时, 反应受化学反应控制, 其活化能高, 反应慢。

当 Cl⁻浓度为 0.3 mol/L 时, SO₂ 还原产物的 XRD

谱为图 7 中上部分, 其 SEM 像如图 8 所示。由图 7 可知, 在高浓度硫酸体系下中, Cl⁻为催化剂时, SO₂ 还原 Te(IV)的产物为单质碲。由图 8 可知, 还原固体产物晶型为立方体。

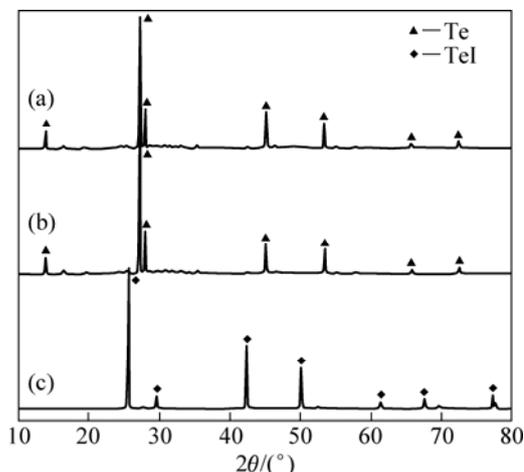


图 7 不同催化剂作用下 SO₂ 还原产物的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of products reduced by SO₂ with different catalysts: (a) Cl⁻; (b) Br⁻; (c) I⁻

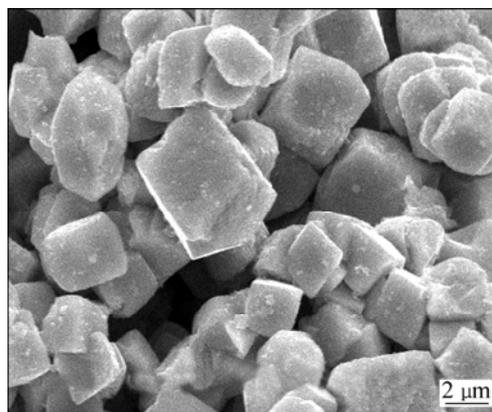


图 8 Cl⁻浓度为 0.3 mol/L 时 SO₂ 还原产物的 SEM 像

Fig.8 SEM image of product reduced by SO₂ at Cl⁻ concentration of 0.3 mol/L

2.2 Br⁻为催化剂时的反应动力学

用浓硝酸氧化碲粉后加入硫酸溶液, 加热驱赶硝酸, 配制成含 Te(IV)的硫酸溶液。每次取 400 mL 溶液于三颈瓶中, 并置于恒温水浴上加热、恒温。向溶液中加入 KBr 搅拌 20 min, 然后以 18 L/h 流量向溶液中通入 SO₂, 还原。

当 Br⁻和 Te(IV)浓度分别为 0.3 mol/L 和 6.65 g/L 时, 反应时间对 Te(IV)浓度的影响如图 9 所示。Br⁻浓度为 75 mmol/L、Te(IV)浓度为 5.01 g/L 时, 反应时间对 Te(IV)浓度的影响如图 10 所示。

由图9可知,在NaBr浓度为0.3 mol/L时,Te(IV)还原速度随反应温度的升高而加快。当反应时间不长于10 min时,Te(IV)浓度随反应时间的延长呈直线下降,Te(IV)被迅速还原;当反应时间不短于15 min时,受扩散传质影响,反应速度减慢。

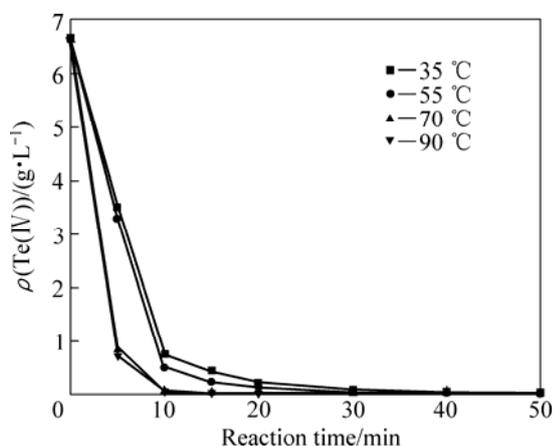


图9 KBr浓度为0.3 mol/L时反应时间对Te(IV)浓度的影响
Fig.9 Effect of reaction time on Te(IV) concentration at KBr concentration of 0.3 mol/L

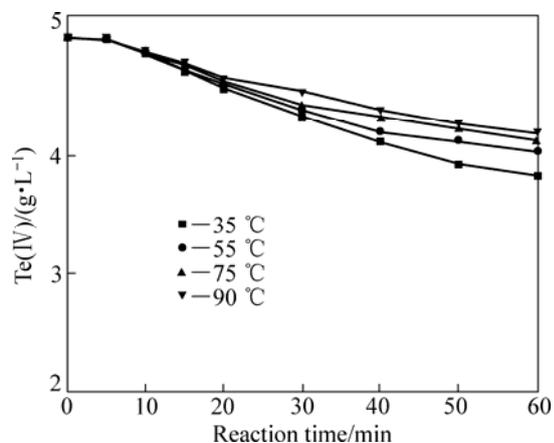


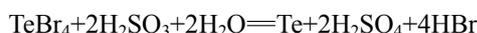
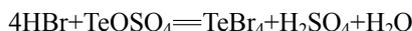
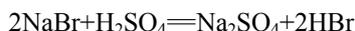
图10 KBr浓度为75 mmol/L时反应时间对Te(IV)浓度的影响
Fig.10 Effect of reaction time on Te(IV) concentration at KBr concentration of 75 mmol/L

由图10可知,当NaBr浓度为75 mmol/L时,Te(IV)还原速度随反应温度的升高而减慢。当反应时间不长于5 min时,Te(IV)浓度下降缓慢;当反应时间不短于10 min时,Te(IV)浓度随反应时间的延长而降低。

由于残留HNO₃及其化合物的影响,高温下Br⁻易于氧化为Br₂。Br⁻浓度越低,氧化后溶液中起催化作用的Br⁻浓度越低,对Te(IV)还原速度的影响越大,导致反应速度过慢。实验现象也表明,反应前期有红

棕色Br₂产生。

Br⁻催化还原时,存在如下反应:



当Br⁻浓度为0.3 mol/L、SO₂气流量为18 L/h时,还原产物洗涤后的XRD谱如图7(b)所示。由图7(b)可知,用NaBr为催化剂时,还原产物为单质碲,与NaCl为催化剂时的产物相同。

2.3 I⁻为催化剂时的反应动力学

溶液成分: H₂SO₄ 880 g/L、Te(IV)浓度7.18 g/L。取400 mL溶液于三颈瓶中,置于恒温水浴器上加热并恒温,加入KI固体。搅拌20 min后取样分析溶液中Te(IV),然后向溶液中通入18 L/h SO₂、还原。I⁻初始浓度分别为0.3和0.1 mol/L时,加入KI 20 min后,温度对溶液Te(IV)的影响如表4所列。

表4 不同KI浓度下温度对Te(IV)浓度的影响

Table 4 Effect of temperature on Te(IV) concentration under different KI concentrations

Reaction temperature/°C	ρ(Te(IV))/(g·L ⁻¹)	
	0.3 mol/L	0.1 mol/L
35	6.05	6.12
60	3.36	6.13
75	2.50	6.65
90	1.50	7.13

由表4可知,Te(IV)被KI还原。在高浓度I⁻作用下,Te(IV)还原速度随温度的升高而加快,Te(IV)还原率由15.7%提高到79.1%;在低浓度I⁻作用下,其反应速度随温度的升高而减慢。由于高温加速了I⁻的氧化,降低了溶液中起还原和催化作用的I⁻浓度,在I⁻初始浓度较低时,Te(IV)还原率随温度升高而降低;当I⁻初始浓度较高时,I⁻浓度相应受氧化作用影响小,升高温度加快了Te(IV)还原速度,还原率随温度的升高而增大。

与KI反应20 min后,通SO₂还原,反应时间对Te(IV)浓度的影响如图11和12所示。

由图11可知,当I⁻浓度高时,通入SO₂ 10 min后,溶液中Te(IV)迅速下降,Te(IV)总还原率达到97%,表明碘可以加速Te(IV)的还原。催化还原速度受反应温度影响明显,随温度的升高而下降。

由图12可知,Te(IV)还原率随反应时间的延长而

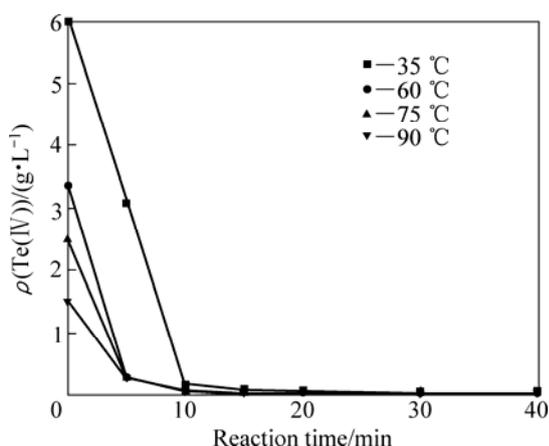


图 11 KI 浓度为 0.3 mol/L 时反应时间对 Te(IV) 浓度的影响
Fig.11 Effect of reaction time on Te(IV) concentration at KI concentration of 0.3 mol/L

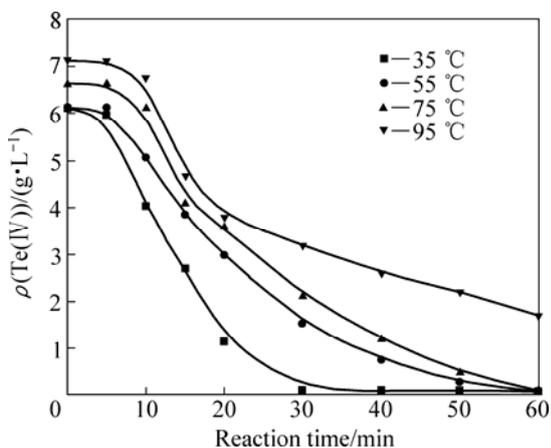
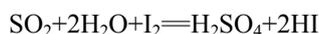


图 12 KI 浓度为 0.1 mol/L 时反应时间对 Te(IV) 浓度的影响
Fig.12 Effect of reaction time on Te(IV) concentration at KI concentration of 0.1 mol/L

增大。当 KI 浓度为 0.1 mol/L 时, 碲还原速度随温度升高而减慢, 与 I⁻ 高浓度情况下规律相同。

将 SO₂ 通入 KI 溶液后, 有以下化学反应存在:



反应产生的 HI 进一步促进 Te(IV) 还原为 Te(I)。当 KI 浓度为 0.1 mol/L 时, 在 I⁻ 的作用下, SO₂ 还原产物中存在 TeI。

I⁻ 最外层电子排布为 5s²5p⁶, Te(IV) 最外层电子排布为 5s²5p⁰。由于 I⁻ 半径大, 极易失去电子, 当 I⁻ 遇到 Te(IV) 时, I⁻ 将 p 轨道上多余电子传递到 Te(IV) 的空 p 轨道, I⁻ 转化为单质 I₂, Te(IV) 转化为最外层电子排布为 5s²5p³ 的 Te⁺, p 层达到半充满的稳定状态。Te⁺ 与 I⁻ 结合, 形成不溶于高浓度硫酸溶液的 TeI。I⁻

在反应过程中实际起到传递电子和沉淀剂的作用。

3 结论

1) 用 Cl⁻ 为催化剂显著提高了 SO₂ 还原 Te(IV) 的速度和回收率, 还原产物为单质碲。当 Cl⁻ 浓度为 0.3 mol/L, 二氧化硫流量为 18 L/h, 反应温度为 90 °C, 反应时间为 60 min 时, Te(IV) 还原率为 97%。以 Cl⁻ 为催化剂时, 还原速度与溶液中 Te(IV) 浓度成正比, 化学反应属准一级反应。当 Cl⁻ 浓度为 0.1 mol/L 时, 反应活化能为 44.871 kJ/mol; 当 Cl⁻ 浓度为 0.3 mol/L 时, 反应活化能为 36.714 kJ/mol, 表明提高 Cl⁻ 浓度可降低反应活化能。

2) 以 Br⁻ 为催化剂显著提高了 SO₂ 还原 Te(IV) 的速度和回收率, 还原产物为单质碲。当 Br⁻ 浓度为 0.3 mol/L, 二氧化硫流量为 18 L/h, 反应温度为 90 °C, 反应时间为 10 min 时, Te(IV) 还原率为 97%。

3) 以 I⁻ 为催化剂时, I⁻ 可直接还原溶液中 Te(IV), 还原产物为 TeI。当 I⁻ 浓度为 0.3 mol/L 时, 反应温度为 90 °C, 加入 KI 20 min 后, Te(IV) 还原率达到 79%。与 KI 反应 20 min 后, 通入 SO₂。当 SO₂ 其流量为 18 L/h、反应时间为 10 min 时, Te(IV) 总还原率为 97%。

REFERENCES

- [1] SICILIANO T, DIGIULIO M, TEPORE M, FILIPPO E, MICOCCHI G, TEPORE A. Ammonia sensitivity of RF sputtered tellurium oxide thin films[J]. Sensors and Actuators B, 2009, 138(2): 550-555.
- [2] TSIULYANU D, TSIULYANU, LIESS H D, EISELE I. Characterization of tellurium-based films for NO₂ detection[J]. Thin Solid Films, 2005, 485(1/2): 252-256.
- [3] 叶振华, 周文洪, 胡伟达, 胡晓宁, 丁瑞军, 何力. 碲镉汞红外双色探测器响应光谱研究[J]. 红外与毫米波学报, 2009, 28(1): 4-6.
YE Zhen-hua, ZHOU Wen-hong, HU Wei-da, HU Xiao-ning, DING Rui-jun, HE Li. Spectral study on response of HgCdTe IR two color detector arrays[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2009, 28(1): 4-6.
- [4] LIANG Feng-xia, QIAN Hai-sheng. Synthesis of tellurium nanowires and their transport property[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(2/3): 523-526.
- [5] SONG H, CHO K, KIM H, LEE J S, MIN B, KIM H S, KIM S W, NOH T, KIM S. Synthesis and characterization of nanocrystalline mercury telluride by sonochemical method[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 269(2/4): 317-323.

- [6] 袁武华, 王 峰. 国内外易切削钢的研究现状和前景[J]. 钢铁研究, 2008, 36(5): 56-57.
YUAN Wu-hua, WANG Feng. Present research status and prospects on free cutting steel at home and abroad[J]. Research on Iron & Steel, 2008, 36(5): 56-57.
- [7] NICOLA PETRAGNANIA, HE'LIO A, STEFANIB. Advances in organic tellurium chemistry[J]. Tetrahedron, 2005, 61(7): 1613-1679.
- [8] 黄 宪, 杜灿屏. 有机硒碲化合物在高选择性合成反应中的应用[J]. 化学通报, 1999(9): 21-25.
HUANG Xian, DU Can-ping. The application of organoselenium compounds and organo-tellurium compounds in the high-selected synthesis reaction[J]. Chemistry, 1999(9): 21-25.
- [9] 李新军, 叶长芸, 张晶波, 卢 珊, 白雪梅, 徐建国. 产志贺毒素大肠杆菌 O157:H7 的亚碲酸钾抗性基因簇分布和抗性水平[J]. 中华微生物学和免疫学杂志, 2003, 23(11): 833-836.
LI Xin-jun, YE Chang-yun, ZHANG Jing-bo, LU Shan, BAI Xue-mei, XU Jian-guo. Distribution of tellurite resistance gene cluster and its resistance level in *Stx-positive E.coli* O157:H7[J]. Chinese Journal of Microbiology and Immunology, 2003, 23(11): 833-836.
- [10] 涂锋华, 王维扬, 董德平, 付立英. 压电陶瓷微位移驱动器在 FY-3 卫星 G 型辐射制冷器上的应用[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(14): 4029-4030.
TU Feng-hua, WANG Wei-yang, DONG De-ping, FU Li-ying. Piezoelectric ceramic actuators applied to G-radiant cooler for FY-3 meteorological satellite[J]. Science Technology and Engineering, 2008, 8(14): 4029-4030.
- [11] 马玉天, 龚竹青, 徐卫红. 化学气相沉积法制备光谱选择性碲膜[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(5): 908-912.
MA Yu-tian, GONG Zhu-qing, XU Wei-hong. Preparation of tellurium films with spectral selectivity by chemical vapour deposition method[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(5): 908-912.
- [12] TAKASHIRI M, SHIRAKAWA T, MIYAZAKI K, TSUKAMOTO H. Fabrication and characterization of bismuth-telluride-based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method[J]. Sensors and Actuators A, 2007, 138(2): 329-334.
- [13] 刘兴芝, 宋玉林, 武荣成, 熊 英, 朗 红, 臧树良. 碲化铜法回收碲的物理化学原理[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(s1): 55-57.
LIU Xing-zhi, SONG Yu-lin, WU Rong-cheng, XIONG Ying, LANG Hong, ZANG Shu-liang. Physicochemical principle for recovering tellurium by copper telluride method[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metal, 2002, 12(s1): 55-57.
- [14] 阮胜寿, 汪劲松. 碱中和法从分铜液中提碲的试验研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2004(1): 31-32.
RUAN Sheng-shou, WANG Jing-song. Study on tellurium extracting from copper leached solution by alkali neutralization process[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2004(1): 31-32.
- [15] 郑雅杰, 孙召明, 汪 蓓, 滕 浩, 洪 波. 阳极泥预处理及回收稀散金属的方法: 中国, 200810032022.0[P]. 2008-08-08.
ZHENG Ya-jie, SUN Zhao-ming, WANG Bei, TENG Hao, HONG Bo. The pretreatment of copper refinery slime and the method of recovery rare elements: CN, 200810032022.0[P]. 2008-08-08.
- [16] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 318-320.
LI Hong-gui. Principle of metallurgy[M]. Beijing: Science Press, 2005: 318-320.
- [17] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 725-726.
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1995: 725-726.

(编辑 李艳红)