

文章编号:1673-9981(2009)02-0131-03

从铜阳极泥回收碲的工艺研究

王英, 陈少纯, 顾珩, 叶富兴

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510651)

摘要:以某公司铜阳极泥为原料,采用强碱浸出铜阳极泥中的碲,再通过电解、真空蒸馏进一步提纯,可获得纯度99.999%的金属碲,碲的总回收率超过90%。

关键词:铜阳极泥; 碲; 回收

中图分类号: TF111.3

文献标识码: A

我国稀散资源非常丰富,其中碲的储量处于世界第三位。碲被誉为“现代工业、国防与尖端技术的维生素,创造人间奇迹的桥梁”,是当代高新技术新材料^[1]。近年来,含碲半导体致冷材料受到人们的广泛重视。它不仅代替空气压缩机直接致冷,如应用在冰箱、空调等设备中,可降低噪音对环境的污染,而且在微型化方面具有突出的优势,如在饮水机、CPU、便携式冰箱、医用降温仪等新的领域中也呈现出良好的应用前景。作为制备半导体致冷材料的主要原料,碲直接影响着材料的性能。目前,工业上制取碲的原料,主要有铜阳极泥,以及镍或铅阳极泥等。从铜阳极泥回收碲的方法很多,如氧化焙烧-硫酸浸出、硫酸化焙烧-碱浸法和氧化焙烧-碱浸法等。赖建林等人^[2]采用酸浸工艺从铜阳极泥回收碲。李运刚^[3]首先进行低温氧化焙烧铜阳极泥,然后采用湿法工艺浸出碲。本文介绍的工艺是采用强碱浸出铜阳极泥中的碲,净化除杂后电解得到99.99%的碲,再经真空蒸馏可获得99.999%高纯碲。

1 铜阳极泥的组成

铜阳极泥主要成分及物相分析见表1、表2。由表2可知,碲存在的形态主要为碲氧化物和亚碲酸盐,还有少量的碲化物。金、银、铜以碲化物状态存在,砷、锑、铅及铋等以氧化物或砷酸盐形态存在。

表1 铜阳极泥主要化学成分

原料	Te	Se	Cu	Pb	As	Au ¹⁾	Ag ¹⁾
含量 w/%	16.22	22.26	13.44	9.50	3.2	51	420

注:1)Au和Ag的含量单位为g·t⁻¹

表2 铜阳极泥中不同形态碲硒的含量

Table 2 Contents of tellurium and selenium with different states in anode slime

形态	TeO ₂ 及亚碲酸盐	SeO ₂ 及亚硒酸盐	碲化物 及碲	硒化物 及硒
含量 w/%	16.02	18.57	0.2	3.69

2 碲碲分离

2.1 浸出体系的选择

在不同温度下,阳极泥在空气中直接焙烧5h后碲的挥发情况如图1所示。由图1可知,当焙烧温度低于500℃时,随着温度升高,碲的挥发率增加,同时碲的挥发率也有所增加。在试验温度范围内,碲的挥发率超过8%。直接焙烧阳极泥可以使碲在浸出前达到一定分离,有助于后续工艺中碲碲的分离,但是碲的挥发率过高。

用氢氧化钠、碳酸钠和硝酸作浸出剂直接浸出

收稿日期:2007-10-24

作者简介:王英(1971-),女,山西太原人,高级工程师,硕士。

阳极泥进行试验. 结果表明, 用碳酸钠和硝酸的浸出效果不理想, 浸出渣量大, 几乎达到 50% 左右, 并且有大量的碲未能进入溶液, 浸出率低. 而用氢氧化钠的浸出效果较为理想, 因此选氢氧化钠为浸出剂.

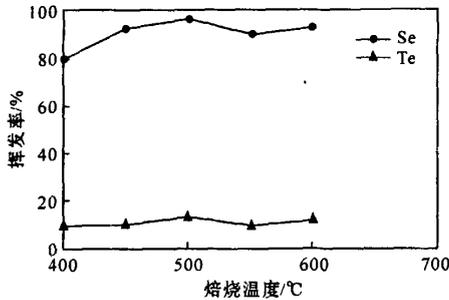


图 1 不同焙烧温度下硒碲的挥发率

Fig. 1 The volatility of tellurium and selenium under different calcination temperatures

2.2 浸出剂浓度、浸出温度对 Te, Se, Pb 浸出率的影响

以氢氧化钠为浸出剂, 在 80 °C 浸出温度下, 其浓度对 Te, Se, Pb 浸出率的影响如图 2 所示. 由图 2 可知, 随着氢氧化钠浓度的增加, Te, Se, Pb 浸出率不断增加. 当氢氧化钠的质量浓度超过 200 g/L 时, Te 和 Se 的浸出率增加不明显, 而 Pb 的浸出率大大增加. 考虑到后续工艺中要去掉杂质 Pb, 选择氢氧化钠的质量浓度为 200 g/L. 在此浓度下, 随着浸出温度的升高, Te, Se, Pb 的浸出率逐渐增加, 但是增加的幅度比较小, 如图 3 中的曲线较为平缓. 采用 200 g/L 氢氧化钠溶液, 在 80 °C 浸出阳极泥, Te, Se, Pb 的浸出率分别高于 94%, 86%, 16%.

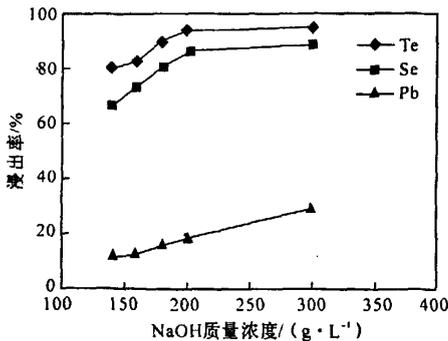


图 2 NaOH 浓度对阳极泥中 Te, Se, Pb 浸出率的影响

Fig. 2 The leaching rates of Te, Se, Pb in copper anode slime at different concentrations of NaOH

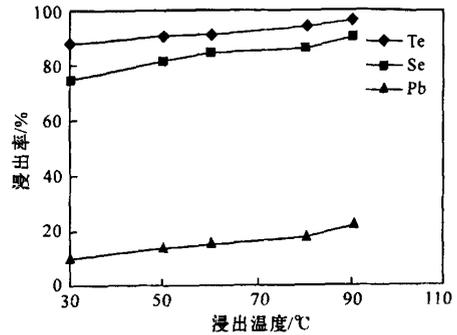


图 3 浸出温度对阳极泥中 Te, Se, Pb 浸出率的影响

Fig. 3 The leaching rates of Te, Se, Pb in copper anode slime at different leaching temperatures

2.3 中和沉碲

在浸出液中加入硫酸, 通过调整溶液的 pH 使碲碲分离. 此过程中溶液的 pH 控制比较严格. 若溶液的 pH 较低, 生成的二氧化碲将会进一步转化为碲酸而进入溶液, 碲碲分离不彻底; 若溶液的 pH 较高, 二氧化碲沉淀不完全. 通过一系列试验表明, 溶液的 pH 控制在 4.5~5.0 较佳, 此时溶液中的碲含量低于 0.5 g/L, 可初步达到碲碲分离的目的.

中和过程中温度对碲碲分离也有一定的影响. 温度较低时, 碲会生成大量的胶态沉淀, 沉淀表面容易吸附杂质, 且固液较难分离, 会造成碲部分损失. 试验表明, 中和温度为 90 °C 较为适宜. 此外, 中和过程中要不断搅拌, 因局部酸度过高时, 沉淀出的二氧化碲会溶解并重新进入溶液.

2.4 粗碲除杂

经硫酸中和浸出液, 使碲碲分离后, 碲以二氧化碲(粗碲)的形式存在. 粗碲中的硒和重金属杂质的含量尚未达到要求, 需要进一步除杂. 在粗碲中加入稀硫酸并调整 pH=1, 然后加入微量还原剂, 最后在 60~70 °C 下搅拌 2 h, 过滤, 可以达到除硒的目的^[4]. 粗碲中重金属杂质的去除一般是将粗碲溶于碱液形成碲酸钠溶液, 用硫化钠溶液除杂后, 再沉碲^[5]. 我们先后考察了用硫化钠、EDTA 和磷酸钠除铅、铜的效果, 结果表明, 除杂效果较好的是硫化钠. 但粗碲中的铅含量仍然达不到电解要求. 另外, 为了除杂完全, 硫化钠要适当过量. 但这样溶液中过多的 S²⁻, 不但会降低电解过程中碲的直收率, 而且除杂后的硫化渣还会含有质量分数 9.51% 的 Te. 将一种除铅剂^[7]与硫化钠相结合进行除铅, 可得到满意的结果(表 3). 在生产中一般要求浸出液 ρ(Pb) < 0.01 g/L, 电解液 ρ(Pb) < 0.003 g/L.

表3 碲酸钠溶液中杂质含量
Table 3 The impurity contents in sodium tellurate solution

除杂方式	$\rho(\text{Pb})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Cu})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
未除杂	0.15	1.78
用 Na_2S 除杂 ^[5]	0.034	0.0058
用除铅剂 + Na_2S 除杂 ^[6]	0.0024	0.0059

3 电解精炼

与化学法直接从碲酸钠溶液中还原生产碲粉相比,电解精炼法具有以下优点:碲的品位和回收率高、操作环境干净、劳动强度低。电解制取的金属碲的纯度与电解溶液成分、电流密度和电解温度有密切的关系。通过研究各因素对碲的影响,确定了最佳的电解条件。电解液的成分(g/L): Te 200~230, NaOH 100, $\rho(\text{Se}) < 0.3$, $\rho(\text{Pb}) < 0.003$; 电解液温度为 20~30 °C; 电流密度为 50 A/m²[7]。用电解精炼法制得的碲的纯度为 99.99%。

4 真空蒸馏

为了满足市场要求,采用真空蒸馏方法对碲进一步提纯。在蒸馏温度 500~700 °C、冷凝温度 300~400 °C、真空度 4~100 Pa 的条件下,可以使碲的纯度超过 99.999%^[8]。碲的总回收率高于 90%。我们所采用的立式蒸馏炉与一般的真空蒸馏碲的设备不同,这种炉型具有炉体简单、便于设计和安装;生产操作中出入料方便;生产能力大及效率高等优点。通过试验,确定了炉体内盛放碲的容器、冷凝器与容器连接处的简易装置等。

5 结论

以 NaOH 为浸出剂,在 $\rho(\text{NaOH}) = 200 \text{ g/L}$ 、浸出

温度 80 °C 的条件下,碲的浸出率高于 94%。以除铅剂和 Na_2S 混合除铅,可使浸出液中 $\rho(\text{Pb}) < 0.01 \text{ g/L}$, 电解液 $\rho(\text{Pb}) < 0.003 \text{ g/L}$, 达到电解精炼要求。经真空蒸馏可得到 99.999% 高纯碲。碲的总回收率高于 90%。

参考文献:

- [1] 谢明辉,王兴明,陈厚兴,等. 碲的资源、用途与提取分离技术研究现状[J]. 四川金属, 2005(1): 5-8.
- [2] 赖建林,兰爱明,俞信康,等. 从碲电积阳极泥中回收碲[J]. 稀有金属, 2000, 24(3): 234-237.
- [3] 李运刚. 湿法处理铜阳极泥工艺研究(1)-铜、硒、碲的浸出[J]. 湿法冶金, 2000, 19(3): 41-45.
- [4] 顾珩,陈少纯,王英,等. 阳极泥综合利用提取高纯碲的工艺研究[J]. 辽宁大学学报, 1999, 26(增刊): 78-81.
- [5] 肖金娥. 从铜铅阳极泥中回收碲的质量控制[J]. 湖南冶金, 2001(5): 17-19.
- [6] 顾珩,陈少纯,王英,等. 碲酸钠溶液净化除铅新工艺: 中国, 99116021. 5[P]. 2004-06-30.
- [7] 王英,陈少纯,顾珩. 影响电解碲产品因素的研究[J]. 辽宁大学学报, 1999, 26(增刊): 82-86.
- [8] 王英,陈少纯,顾珩,等. 高纯碲的制备方法[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12(增刊): 51-54.

A Study on recovering tellurium from copper anode slime

WANG Ying, CHEN Shao-chun, GU Heng, YE Fu-xing

(Rare Metal Research Department, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Some copper anode slime was used as raw material in this paper, from which tellurium was recovered by leaching in a strong alkaline solution first, then purified by electrolysis and vacuum distillation, thus the metal tellurium with a purity of 99.999% was obtained. The total rate of recovery could reach up to more than 90%.

Key words: copper anode slime; tellurium; recovering