

含碲物料碱浸提取碲的试验探索

房孟钊^{1,2}

(1. 大冶有色金属有限责任公司, 湖北 黄石 435002;

2. 有色金属冶金与循环利用湖北省重点实验室, 湖北 黄石 435002)

[摘 要] 为探索铜阳极泥流程短、操作简便、损耗低、回收率高的碲回收工艺, 本文对其处理过程中的四种含碲物料进行了直接或间接的碱浸试验, 并对最终较优碱浸工艺的产物进行了除杂试验, 得到如下结论: 对蒸硒渣进行直接或间接碱浸试验, 碲的浸出率为 1.26%, 蒸硒渣中正四价碲含量很低; 对沉金后液中和渣进行碱浸试验, 碲的浸出率为 1.2%, 沉金后液中的碲主要是正六价碲; 对铂钯精矿直接或间接碱浸试验, 碲的浸出率不超 20%, 铂钯精矿中有少部分的正四价碲, 主要是单质碲、正六价碲; 对一次还原后液中和渣进行直接碱浸试验, 碲的浸出率达到 98.69%, 中和渣中碲的形态主要是正四价碲; 采用 Na_2S 对碱浸液中的重金属除杂, 效果较好。

[关键词] 含碲物料; 提取碲; 碲浸出率; 四价碲; 六价碲; 中和渣; 直接碱浸; 间接碱浸

[中图分类号] TF811; TF803.2 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)05-0073-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.05.015

目前, 大冶有色金属有限责任公司冶炼厂稀贵车间从铜电解阳极泥中提取碲的回收率低于 50%, 主要生产碲的纯度为 99.99%^[1-6]。在铜阳极泥中提取金、银的全湿法流程中, 可将阳极泥中大约 65% 的碲富集到铂钯精矿中^[7-11], 因此, 铂钯精矿是现在生产中提取碲的唯一物料。铂钯精矿提取碲的主要工艺路线为: 酸浸铂钯精矿→一次还原→粗碲粉酸洗→氧化酸浸→二氧化碲水洗→造液→净化→电积→煮洗→浇铸。该工艺路线较复杂, 有待进一步探索。

为了减少阳极泥中碲的分散与损失, 必须从含碲物料的源头抓起, 因此, 回收铜阳极泥中金银的全湿法流程中产生的中间含碲物料主要分为四种: ①铜阳极泥先焙烧蒸硒得到蒸硒渣, 碲在蒸硒渣中第一次富集; ②经过蒸硒渣水浸分铜→分铜渣分金→分金液沉金等工序后, 得到沉金后液, 碲在沉金后液中第二次富集; ③沉金后液先水解后采用锌粉置换,

得到铂钯精矿, 碲在铂钯精矿中第三次富集; ④经过铂钯精矿→酸浸→酸浸液一次还原→中和还原等工序后, 得到中和渣, 一部分碲在中和渣中第四次富集。本文通过试验探索以上四种含碲物料是否可以直接或间接碱浸, 净化后得到纯度高、杂质低的含碲溶液, 试验结果对于缩短碲生产流程、简化工艺、减少碲损耗、提高碲回收率具有重要意义。

1 试验

1.1 试验准备

取一定量的蒸硒渣、铂钯精矿、工业级纯碱、工业级硝酸钾、工业级次氯酸钠, 放入烘箱中, 恒温 105 ℃, 备用; 取一定量的工业级片碱、工业级盐酸、工业级双氧水、分析纯硫化钠, 在常温条件下密封储存, 备用。

1.2 试验方法

碲在物料中的价态主要是碲单质、四价碲与六价碲, 通过对蒸硒渣、沉金后液中和渣、铂钯精矿、铂钯精矿中和渣的直接碱浸或间接碱浸试验, 可以有效判断各种物料中碲的主要存在价态; 再对碱浸液除杂, 可得到杂质低的含碲溶液。

1.3 试验原理

含碲物料碱浸与除杂试验过程中发生的主要化

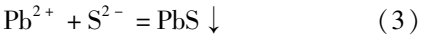
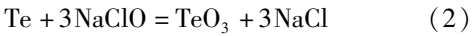
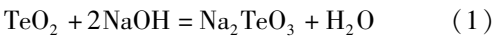
[收稿日期] 2021-03-16 [修订日期] 2021-05-04

[录用日期] 2021-05-06 [出版日期] 2021-10-28

[作者简介] 房孟钊 (1988—), 男, 汉族, 河南荥阳人, 硕士, 冶金工程师, 主要从事有色金属冶金及稀贵金属湿法冶金技术开发与应用方面的研究工作。

[引用格式] 房孟钊. 含碲物料碱浸提取碲的试验探索[J]. 中国有色冶金, 2021, 50(5): 73-75.

学反应见式(1)~(3)。



2 结果与讨论

2.1 蒸硒渣碱浸试验

2.1.1 直接碱浸

取 100 g 蒸硒渣,加入 500 mL 自来水,即液固比 5:1;混合均匀后缓慢加入 NaOH,NaOH 浓度达到 180 g/L 时停止加入;升温至 80 ℃,恒温反应 4 h。取碱浸液分析碲含量,结果见表 1。

表 1 数据表明,蒸硒渣中的碲浸出率只有 1.26%,直接碱浸效果很差,说明蒸硒渣中正四价碲的含量很低。

表 1 蒸硒渣直接碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
蒸硒渣含碲/%	2.17
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	47.91
浸出渣含碲/%	3.15
浸出率/%	1.26

2.1.2 高温氧化焙烧后碱浸

1) 氧化焙烧试验。取 500 g 蒸硒渣,加入 5 000 mL 自来水,即液固比 10:1;混合均匀后缓慢加入纯碱与硝酸钾,当 Na₂CO₃的添加量达到蒸硒渣质量的 50%、氧化剂 KNO₃添加量达到蒸硒渣质量的 10% 时,停止加入;进行浆化、烘干,而后在 800 ℃ 条件下焙烧 8 h。

2) 碱浸试验。取 100 g 焙烧渣,加入 1 000 mL 自来水,即液固比 10:1;混合均匀后缓慢加入片碱,NaOH 浓度达到 50 g/L 时停止加入;恒温 80 ℃,浸出反应 4 h。取焙烧渣、碱浸液、浸出渣分析碲含量,结果见表 2。

表 2 蒸硒渣高温氧化焙烧后碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
焙烧渣含碲/%	16.67
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	微量
浸出渣含碲/%	20.62
浸出率/%	0

表 2 数据表明,碲全部富集到焙烧渣中,没有被

浸出,说明蒸硒渣经过预处理以后,碲主要以六价碲的形态存在于焙烧渣中,致使无法被浸出。

2.2 沉金后液中和碱浸试验

采用沉金后液直接进行中和反应,产生中和渣,然后对中和渣进行碱浸,通过分析碲的浸出率来推断沉金后液中碲的主要形态。

1) 中和试验。取 2 L 沉金后液,升温至 85 ℃,缓慢加入 HCl,至终点 pH=6,恒温搅拌反应 2 h,得到中和渣 44 g。

2) 碱浸试验。取中和渣 38 g,按照液固比 5:1 加入自来水;混合均匀后缓慢加入 NaOH,NaOH 浓度达到 80 g/L 时停止加入;80 ℃ 条件下恒温浸出 4 h。取中和后液、中和渣、碱浸液分析碲含量,结果见表 3。

表 3 数据表明,对沉金后液直接进行中和,碲的水解并不彻底,中和后液中碲含量达到了 1 701 mg/L;对中和渣的碱浸试验,浸出率仅有 1.2%,说明中和渣中大部分的碲以正六价碲的价态存在。

表 3 沉金后液中和碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
沉金后液含碲/mg·L ⁻¹	6 401.8
中和后液含碲/mg·L ⁻¹	1 701
中和渣含碲/%	15.41
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	394.2
碱浸出率/%	1.2

2.3 铂钯精矿碱浸试验

2.3.1 直接碱浸

取 100 g 铂钯精矿,加入 500 mL 自来水,即液固比 5:1;混合均匀后缓慢加入 NaOH,NaOH 浓度达到 200 g/L 时停止加入;升温至 80 ℃,恒温反应 4 h。取碱浸液分析碲含量,结果见表 4。

表 4 数据表明,Te 的浸出率仅为 18.45%,大部分的碲未被浸出,说明铂钯精矿中大部分碲可能以单质碲、正六价碲价态存在。

表 4 铂钯精矿直接碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
铂钯精矿含碲/%	12.61
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	4 702
浸出渣含碲/%	15.02
浸出率/%	18.45

2.3.2 氧化焙烧后碱浸

1) 氧化焙烧试验。取 500 g 铂钯精矿, 在 375 ℃ 条件下焙烧 13 h, 每隔 1 h 翻动一次物料。

2) 碱浸试验。取 100 g 焙烧渣, 加入 500 mL 自来水, 即液固比 5∶1; 混合均匀后缓慢加入 NaOH, NaOH 浓度达到 200 g/L 时停止加入; 恒温 80 ℃, 浸出反应 4 h。取焙烧渣、碱浸液、浸出渣分析碲含量, 结果见表 5。

表 5 铂钯精矿氧化焙烧后碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
焙烧渣含碲/%	15.92
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	3 009
浸出渣含碲/%	19.20
浸出率/%	16.14

表 5 数据表明, Te 的浸出率仅为 16.14%, 与直接碱浸相比, 浸出率更低, 说明铂钯精矿中碲单质较少, 主要是正六价的碲。

2.3.3 加入 Na₂CO₃ 焙烧后碱浸

1) 加入 Na₂CO₃ 焙烧试验。取 500 g 铂钯精矿, 加入 5 000 mL 自来水, 即液固比 10∶1; 混合均匀后缓慢加入纯碱(Na₂CO₃); Na₂CO₃ 的添加量达到铂钯精矿质量的 50% 时停止加入, 进行浆化; 在 300 ℃ 条件下焙烧 7 h, 每隔 1 h 翻动一次物料;

2) 碱浸试验。取 100 g 焙烧渣, 加入 500 mL 自来水, 即液固比 5∶1, 混合均匀; 缓慢加入 NaOH, NaOH 浓度达到 200 g/L 时停止加入; 恒温 80 ℃, 浸出时间 4 h。取焙烧渣、碱浸液、浸出渣分析碲含量, 结果见表 6。

表 6 数据表明, Te 的浸出率为 15.45%, 相比直接浸出, 浸出率更低, 再一次验证了铂钯精矿中碲主要是正六价碲的形态存在。

表 6 铂钯精矿 Na₂CO₃ 焙烧后碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
焙烧渣含碲/%	10.89
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	2 598
浸出渣含碲/%	16.16
浸出率/%	15.45

2.3.4 H₂O₂ 氧化后碱浸

取 100 g 铂钯精矿, 缓慢加入双氧水, 双氧水的

加入量为铂钯精矿中碲含量的 5 倍, 分 4 次每隔 30 min 加入; 双氧水停止加入后, 反应 1 h, 再加入 500 mL 自来水, 混合均匀; 缓慢加入 NaOH, NaOH 含量达到 150 g/L 时停止加入; 升温到 80 ℃, 恒温浸出 4 h。取碱浸液、浸出渣分析碲含量, 结果见表 7。

表 7 铂钯精矿 H₂O₂ 氧化后碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
铂钯精矿含碲/%	12.61
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	3 168
浸出渣含碲/%	15.30
浸出率/%	22.3

表 7 数据表明, Te 的浸出率为 22.3%, 相比直接浸出, 浸出率有所提高, 说明铂钯精矿中部分单质碲被氧化成正四价的碲, 但是大部分的碲仍然无法被浸出。

2.3.5 NaClO 氧化碱浸

铂钯精矿中的碲可能存在较多的碲单质, 因此, 选用氧化性更强的 NaClO 氧化碱浸铂钯精矿, 以提高碲的浸出率。

取 100 g 铂钯精矿, 加入 700 mL 自来水, 即液固比 7∶1, 混合均匀; 缓慢加入次氯酸钠(NaClO, 有效氯含量 10%), 添加 1.1 倍理论量, 分多次添加; 升温至 80 ℃, 反应 1 h; 加入 NaOH, NaOH 浓度达到 100 g/L 时停止加入; 恒温 80 ℃, 浸出反应 4 h。取碱浸液分析碲含量, 结果见表 8。

表 8 铂钯精矿 NaClO 氧化碱浸试验结果

名称	Te
铂钯精矿含碲/%	12.61
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	微量
浸出率/%	0

表 8 数据表明, 碲没有被浸出, 说明铂钯精矿中的碲单质、正四价碲可能全被氧化成正六价碲, 致使无法被碱浸浸出。

2.4 中和渣碱浸试验

2.4.1 浸出

铂钯精矿工业生产上的预处理工序为: 先酸浸, 再用亚硫酸钠(Na₂SO₃) 对酸浸液进行一次还原, 得到一次还原后液与粗碲粉; 对一次还原后液进行中

和,得到中和渣与中和后液;中和后液送入污水处理,中和渣返回铂钯精矿中。因此,采用一次还原后液中中和后的中和渣直接碱浸。

1)一次还原后液中和试验。取 5 L 还原后液,缓慢加入片碱,NaOH 含量达到 127 g/L 时,PH = 0,开始出现沉淀;NaOH 含量达到 255 g/L 时,PH ≤ 0.5;NaOH 含量达到 327 g/L 时,PH = 6,溶液中仍有红黄色沉淀出现,停止加入 NaOH;搅拌 1 h 后,试验结束,过滤得到中和后液与中和渣。

2)中和渣碱浸试验。取 100 g 中和渣,加入 600 mL 自来水,即液固比 6:1,混合均匀;缓慢加入 NaOH,NaOH 浓度达到 150 g/L 时停止加入;恒温 80 ℃,浸出反应 4 h。取中和后液、中和渣、碱浸液、碱浸渣分析碲含量,结果见表 9。

表 9 中和渣直接碱浸试验结果

检测项或计算项	数值
一次还原后液含碲/mg·L ⁻¹	41 992
中和后液含碲/mg·L ⁻¹	8.51
中和渣含碲/%	15.02
碱浸液含碲/mg·L ⁻¹	18 390
碱浸渣含碲/%	1.27
浸出率/%	98.69

表 9 数据表明,一次还原后液中和试验,大部分碲都沉淀到中和渣中,对中和渣的碱浸试验,浸出率达到 98.69%,说明中和渣中的碲大部分是正四价的碲,可以直接碱浸,无需再返回铂钯精矿。

在实际生产中,中和渣与粗碲粉混合在一起直接进行碱浸造液与除杂,提高了生产效率,降低了碲的损失,提高了碲回收率,达到 65% 左右。

2.4.2 除杂

采用 Na₂S 对表 9 中的碱浸液进行除杂。Na₂S 添加量 24 g/L,分多次缓慢加入;恒温 85 ℃,反应 2 h。对碱浸出液、Na₂S 净化液、Na₂S 净化渣进行成分分析,结果见表 10。

表 10 中和渣除杂结果

检测项或计算项	Te	Cu	Bi	Zn	Pb	Ag
碱浸出液/mg·L ⁻¹	18 390	514	125.4	4 391	372	7.2
Na ₂ S 净化液/mg·L ⁻¹	18 366.09	0.56	1.24	104.4	0.66	0.37
Na ₂ S 净化渣/%	0.21	4.60	1.11	38.4	3.33	0.06
净化率/%	0.13	99.89	99.01	97.62	99.82	94.86

表 10 数据表明,采用 Na₂S 除杂效果很好,碲的损失很低,杂质 Cu、Bi、Zn、Pb、Ag 的净化率分别达到了 99.89%、99.01%、97.62%、99.82%、94.86%。

3 结论

为探索流程短、操作简便、碲损耗低、碲回收率高的碲生产工艺,本文对四种含碲物料进行了直接或间接的碱浸试验,并对最终较优碱浸工艺的产物进行了除杂试验,得到如下结论。

1)蒸硒渣直接或间接碱浸,碲的浸出率最高只有 1.26%,说明蒸硒渣中正四价碲含量很低。

2)沉金后液中和碲不彻底,且中和渣中碲的浸出率仅为 1.2%,说明沉金后液中的碲主要是正六价碲。

3)铂钯精矿直接或间接碱浸,碲的浸出率分别为 18.45%、16.14%、15.45%、22.3%、0,说明铂钯精矿中有少部分的正四价碲,主要是单质碲、正六价碲。

4)对一次还原后液中和渣直接碱浸,碲的浸出率达到 98.69%,说明中和渣中碲的形态主要是正四价碲。说明还原剂 Na₂SO₃ 在一次还原工业生产过程中降低了一次还原后液中碲的化学价,有利后续降低中和后液中的碲含量,是提高碲直收率的一种有效的方法;采用 Na₂S 对碱浸液中的重金属除杂,效果较好。

[参考文献]

[1] 房孟钊,方准,赵浩然.从沉金后液中回收碲的试验探索[J].中国有色冶金,2020,49(5):87-92.

[2] 李伟,房孟钊,余珊,等.旋流电积技术在碲电积工艺中的试验研究[J].中国有色冶金,2020,49(4):82-89.

[3] 房孟钊,方准,赵浩然.铂钯精矿酸浸工序优化生产实践[J].硫酸工业,2020(11):19-23.

[4] 方准,房孟钊,余珊.回收分铜液中碲的试验探索[J].湖南有色金属,2020,36(5):19-22.

[5] 房孟钊,余珊,黄向祥,等.二氧化碲造液澄清速度的研究[J].铜业工程,2020(2):55-57.

[6] 宁瑞,房孟钊,李伟.提高蒸硒渣中碲回收率的试验探索[J].有色矿冶,2021,37(3):34-37.

[7] 蒋婧,王爱荣.提高铜阳极泥中碲回收率的试验研究[J].安徽理工大学学报(自然科学版),2017,37(3):45-49.

[8] 张焕然,袁水平,刘建强,等.文丘里泥碱浸提碲及二氧化碲制备工艺[J].有色金属(冶炼部分),2016,1:42-45.

[9] 王亚东,房孟钊,黄向祥,等.短流程 4N 碲生产实践[J].有色金属科学与工程,2021,12(3):77-84.

[10] 段春兰,祝志兵.中和后液中碲回收工艺研究[J].铜业工程,2018,5(153):60-62.

[11] 吴星琳,袁水平,罗仁昆,等.碲化亚铜渣中二氧化碲的提取与制备[J].有色金属(冶炼部分),2018(10):45-49.

Exploratory test on tellurium extraction from tellurium-bearing materials by alkaline leaching

FANG Meng-zhao

Abstract: In order to explore the process of recovering tellurium from copper anode slime, which features short process flow, simple operation, low Te loss and high Te recovery, direct or indirect alkaline leaching tests are carried out for four kinds of Te bearing materials produced in the processing of copper anode slime, and impurity removal test is carried out for the product from the leaching process with higher Te recovery. The following conclusions are drawn: Te leaching rate reports 1.26% at most in the alkaline leaching test for selenium-removed residue, which contains a small amount of Te^{4+} ; that is 1.2% in the alkaline leaching test for the neutralization residue of the solution resulting from Au precipitation, in the solution Te exists mainly in the form of Te^{6+} ; that is no more than 20% in the alkaline leaching test for Pt-Pd concentrate, which contains elemental tellurium and Te^{6+} mostly and small amount of Te^{4+} ; while the leaching rate of Te can reach 98.69% in the alkaline leaching test for the neutralization residue of the solution from primary reduction, in the residue Te exists in the form of Te^{4+} , and Na_2S is used to remove the heavy metals in the leachate, showing good effect.

Key words: Te bearing materials; Te extraction; Te leaching rate; Te^{4+} ; Te^{6+} ; neutralization residue; direct alkaline leaching; indirect alkaline leaching

(上接第 72 页)

frequency induction furnace in Henan Yuguang Zinc Industry Co., Ltd., and by analyzing the microstructure and composition segregation of the alloys, it is found that the microstructure of the alloys is uniformly dispersed, and there is no inclusion and oxide. The solidification microstructure of Zn-2% Al-2% Mg is mainly composed of primary Zn phase, Zn/MgZn₂ binary eutectic structure and Zn/MgZn₂/Al ternary eutectic structure. There are lots of coarse Al/MgZn₂ binary eutectic and coarse Mg₂Zn₁₁ phase in the solidification microstructure of Zn-5% Al-5% Mg. The remelting experiment of Zn-2% Al-2% Mg shows that no oxide slag exists after remelting. Through the analysis of alloy ingot from transverse and longitudinal sampling, it is found that the transverse segregation of aluminum and magnesium is small, and the longitudinal segregation is about 0.1%. This paper provides a description on the detailed process and technological parameters of Zn-Al-Mg alloy preparation experiment, with an expectation to serve as a reference for researchers in this field.

Key words: Zn-Al-Mg alloy; hot galvanizing, power frequency induction furnace; microstructure; Zn-2% Al-2% Mg; Zinc-5% Al-5% Mg; component segregation; production and preparation