

文章编号:1673-9981(2009)03-0204-03

从碲渣中回收碲的工艺研究

方 锦, 王少龙, 付世继

(云南驰宏锌锗股份有限公司, 云南 曲靖 655000)

摘 要:铅电解精炼产生的阳极泥经分银炉精炼后产生的碲渣中,碲含量较高.目前这部分碲渣作为返料返回还原炉熔炼,不仅影响金银的回收率,而且使碲无法回收.采用球磨浸出一净化一中和沉碲一煅烧一碱液浸出一电解的工艺回收碲,金属碲的回收率可达到80%,并且此流程简单,环境污染小.

关键词:碲渣;回收;工艺;碲

中图分类号:TF111.3

文献标识码:A

碲属于稀有元素,被誉为“现代工业、国防与尖端技术的维生素”,“是当代高技术新材料的支撑材料”.碲的用途十分广泛,工业纯的碲(99%)广泛用作合金添加剂,以改良钢和钢的机械加工性能.化合物半导体碲化铋可同碲化铋一起用于温差电器件,碲化铋在温差致冷中是重要的材料.碲及其化合物的其他电子应用是红外探测器和发射器、太阳能电池及静电印刷术等.碲还可用作碲化镓器件的电子施主掺杂剂.

碲主要和黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等矿物共生^[1],一般从电解精炼铜和铅的阳极泥中或处理金、银矿时回收.云南某公司是以铅锌冶炼为主体的大型有色冶炼企业,碲作为综合回收产品,资源比较丰富,阳极泥中碲含量达到10 t左右.当阳极泥经过还原氧化处理回收金银时产生的碲渣(又称五三渣)含碲量高达15%.到目前为止,这部分碲渣作为返料返回还原炉熔炼,不仅对金银的回收造成影响,而且金属碲在系统中不断循环,会分散在烟尘和渣中被浪费掉.因此,从碲渣中回收碲具有十分重要的意义.

1 拟定工艺流程

铅电解精炼产生的阳极泥经还原熔炼生成废

铅,经分银炉精炼后产出碲渣,碲渣的成分列于表1.

表1 碲渣的成分

Table 1 The composition of the tellurium slag w/%

Te	Se	Cu	Pb	Ag
14.75	0.49	12.68	0.65	4.2

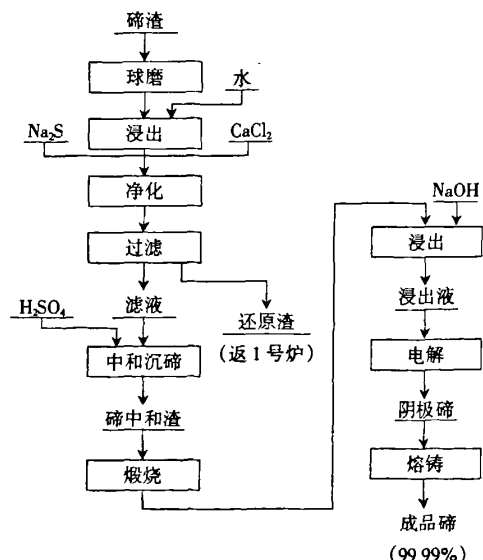


图1 从碲渣中回收碲的拟定工艺流程

Fig. 1 The process of Te recovery from the tellurium slag

收稿日期:2009-03-16

作者简介:方锦(1979-),男,安徽人,工程师,硕士.

从表 1 可以看出,碲渣中碲的含量较高,具有很高的回收价值.金属硒的含量较低,可暂不考虑硒的回收.碲渣中的碲主要以亚碲酸盐的形式存在,这部分碲溶于水,用水浸出后加入 Na_2S ,可使重金属铅等杂质被硫化而除去,然后加入少量的 CaCl_2 可以脱除一部分硅.净化后的浸出液经中和沉碲可获得粗碲,粗碲通过煅烧、浸出、电解提纯工序可加工成碲产品.碲渣中银的含量较高,有时达 5%~6%,可通过水浸、净化后的碲渣返回还原炉熔炼回收银.图 1 为从碲渣中回收碲的工艺流程.

2 回收碲的工艺

2.1 碲渣的球磨浸出

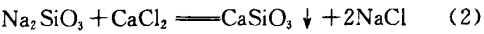
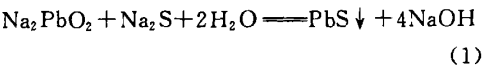
通过湿法球磨将碲渣磨至 0.04 mm 以下^[2],磨后产物在一定温度,用水浸出 4 h.碲被浸出的同时,铅和硒分别以 Na_2PbO_2 和 Na_2SeO_3 的形式也进入

溶液,铜、铋、铁、银等氧化物则留在渣中.为了选择最佳浸出工艺条件,进行了液固比和温度的条件试验,试验结果列于表 2.

由表 2 可知,升高浸出温度或提高液固比,均可提高碲的浸出率,碲的浸出率可达到 80% 以上,浸出效果较明显.

2.2 硫化、脱硅净化

在用水浸出碲渣的后期加入适量硫化钠,使重金属铅等杂质以硫化物的形式除去.在加入 Na_2S 溶液的同时,加入 CaCl_2 溶液脱硅.其主要化学反应如下:



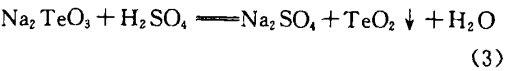
2.3 中和沉碲

利用亚碲酸钠在微酸性或中性水溶液中易水解沉淀,且生成的氧化物稳定的特性,及二氧化碲与二

表 2 碲渣浸出的试验结果
Table 2 Test result of the leaching of tellurium slag

试验条件		分析结果/(g·L ⁻¹)				浸出率/%
液固比(v:m)	温度/℃	Te	Pb	Fe	Cu	
3:1	90	18.34	0.005	0.39	0.43	86.50
	80	16.89	0.007	0.25	0.34	79.79
	70	11.63	0.006	0.29	0.23	68.78
4:1	90	19.76	0.004	0.56	0.76	86.55
	80	16.23	0.005	0.36	0.54	79.85
	70	12.72	0.007	0.29	0.43	69.36

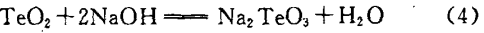
氧化硒在水中溶解度的差别较大,向净化后的浸出液中加入 H_2SO_4 溶液,可达到分离杂质硒的目的.中和沉碲的温度不能低于 90 ℃,终点 pH 值 5.8~6.6.其化学反应如下:



2.4 煅烧、浸出

在一定温度下煅烧中和沉碲渣,使渣中易挥发的硒和汞等杂质进一步除去,达到提纯二氧化碲的目的.煅烧条件为:温度 400~450 ℃,保温时间 3 h.煅烧后,渣中含硒质量分数低于 0.005%,含碲质量

分数高于 75%.
用 80~120 g/L NaOH 溶液浸出二氧化碲煅烧渣,浸出温度 95 ℃,浸出时间 4 h,液固比(v:m) 1:3.浸出后静置时间大于 48 h,浸出液成分见表 3,其化学反应如式(4).



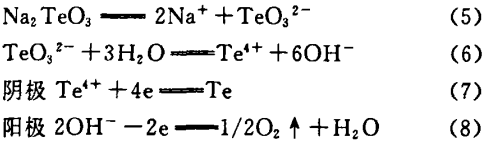
2.5 电解

以浸出液为电解液,氢氧化钠溶液为介质电解碲.电解过程中要求电解液含 Te 180~220 g/L,NaOH 80~120 g/L.在直流电的作用下,碲酸钠碱性溶液的槽电压控制在 2 V 左右,以使电位比碲正

表 3 浸出液的成分
Table 3 The composition of the leaching solution

成分	Te	OH ⁻	Se	Cu	Pb	Hg
含量/(g·L ⁻¹)	>150	80~100	<0.01	<0.0001	<0.01	<0.02

的金属沉积于阳极泥中,电位比碲负的金属残留在电解液中,而碲在阴极析出.其电化学反应为:



2.6 烘干、铸型

在 100~150 ℃将电解碲片烘干后,放入石墨坩锅中熔化,最后在 500 ℃将金属碲熔体铸成表面光洁致密的金属锭.通过冶金计算,金属碲的回收率达到 80%. 金属碲锭的成分列于表 4,其成分达到了 YS/T222-1996 规定的 Te-1 质量标准的要求.

表 4 金属碲锭的成分
Table 4 The components of the tellurium ingot w/%

Te	Cu	Pb	Al	Bi	Fe	Na
≥99.99	<0.001	<0.002	<0.0009	<0.0009	<0.0009	<0.003
Si	S	Se	As	Mg	杂质总和	
<0.001	<0.001	<0.002	<0.0005	<0.0009	0.001	

3 结 论

采用本文拟定的工艺流程从碲渣中回收碲,金属碲锭的成分符合 YS/T222-1996 规定的 Te-1 质量标准,并且流程简单,操作方便,劳动强度低,环境污染小,金属碲的回收率达到 80%. 本流程为下一

步从碲渣中回收碲具有较好的指导作用.

参考文献:

[1] 聂宝生. 从除碲渣中回收碲的工艺改进[J]. 稀有金属与硬质合金,1997(6):15-17.

[2] 何从行. 碲渣综合回收工艺研究[J]. 株冶科技,2001(1):41-45.

Study on process of recovering tellurium from the tellurium slag

FANG Jin, WANG Shao-long, FU Shi-ji
(Yunnan Chihong Zinc & Germanium Co. Ltd., Qujing 655000, China)

Abstract: The tellurium slag is produced when anode slime of the lead electrolyzed is refined in the silver-making stove. At present, this part of the tellurium slag returns back to reduction furnace for smelting again. This technique not only affected the recovery rate of gold and silver, but also made recycling tellurium difficult. Using the method of ball mill leaching, purification, and neutralization of heavy tellurium, calcination, alkali leaching, electrolytic to recover Te from the tellurium slag, the recovery rate of tellurium metal can be up to 80%. This process has the advantage of simple equipment, and the less environmental pollution.

Key words: tellurium slag; recover; technology; tellurium