粗金粉中金的氯浸-控制电位还原精炼

郭晓亮1,邓丰卓2,吕超飞3*,王青丽3,张恩华3,董文龙1

 (1. 潼关中金冶炼有限责任公司,陕西 潼关 714399; 2. 中国矿业大学 材料与物理学院,江苏 徐州 221116; 3. 国投金城冶 金有限责任公司 河南省难处理金精矿冶炼工程技术研究中心 三门峡市黄金冶炼过程研究重点实验室,河南 灵宝 472500)

摘 要:某冶炼厂氰化金泥还原得到的粗金产品纯度较低,采用氯浸-还原工艺对粗金进行了精炼提 纯。在生产工艺中采用盐酸+氯酸钠对粗金进行氯浸溶解,用焦亚硫酸钠控制电位选择性还原浸出 液中的金。采用补水-冷却使银和铅从氯浸液充分沉淀析出,通过调整 pH 值、改变焦亚硫酸钠添加 方式、精确控制还原电位等方法,产品金锭达到 IC-Au99.99 标准。两年的生产实践创造了明显的经 济效益。

关键词: 粗金; 氯浸; 还原; 控制电位; 焦亚硫酸钠 中图分类号: TF831; TF114 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)01-0054-07

Chlorination leaching - controlled potential reduction refining of gold in crude gold powder

GUO Xiao-liang¹, DENG Feng-zhuo², LÜ Chao-fei³*, WANG Qing-li³, ZHANG En-hua³, DONG Wen-long¹ (1. Tongguan Zhongjin Smelting Co. Ltd., Tongguan 714399, Shaanxi, China;

2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

3. Refractory Gold Concentrate Smelting Engineering Technology Research Center of Henan, Key Laboratory for Gold Smelting Process Research of Sanmenxia, SDIC Jincheng Metallurgy Co. Ltd., Lingbao 472500, Henan, China)

Abstract: The purity of the crude gold powder obtained by reducing cyanide gold slime in a domestic smelter is low, so the crude gold is further refined and purified by the chlorine leaching-reduction process. In the production process, the crude gold is first dissolved by clorination leaching with hydrochloric acid + sodium chlorate, and the gold in the leaching solution is selectively reduced by controlling the potential with sodium metabisulfite. The silver and lead are fully precipitated from the chlorine leaching solution by replenishing water and cooling. By adjusting the pH value, changing the sodium metabisulfite addition method, and accurately controlling the reduction potential, the product gold ingot reaches the IC-Au99.99% standard. Two years of production practice have created obvious economic benefits.

Key words: crude gold; chlorination leaching; reduction; controlled potential; sodium pyrosulfite

随着国际黄金价格的迅速增长和黄金市场的开 放,为使我国黄金产业和国际黄金市场接轨成立了 上海黄金交易所,此后黄金的提纯工艺得到了快速 发展^[1]。近年来,国家加大了对生态环境保护的管 控力度,对矿山和黄金生产企业的要求更加严格, 黄金生产成本也随之增加。为加快建设绿色矿山和 环保型冶炼企业,黄金生产企业探索创新,对黄金 进一步精炼提纯,实现降本增效,势在必行[2]。

黄金精炼是指将金泥、粗金或其他含金物料中的杂质去除,使金产品达到黄金交易质量标准的工艺^[3]。目前国内外大多数黄金生产企业采用的黄金 精炼提纯方法主要有电解精炼、萃取精炼和化学湿 法精炼等^[4]。电解精炼提纯工艺流程简单、污染少, 但技术条件要求高、金积压量大,生产周期长;萃

收稿日期: 2020-05-14

第一作者: 郭晓亮, 男, 工程师。研究方向: 贵金属选冶和精炼。E-mail: guoxiaoliang1985@126.com

^{*}通信作者: 吕超飞, 男, 工程师。研究方向: 贵金属和有色金属选治方法研究。E-mail: lvchaofei6294359@126.com

取精炼提纯工艺金纯度高、返料少、操作简单、适应性强、生产周期短、回收率高,但过程繁杂冗长, 生产成本高,有的萃取剂沸点、闪点低,易燃,给 车间的生产带来安全隐患;化学湿法提纯工艺中的 氯化-还原法生产周期短、直收率高、产品纯度高、 污染少、成本低,生产能力可大可小,适用于小规 模零星生产,不受原料多少限制,但酸性含氯溶液 腐蚀性强,对设备的防腐性要求高^[5-9]。

国内某冶炼厂采用化学湿法工艺处理氰化金泥 为粗金粉,加工得到的产品金锭纯度不高。本文利 用现有设备,进行工艺改造,进行粗金粉的二次精 炼提纯,以提高产品金锭纯度,回收其中的有价金 属,获得更好的经济效益。

1 原有金精炼工艺

1.1 工艺流程

该冶炼厂金精炼车间采用化学湿法精炼工艺处 理氰化金泥,工艺流程如图1所示^[10]。



图 1 氰化金泥精炼工艺流程图

Fig.1 The production process of refining cyanide gold mud

该流程主要步骤包括:1) 氰化金泥盐酸预浸除 杂;2) 预浸渣盐酸+氯酸钠氯化分金;3) 氯浸液焦 亚硫酸钠还原生成粗金;4) 氯浸渣铁粉置换得粗 银;5) 粗金熔炼铸锭;6) 粗银电解精炼;7) 电解 银粉铸锭;8) 废液经活性炭吸附后进行污水处理; 9) 废液处理达标后用于金精矿调浆,零排放。

1.2 存在的问题

 氰化金泥原料。该冶炼厂分别采用直接氰化 浸出-锌粉置换、硫酸化焙烧-酸浸脱铜-锌粉置换、 两段焙烧-氰化浸出-锌粉置换三种工艺处理复杂金 精矿,在锌粉置换后的氰化金泥中含有大量杂质, 尤其是以铜、铅、铋、锑为主的贱金属,给后期金、 银精炼处理带来了很大的难度。

2) 粗金粉铸锭。由于氰化金泥经预浸除杂-氯 化浸出-焦亚硫酸钠还原后生成的金粉纯度不足 98%。金粉铸锭后若直接销售则存在价格损失;若 委托加工为纯金则需付出额外的成本。如果能在厂 内对粗金粉提纯,得到高纯度标准的产品金锭,回 收有价金属,可实现更好的经济效益。

2 粗金粉提纯工艺设计

2.1 粗金粉成分

该冶炼厂原有工艺(图 1)铸锭前的粗金粉典型 成分如表 1 所列。由于该厂以处理含铅、铜的金精 矿为主,由表 1 可以看出,粗金粉中的铜、铅含量 较高。根据氰化金泥处理工艺流程,粗金中铅主要 以 PbCl₂ 形式存在,银主要以单质银和氯化银两种 形式存在。

Tab.1 Analytical results of main elements in crude gold powder

组分	Au	Ag	Cu	Fe
含量	91~98	0.1~1.5	1.5~2.5	0.01~1.5
组分	Bi	Sb	Pb	—
含量	0~0.01	0~0.01	0.5~3	_

2.2 工艺路线设计

基于粗金粉主要化学成分,提纯的关键在于银和贱金属的分离。结合现有工艺和相关资料^[11],拟定的粗金粉精炼工艺流程如图2所示。主要包括金的溶解和金的还原两个过程。主要操作流程包括粗金粉氯浸、加纯水冷却、氯浸液控电还原、硝酸浸煮、浇铸金锭等。

/%



图 2 粗金粉精炼工艺流程

Fig.2 The production process of crude gold refining

粗金粉可采用王水、盐酸+氯酸钠、硫酸+氯化 钠+氯酸钠、盐酸+双氧水、盐酸+氯气等法溶解^[12]。 直接使用氯气进行氯化分金,存在氯气泄漏的较大 安全隐患,根据该厂实际生产流程和设备需求,本 文采用盐酸+氯酸钠溶解。

对于粗金粉氯浸溶解后的含金贵液还原回收 金,目前主要有二氧化硫^[13-15]、亚硫酸钠^[16]、草酸、 硫酸亚铁或氯化亚铁等方法。硫酸亚铁和氯化亚铁 还原能力较弱,且溶液中铁离子浓度的增加,会对 后期溶液的处理带来不利影响;单一的二氧化硫或 亚硫酸钠虽然能达到较好的还原效果,但需要大幅 度调节监督,操作复杂。本文采用的焦亚硫酸钠还 原方法已经在前段氰化金泥精炼工艺中使用,具有 成本低廉、回收率高、操作简单等优点。但是食品 级焦亚硫酸钠会引入少量贱金属,还原后的金粉可 通过加入稀硝酸浸煮去除其他贱金属。

2.3 主要试剂和设备

主要试剂 HCl、NaClO₃、NaOH、HNO₃均为工 业级,还原剂焦亚硫酸钠(Na₂S₂O₅)为食品级。

主要设备包括纯钛反应釜(1500 L,机械搅拌)、 空气压缩机、真空抽滤盘、中频炉、计量称等;控 制电位采用上海仪电科学仪器股份有限公司的雷磁 电位计,以 213 型铂电极为指示电极,232 型甘汞 电极为参比电极;杂质元素含量采用 ICP-AES (德 国斯派克 SPECTRO-BLUE 系列)测定。

3 结果与讨论

3.1 粗金粉氯浸溶解

粗金粉氯浸的目的是将粗金粉溶解。金、铜、 铁等转化为离子或配离子形式进入溶液,银和铅转 化为固态氯化物沉淀形式留在渣中与金分离。在本 精炼工艺中采用 HCl+NaClO₃ 溶解粗金粉。NaClO₃ 与 HCl 作用产生 Cl₂, Cl₂将金氧化生成 HAuCl₄和 NaAuCl₄,银、铅、铜分别生成 AgCl、PbCl₂和 CuCl₂, 实现金与银、铅的分离。将粗金粉中银和铅分别以 AgCl 和 PbCl₂氯化物沉淀形式去除的首要条件是反 应体系中必须有离子状态的 Cl⁻(由 HCl 提供),且 [Ag⁺] [Cl⁻]>K⁰_{sp(AgCl)}, [Pb²⁺] [Cl⁻]²>K⁰_{sp(PbCl₂)}。主要 化学反应为^[17]:

 $NaClO_{3}+6HCl=NaCl+3Cl_{2}\uparrow+3H_{2}O$ (1)

NaClO₃+2Au+7HCl=NaAuCl₄+HAuCl₄+3H₂O (2)

$6Ag+6HCl+NaClO_{3}=6AgCl\downarrow+NaCl+3H_{2}O$ (3)

 $Pb+2HCl=PbCl_2\downarrow+H_2\uparrow \qquad (4)$

氯气在水中的溶解度随温度的变化曲线如图 3 所示^[18]。由图 3 可以看出,氯气在水中的溶解度随 着温度的升高而降低;当温度提高至 100℃时,氯 气几乎在水中不溶解。因此溶液的温度是确保氯离 子存在的首要条件,氯浸控制温度 80℃~85℃为宜。

具体操作中,根据粗金粉的量加软化水和盐酸, 然后开启机械搅拌,升温至 80℃,缓慢小心添加氯 酸钠饱和溶液,当溶液电位能够稳定在 1000 mV 以 上 30 min,停止添加氯酸钠饱和溶液,继续搅拌 30 min 进行赶氯作业。最终确定的氯酸钠浸金条件: 盐酸浓度 200 g/L,饱和氯酸钠溶液用量为理论用量 的 1.2 倍,反应温度 80℃~85℃,反应时间 3~4 h。



图 3 氯气在水中溶解度随温度的变化曲线

Fig.3 Solubility curve of chlorine in water with temperature

3.2 加水冷却析出沉淀

粗金粉氯浸溶解后,杂质元素以氯化物形态存 在,大部分银和铅以氯化银和氯化铅沉淀的形式析 出。但在氯离子浓度较高时,氯化银会与氯离子(Cl) 反应生成可溶性配合物[AgCl₂]⁻,还原时会进入金 中;微溶性的氯化铅会与氯离子生成可溶性配合物 [PbCl₃]⁻,对金的还原产生不良影响。溶液中银和铅 处于化学可逆反应^[10]的平衡中:

$$AgCl+Cl^{-} \rightleftharpoons [AgCl_{2}]^{-}$$
(5)

$$PbCl_2 + Cl^{-} \rightleftharpoons [PbCl_3]^{-} \tag{6}$$

加纯水可以降低溶液中氯离子浓度,可逆反应 将向左侧进行,银和铅以沉淀形式进入氯浸渣中, 溶液中银和铅的含量将减少。

另一方面,通过降低溶解度的方式使更多的氯 化银和氯化铅沉淀析出。这两种沉淀物溶解度随温 度变化的曲线如图 4^[17]和图 5^[19]所示。

由图 4 和图 5 可知,温度对氯化银和氯化铅的 溶解度影响较大。盐酸浓度 5.05 mol/L 条件下,氯 化银的溶解度 20℃比 80℃降低 73.8%;盐酸浓度 6 mol/L 条件下,溶液中铅离子浓度 20℃比 80℃降低 60.9%,因此降低温度可以有效抑制氯化银和氯化 铅进入溶液,减少银和铅对氯浸液的污染。

基于氯化银和氯化铅上述化学特性,采用加水稀释+溶液降温的方式,可以将氯化银和氯化铅沉淀析出。在实际操作中,根据氯浸液的量,加等量的软化水稀释至原溶液的2倍,停止机械搅拌,静置降低溶液温度至30℃后,绝大部分氯化银和氯化铅沉淀析出。过滤,氯浸液转入金还原作业,氯浸渣转入粗银精炼作业。

3.3 金的控制电位还原

金还原作业是金精炼工艺的关键步骤。氯浸液 控电还原的目的是利用各种元素氧化还原电势^[20] 的差异,将金选择性还原、其他杂质元素留在溶液 中,从而制取高纯度的金粉。采用焦亚硫酸钠还原 金,主要化学反应:

$$Na_2S_2O_5 + H_2O = 2NaHSO_3$$
(7)

$$NaHSO_3 + HCl = NaCl + SO_2 \uparrow + H_2O$$
(8)

$$2NaAuCl_4+3SO_2+6H_2O=2Au\downarrow+8NaCl+3H_2SO_4$$
 (9)

将制备好的焦亚硫酸钠饱和溶液以均匀的速率 加至约 0.7m³ 氯浸液中,观测体系氧化还原电位的 变化,结果如图 6 所示。由图 6 可看出,含金氯浸 液的氧化还原电势一般为 800~900 mV。随着还原 剂加入量的增加,电势基本稳定;当加入量达到一 定程度,电势快速降低,拐点电位在 700 mV 左右。



图 4 氯化银在盐酸溶液中的溶解度随温度的变化曲线[17]

Fig.4 Solubility curve of silver chloride in hydrochloric acid with temperature





Fig.5 Variation curve of lead ion concentration in hydrochloric acid solution with temperature



图 6 还原电位-焦亚硫酸钠用量关系曲线

Fig.6 The curve of reduction potential with Na₂S₂O₅

拐点电位对应金还原到达终点,此时杂质元素未被 还原,基本保留在溶液中,金纯度大幅提高。

实际操作中,在纯钛反应釜中进行金的还原作 业。将过滤得到的氯浸液用工业片碱调节 pH=1~2, 加热升温至 50°C,缓慢地将饱和焦亚硫酸钠溶液用 空压机以高压雾化喷洒的方式添加。采用雾化喷洒 可使还原剂分布更加均匀,降低还原剂局部过量发 生的概率,减少杂质元素的伴随析出。在还原过程 中,控制溶液氧化还原电位在 690~700 mV,直至 还原液清澈为止。操作得到的金还原率约为 85%。 大部分铜、铅、铁、银等杂质金属留在金还原后溶 液中,对其中残留的少量金用焦亚硫酸钠进行过量 还原,得到的黑金粉可进入下一生产批次进行重新 精炼提纯[21]。

3.4 浸煮除杂-铸锭

采用稀硝酸浸煮可以溶解除金外的银、铜、铁、铅和铋等其他杂质金属^[21]。用软化水将还原金粉洗 涤至中性后,于反应釜中加入一定量的水和硝酸, 控制液固比(*L/S*)3/1,硝酸浓度 100 g/L,加热至 50°C 后恒温搅拌 1 h,使金粉中的杂质与硝酸充分反应, 随后用软化水洗至中性,过滤,烘干,取样测定。 表 2 列出了生产中5 批次金粉杂质含量测定的结果, 测定结果表明金粉样品中 12 种杂质元素含量全部 低于国家标准,产品达到国家标准金锭^[22]中 IC-Au99.99 等级的要求。

表 2 金粉产品中的主要元素含量

Tab.2 Analytical results of main elements in gold powder products /%

批次	Au	Ag	Cu	Fe	Pb	Bi	Sb	Pd	Mg	Sn	Cr	Ni	Mn
1	99.99	0.0044	0.0013	0.0017	0.0002	0.0014	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2	99.99	0.0014	0.0017	0.0011	0.0008	0.0017	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3	99.99	0.0031	0.0012	0.0016	0.0005	0.0015	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	99.99	0.0023	0.0006	0.0005	0.0003	0.0007	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5	99.99	0.0035	0.0008	0.0012	0.0009	0.0015	0.0001	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IC-Au99.99	≥99.99	≤ 0.005	≤0.002	≤ 0.002	≤ 0.001	≤ 0.002	≤0.002	≤ 0.005	≤0.003	-	≤0.0003	≤0.0003	≤0.0003

注释:ND表示低于检出下限,未检出。

纯度合格的金粉可熔铸为相应规格的金锭。浇 铸前对金模具进行表面上灰和预热处理,浇铸过程 中打开乙炔燃烧器^[23]隔绝空气避免金锭表面氧化, 直至金锭凝固,使金锭表面光滑平整。铸锭过程还 可去除挥发性杂质,进一步提高产品纯度。

3.5 实际生产及经济效益分析

该厂采用本氯浸-控制电位还原工艺对粗金粉 进行精炼,得到了符合 IC-Au99.99 标准的金锭产 品,批次处理金量约 400-500 kg,可在 24 h 内完成 粗金精炼,流程中金积压少,工艺持续稳定。自 2018 年1月改进工艺,截止 2019 年 12 月已生产 99.99% 黄金 4808 kg。两年的生产实践证明,该厂已具备批 量化生产 99.99%黄金的能力。

采用本工艺进行粗金粉的精炼,依托原有设备 即可生产,未新增设备。按每年产金约 2400 kg 计 算,工艺过程中直接发生的金精炼成本费用为 0.1 元/g,每年成本费用为 24 万元;粗金中银含量按 0.8%计算,银按 3 元/g 计价,则每年回收银增收 5.76 万元;此前粗金粉外委精炼费用为 0.5 元/g,每年 支出加工费 120 万元。以上合计,节支(120 万元)+ 增收(5.76万元)-成本(24万元)=101.76万元,即采 用本工艺每年为企业增加经济效益101.76万元。

4 结论

1) 某冶炼厂原有工艺氰化金泥还原所得粗金
 粉中金纯度不到 98%,主要杂质为银、铜和铅。粗
 金粉铸锭销售或委托精炼,未实现经济效益最大化。

2) 在氯浸-控制电位还原精炼粗金粉的过程 中,银和铅可被氯离子沉淀析出,通过补水/降温处 理析出更充分;采用焦亚硫酸钠控制电位(700 mV) 还原,铜和铁等贱金属元素留在溶液中,得到的高 纯金粉可铸锭为产品。

3) 两年的实际生产表明,用该工艺处理粗金粉,生产周期短、操作简单、工艺稳定,产品金锭达到 IC-Au99.99 的要求,经济效益显著。

参考文献:

 田治龙,李中宇.化学法提取高纯金(>99.995%)的工 艺[J].贵金属,2004,25(3):11-14. TIAN Z L, LI Z Y. A technique for chemical preparation of high-purity gold(>99.995%)[J]. Precious Metals, 2004, 25(3): 11-14.

 [2] 刘文,谭文进. 高纯金制备工艺的研究[J]. 贵金属, 2007, 28(S1): 44-46.
 LIU W, TAN W J. Study on the hydrometallurgy processes

of high purity gold[J]. Precious Metals, 2007, 28(S1): 44-46.

- [3] 谢敏雄,李政耀,李霞,等. 非标金粉的返溶及精炼流程研究与选择[J]. 有色金属工程, 2011(4): 29-32.
 XIE M X, LI Z Y, LI X, et al. The research and selection of melting and refining processes for non-standard gold powder production[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2011(4): 29-32.
- [4] 霍松龄.黄金精炼工艺综述[J].黄金, 2014, 35(8): 65-68.
 HUO S L. Overview on gold-refining technology[J]. Gold, 2014, 35(8): 65-68.
- [5] 秦晓鹏, 胡春融, 董德喜等. 浅谈我国黄金精炼技术与 工艺[J]. 黄金, 2003, 24(8): 34-37.
 QIN X P, HU C R, DONG D X, et al. Technique and technology about gold refining in China[J]. Gold, 2003, 24(8): 34-37.
- [6] 王洪忠, 刘心中, 李中字. 氰化金泥控电氯化精炼工艺的研究[J]. 黄金, 2006, 27(10): 33-35
 WANG H Z, LI X Z, LI Z Y. Study on the refining of cyanidation gold slime by chloridizing of controlled electrow inning[J]. Gold, 2006, 27(10): 33-35.
- [7] 孙戬. 金银冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 542-610.
 SUN J. Gold and silver metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 542-610.
- [8] 徐天允,徐正春.金的氰化与冶炼[M]. 沈阳:沈阳黄金学院, 1993: 348-351.
 XU T Y, XU Z C. Cyanidation and smelting of gold[M].
 Shengyang: Shenyang Gold College, 1993: 348-351.
- [9] 杨天足,刘朝辉,宾万达,等. 从氯化液中用草酸还原 金时杂质元素的行为分析[J]. 黄金, 1999, 20(3): 31-34. YANG T Z, LIU C H, BIN W D, et al. The behavior of impurities during gold reduction with oxalic acid from chlorination solution[J]. Gold, 1999, 20(3): 31-34.
- [10] 王宪忠,张绍辉,郭晓亮,等.亚硫酸钠浸出-甲醛还原 回收氯化渣中的银[J]. 贵金属,2020,41(1):26-31.
 WANG X Z, ZHANG S H, GUO X L, et al. Recovery of silver from chloride residue by sodium sulfite leaching -

formaldehyde reduction process[J]. Precious Metals, 2020, 41(1): 26-31.

- [11] 庄宇凯, 纪鹏. 二次氯化-二次还原法精炼高纯金工艺 研究[J]. 黄金, 2014, 35(2): 57-60.
 ZHUANG Y K, JI P. Process study on high purity gold refinement by two-stage chlorination-two-stage reduction process[J]. Gold, 2014, 35(2): 57-60.
- [12] 曾志彦,成泉辉. 粗金湿法精炼工艺研究[J]. 低碳世界, 2015(26): 143-144.
 ZENG Z Y, CHENG Q H. Study on wet refining process of coarse gold[J]. Low Carbon World, 2015(26): 143-144.
- [13] 郑雅杰,陈昆昆,孙召明. SO2 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 Y J, CHEN K K, SUN Z M. Recycling Se and Te and capturing Pt and Pd from solution after precipitating gold by SO2 reduction[J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2011, 21(9): 2258-2264.
- [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 Z M, ZHENG Y J. Reaction kinetics of Te(IV) using halogen ions as catalyst in Te (IV)-H₂SO₄-H₂O system[J]. The Chinese Journal of Nonterrous Metals, 2010, 20(12): 2438-2444.
- [15] 马亚赟,郑雅杰,丁光月,等.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 Y Y, ZHENG Y J, DING G Y, et al. Precipitated gold solution reduced by SO₂ under halogenion composite catalyst and its thermodynamic characteristics[J]. The Chinese Journal of Nonterrous Metals, 2016, 26(4): 901-907.

[16] 张福元,郑雅杰,孙召明等.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 F Y, ZHENG Y J, SUN Z M, et al. Recovery of rare and precious metals from precipitated gold solution by Na₂SO₃ reduction[J]. The Chinese Journal of Nonterrous Metals, 2015, 25(8): 2293-2299.

[17] 余建民. 贵金属分离与精炼工艺学[M]. 北京: 化学工 业出版社, 2006: 85-148.

YU J M. Separation and refining technology of precious metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 85-148.

JIANG Z J. Purification of HAuCl₄ solution: Removal of silver and lead[J]. Hydrometallurgy of China, 2009, 28(2): 105-108.

- [19] 刘云霞. PbCl2在不同盐酸浓度、Sb³⁺浓度和温度条件下 溶解度的研究[J]. 稀有金属, 2000, 24(4): 270-272. LIU Y X. Study on PbCl₂ solubility under different conditions of HCl concentration, Sb3+ concentration and temperature[J]. Chinese Joural of Rare Metals, 2000, 24(4): 270-272.
- [20] 邵学俊, 董平安, 魏益海. 无机化学[M]. 武汉: 武汉大 学出版社, 2003: 490-501. SHAO X J, DONG P A, WEI Y H. Inorganic chemistry [M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2006: 490-501.

- [21] 魏莉, 汪丹, 郭平. 黄金精炼提纯工艺研究与生产实践 [J]. 黄金, 2000, 21(3): 37-39. WEI L, WANG D, GUO P. Study and operation practice of the technology of gold refining[J]. Gold, 2000, 21(3): 37-39.
- [22] 全国有色金属标准化技术委员会. 金锭: GB/T 4134-2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. SAC/TC 243. Gold ingots: GB/T 4134-2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.
- [23] 任文生, 彭国敏, 郭引刚, 等. 一种国标金锭连续浇铸 装置及其浇铸使用方法: CN201510255415.8[P]. 2017-09-08. REN W S, PENG G M, GUO Y G, et al. A device of casting national gold ingot and casting method: CN2015

【上接第 48 页】

- [10] WANG X, LI S, YU H, et al. Ag₂O as a new visible-light photocatalyst: Self-stability and high photocatalytic activity[J]. Chemistry – A European Journal, 2011, 17(28): 7777-7780.
- [11] LYU L, WANG W, HUANG M H. Synthesis of Ag₂O nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to hexapod structures and their surface properties[J]. Chemistry - A European Journal, 2010, 16(47): 14167-14174.
- [12] 武慧芳. 氧化银、银、氧化亚铜微纳米颗粒的形貌和尺 寸控制[D]. 厦门: 厦门大学, 2007. WU H F. Morphology and size control of silver oxide, silver and cuprous oxide micro-/nano-particles[D].

【上接第53页】 [15] 俞成蛟, 代颖军, 刘爱琴. 超细气流粉碎设备的现状及

- 发展趋势[J], 科技创新, 2017(6): 110-111. YU C J, DAI Y J, LIU A Q. Present situation and development trend of ultrafine airflow pulverizer[J]. Technology Innovation, 2017(6): 110-111.
- [16] 熊庆丰, 张牧, 高宇, 等. 高振实密度微米级球形银粉 的制备[J]. 材料与冶金学报, 2013, 12(1): 54-57. XIONG Q F, ZHANG M, GAO Y, et al. Synthesis of micrometer sized silver spheres with high tap density[J].

992-995.

[13] 刘洪涛, 夏熙. 电极用纳米 Ag2O 的电化学性能研究 I.

Xiamen: Xiamen University, 2007.

10255415.8[P]. 2017-09-08.

LIU H T, XIA X. Study on electrochemical properties of nanophase Ag₂O I. Preparation and characterization of Ag2O nanoparticle[J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(8):992-995.

纳米 Ag2O 的制备及表征[J]. 化学学报, 2000, 58(8):

[14] 张辉, 朱立群. 用于锌银蓄电池氧化银电极的研究进 展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(6): 1124 - 1128. ZHANG H, ZHU L Q. Development of silver oxide electrode in silver-zince storage bateeries[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(6): 1124 -1128.

Journal of Materials and Metallurgy, 2013, 12(1): 54-57.

[17] 杨隽, 刘萍, 廖亚军. 太阳能电池正面银桨用高振亥密 度球形银粉的制备[J]. 东方电气评论, 2020, 34(4): 14-17.

YANG J, LIU P, LIAO Y J. Synthesis of high tap density spherical silver powders used for silver paste on the front side of solar cell[J]. Dongfang Electric Review, 2020, 34(4): 14-17.