

碲化铜法回收碲的物理化学原理

刘兴芝, 宋玉林, 武荣成, 熊 英, 朗 红, 臧树良

(辽宁大学稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036)

摘 要: 从铜电解阳极泥中回收碲, 可在 H_2SO_4 溶液中用铜置换, 将碲还原成 Cu_2Te , 再氧化酸浸或氧化碱浸 Cu_2Te , 最终可获得碲。文中阐述了碲化铜的形成、制备、特点及回收碲的物理化学原理。

关键词: 碲化铜; 回收; 碲; 原理

碲在元素周期表中是 52 号, 它常以 Te^{2-} 、 Te 、 Te^{4+} 、 Te^{6+} 的化合物状态存在。铜电解精炼阳极泥是提取碲的重要原料。在阳极泥中, 碲通常与铜、银和金呈化合物形式存在, 如 Cu_2Te 、 $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$ 等。本文浅谈碲化铜(Cu_2Te)法回收碲的物理化学原理。

1 碲化铜的形成和制备

30 年前, 曾有人用 SO_2 从含铜和碲的 H_2SO_4 溶液中还原碲的方法获得了碲化铜。俄罗斯 Норильский 联合企业^[1]加工铜电解阳极泥, 用镍粉从含铜的 H_2SO_4 溶液中转换碲, 得到了中间产品——含碲的转换沉淀物。经 X 射线物相分析指出, 含碲的转换沉淀物中的主要物相是 Cu_{2-x}Te (x 为 0~0.33) 还含有 Ag_2Te 等。

用铜置换 H_2SO_4 体系中的碲^[2], 没有得到碲。作为分离和回收硫酸浸出液中碲的方法, 铜置换沉淀法是很有价值的, 既能分离, 又能富集。铜的电位是 +0.34 V, 而碲的电位是 +0.53 V, 仅相差 0.19 V, 从物理化学角度来看, 氧化还原推动力不大。但是在硫酸体系中, 铜能把碲还原成 Cu_2Te 化合物。说明 Te 和 Cu 有特殊的亲和力。就是说除了电位的推动力之外, 还有更强的相互化合能力。

A. Г. Рыжов 等人^[1]用 Te 粉 ($w = 99.9997\%$) 和 Cu 粉 ($w = 99.9\%$), 遵照化学计量配比取样, 仔细地混合均匀, 并在惰性气体的保护下, 于 1000~1100℃ 熔化, 制备了碲化铜。所制得的碲化铜, 根据相组成分析, 证明与 Cu_{2-x}Te 化合物相符合。

日本田中秀明^[3,4]等人, 在从铜电解阳极泥的浸出液中回收碲方面做了一系列工作, 并取得了十分有价值的结果。根据碲化铜的分析值和计算碲与铜的平衡量得知, 每摩尔碲必须配有 5 mol 的铜。据此, 可能进行如下的化学反应



试验所用的阳极泥浸出液成分列于表 1.

表 1 阳极泥浸出液成分
Table 1 Composition of leaching solution of anode mud

元素	Cu	Te	Ni	As	Sb	Bi	FA(液离酸)
含量/(g·L ⁻¹)	97	10.2	14.6	4.4	0.06	0.04	140

日本三菱金属(株)直岛研究所采用空气氧化硫酸浸出法处理阳极泥,所用的设备是常规简单的设备.于 1981 年 5 月开始现场试验,取得了满意的结果.将制得的碲化铜装罐送往该公司的大阪冶炼厂,精炼成高纯碲.说明碲化铜法是分离和回收碲的好方法,既能使碲与一些金属离子分离,又能将溶液中的 Te 得到相当好的富集.

2 碲化铜的特点

碲化铜是黑色的晶体粉末,常温下在空气中比较稳定.碲化铜不仅是重要的无机材料,还是储存碲和铜资源的极好形式.在 H₂SO₄ 溶液中,用 Cu 置换 Te 生成碲化铜,使碲与许多金属离子分离并得到相当高的富集. Cu 置换 Te, Te 可以是 +4 价或 +6 价,都可生成 Cu₂Te,即不受碲的价态影响.在氧化剂存在下碲化铜可与酸或碱发生化学反应,这也是分离和回收 Cu 和 Te 的依据.总之,碲与铜在较高温度下互相化合而从溶液中回收碲是很有特色的.

3 从碲化铜中回收碲

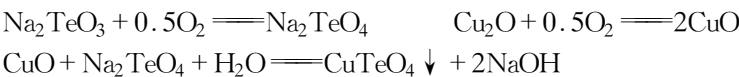
许多作者在综述性文章中,都推荐从铜电解阳极泥中回收碲时,采用铜粒、铜屑或铜片在 H₂SO₄ 介质中,置换碲成 Cu₂Te 的办法^[5~7].为了回收碲,进一步采用湿法工艺流程,氧化碱浸或氧化酸浸碲化铜.因为铜和碲的物理化学性质差别很大,很容易把他们相互分开.

3.1 氧化碱浸碲化铜

有人根据 Темкина-шваримана 的方法,应用离子热容随温度变化的关系,完成了热力学计算,证明在很宽的温度范围内,发生反应的可能性很大.表 2 列出了氧化碲化铜的等压位变化的计算结果.实际上,在碱性溶液中氧化浸出碲化铜是一个复杂的过程,在第一阶段,碲转变到溶液中是以 4 价的形式,其反应为:



当进一步氧化时,就生成难溶的 6 价碲的化合物,反应为:



A. T. Рыжов 等人研究了在碱性溶液中浸出含碲置换沉淀物的过程,并考察了碱性浸出空气氧化碲化铜的动力学,其工业试验与实验室研究结果相一致.由碲化铜在 NaOH 溶液中浸出碲的过程经过 4 h 实际上就结束了,4 h 后开始将碲氧化成难溶的亮绿色的碲酸铜 Cu₃TeO₆.

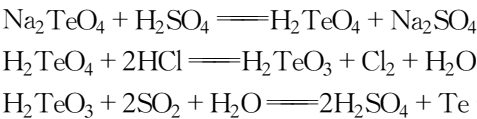
万方数据

表 2 氧化碲化铜的等压位

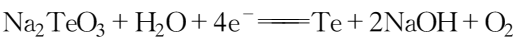
Table 2 Equipotential for oxidizing copper telluride

反 应	298K ΔG	237K ΔG
	(kJ·mol ⁻¹)	(kJ·mol ⁻¹)
Cu ₂ Te + 2NaOH + 1.5O ₂ ══ Na ₂ TeO ₃ + Cu ₂ O + H ₂ O	- 486	- 461
Cu ₂ Te + 2NaOH + 2O ₂ ══ Na ₂ TeO ₃ + 2CuO + H ₂ O	- 515	- 444
Cu ₂ Te + 2NaOH + 2O ₂ ══ Na ₂ TeO ₄ + Cu ₂ O + H ₂ O	- 1102	- 1081
Cu ₂ Te + 2NaOH + 2.5O ₂ ══ Na ₂ TeO ₄ + 2Cu ₂ O + H ₂ O	- 1152	- 1119

6 价碲酸铜 Cu₆TeO₆ 以及 Na₂TeO₄ 都能溶解在稀的无机酸中 ,但不溶于碱.若使不溶性的碲酸钠转变成可溶性的碲酸 ,需要用酸溶解.用盐酸和二氧化硫可将碲酸还原成单质碲.

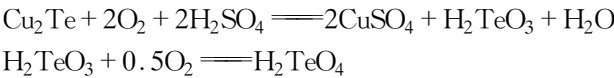


将 TeO₂ 溶解于 NaOH 中 ,得到 Na₂TeO₃ ,将 Na₂TeO₃ 溶液电解 ,就得到了碲 ,所生成的 NaOH 返回并溶解 TeO₂ 后 ,仍可反复使用.



3.2 氧化酸浸碲化铜

碲化铜经硫酸酸性氧化浸出 ,可用下式表示 ,



所制得的 H₂TeO₃ 再与 NaOH 作用生成亚碲酸钠.经电解 Na₂TeO₃ 可得到元素碲.

除了上述碱性氧化浸出和酸性氧化浸出外 ,还有中性氧化浸出 ,酸性氧化络合浸出等浸出方法.

参考文献：

[1] Рыжов А Г , Тер - оганесянц А К , Котухова Г П . Исследование процесса выщелачивания теллуристого цементата в щелочных растворах[J] . Цветные металлы , 1992 (10) :19 - 21.

[2] Shibasaki T. Recovery of Tellurium from Decopperizing Leach Solution of Copper Refinery Slimes by a Fixed Bed Reactor[J] . Hydrometallurgy , 1992 29(1 - 3) :399 - 412.

[3] 夏微君. 国外铜电解阳极泥处理技术[J] . 贵金属 , 1993 ,14(3) :60 - 66.

[4] 田中秀明 ,清水文彦. 从铜电解阳极泥的浸出液中回收碲[J] . 国外稀有金属 , 1986 (2) :18 - 23.

[5] Skinner P E. 电子工业中的碲—提取、提纯和应用[J] . 国外稀有金属 , 1986 (6) :24 - 29.

[6] Hoffmann J E. Recovering Selenium and Tellurium from Copper Refinery Slimes[J] . The Journal of the Minerals Metals Material Society , 1989 , 41(7) :33 - 38.

[7] Coper W C. 铜精炼阳极泥的处理[J] . 湿法冶金 , 1991 (3) :46 - 53.

Physicochemical principle for
recovering tellurium by copper telluride method

LIU Xing-zhi , SONG Yu-lin , WU Rong-cheng , XIONG Ying , LANG Hong , ZANG Shu-liang
(Institute of Rare and Scattering Elements ' Chemistry , Liaoning University , Shenyang 110036 , China)

Abstract : Tellurium is recovered from copper electrolytic anode mud by reducing tellurium to copper telluride(Cu_2Te) with copper in H_2SO_4 solution and then oxidizing acid leaching or oxidizing alkaline leaching Cu_2Te . The formation , preparation and properties of copper telluride and the physicochemical principle for recovering tellurium are described in this paper.

Key words : copper telluride ; recovery ; tellurium ; principle



广州有色金属研究院的稀土材料

广州有色金属研究院对稀土材料研究已有 30 年的历史. 稀土氧化物及稀土金属和含有稀土的产品是该院的传统产品. 所开发的稀土三基荧光粉(绿色照明原料)、荧光级氧化铕、高纯氧化铽和金属铕等产品 , 已形成批量生产.

- 稀土发光材料 : 三基色荧光粉、长余辉高亮度贮光发光材料.
- 高纯稀土氧化物.
- 稀土金属.
- 稀土农用增效剂.
- 稀土贮氢材料.