

# Na<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O 体系浸出高碲砷碱渣中碲的工艺试验研究

张 腾, 张善辉, 崔家友, 赵祝鹏

(山东恒邦冶炼股份有限公司, 山东 烟台 264109)

[摘 要] 山东某有色金属冶炼企业产铅阳极泥,在回收金银时产生的中间物料砷碱渣含碲量高达 14%,现有工艺碲回收率低。本文针对在铅阳极泥熔炼生产三氧化二锑过程中产生的高碲砷碱渣开展湿法浸出试验研究,采用 Na<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O 体系浸出砷碱渣中碲,研究液固比、NaOH 浓度、Na<sub>2</sub>S 浓度、浸出时间、浸出温度对碲浸出率影响。研究结果表明,在液固比 6:1、NaOH 浓度 15 g/L、Na<sub>2</sub>S 浓度 40 g/L、浸出时间 1 h、浸出温度 50 ℃ 条件下,碲的浸出率能达到 82%。相比传统水浸工艺,该工艺碲浸出率提高了 20%。本文可为含碲物料的清选、高效、短流程分离提取提供理论依据和数据支撑。

[关键词] 铅阳极泥;三氧化二锑;碲;浸出;硫化钠;短流程;砷碱渣

[中图分类号] X758; TF843.5; TF818 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0046-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.006

碲属于稀散元素,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,是一种非常重要的战略资源<sup>[1-3]</sup>。碲具有优良的热学、光学和电学特性,主要用在冶金、化学、石油、环保能源、电子电气工业以及医药生产等领域。其中,冶金工业是碲应用范围最广的领域,碲作为合金添加剂,可优化合金性能、细化合金晶粒、提高合金拉伸强度以及加工硬化性能等;在化学及石油工业领域,碲主要用作石油裂化、煤氢化以及有机化合物合成的催化剂;在环保能源领域,碲用于制备 CdTe 薄膜太阳能电池。近年来,碲除传统产业的应用外,在新兴半导体领域应用升温,碲与铋、锑以及其他元素合成半导体材料碲化铋、碲化锑,常用于温差电器件。2019 年全球碲消费量占比为:光伏行业 40%,热电生产工业 30%,冶金工业 15%,化工橡胶业 5%,其他 10%<sup>[4]</sup>。

碲在地壳中分布分散,丰度低,只有  $6 \times 10^{-8}$ 。碲主要与 FeS<sub>2</sub> 矿、CuFeS<sub>2</sub> 矿、ZnS 矿等矿物共生,难以实现规模化工业富集,一般从铜、铅冶炼系统产生的阳极泥中或处理金、银矿时回收。目前,冶炼企

业对于碲的分离提取方法主要包括火法、湿法工艺,依靠单纯的火法或湿法工艺,碲的金属回收率较低。

采用氢氧化钠浸出高碲砷碱渣,碲的回收率不高,原因是无法将正六价碲转化为正四价碲,使其溶解。本文针对高碲砷碱渣中碲的回收开展研究工作,根据碲与硫良好的亲和性及生成物 Na<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> 溶解性好的特点,采用 Na<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O 体系浸出砷碱渣中碲,并与 NaOH 浸出体系进行对比,研究液固比、氢氧化钠浓度、Na<sub>2</sub>S 浓度、浸出时间、浸出温度对碲浸出率影响,确定最佳工艺参数。

## 1 砷碱渣来源与分析

山东某有色金属冶炼企业铅阳极泥化学成分分析见表 1。

表 1 铅阳极泥化学成分

Table 1 The analysis result of lead anode slime

成分	Au*	Ag	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Te
含量	702.00	6.02	9.89	28.00	19.05	0.45	11.04	0.50

注:带\*元素单位为 g/t

从表 1 可以看出,铅阳极泥富含金、银、铋、锑等 有价元素,具有较高的价值。该企业年产铅阳极泥 10 000 t,铅阳极泥中碲含量达到 50 t 左右,资源比较丰富。但铅阳极泥中碲品位相对较低,无法直接

[收稿日期] 2022-07-25

[作者简介] 张腾(1993—),男,山东德州人,本科,工程师,主要研究方向为稀贵金属冶金。

[引用格式] 张腾,张善辉,崔家友,等. Na<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O 体系浸出高碲砷碱渣中碲的工艺试验研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 46-53.

进行砷的回收,需对砷进行前期富集。铅阳极泥处理工艺见图1。

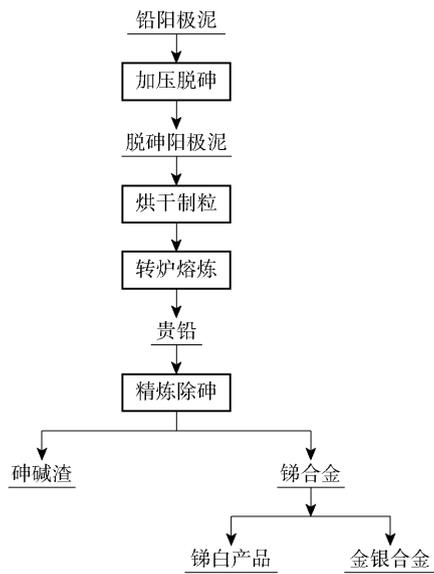


图1 铅阳极泥处理工艺流程

Fig.1 Treatment process of lead anode slime

铅阳极泥处理回收金银时产生的中间物料砷碱渣含砷量高达14%。到目前为止,这部分高砷砷碱渣作为返料返回转炉进行还原熔炼,不仅对金银的回收造成影响,而且金属砷在系统中不断循环,会分散在烟尘和渣中被浪费掉。

## 2 试验介绍

### 2.1 试验原料

含砷砷碱渣是一种碱性复杂化合物,质地坚硬但易碎,具有一定潮解性。以该企业在铅阳极泥处理过程中产出的含砷砷碱渣为原料,恒温110℃下干燥、磨细,并过0.5 mm筛,然后进行化学成分分析,结果见表2。

表2 砷碱渣化学成分

Table 2 The analysis result of arsenic alkali residue

成分	Au*	Ag	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Te	Fe	Se
含量	112.53	1.39	39.65	1.09	10.20	7.29	1.32	14.23	2.90	0.05

注:带\*元素单位为g/t。

由表2可知,砷碱渣中砷含量达到14.23%,其他主要成分银、铋、铜、锑、铅含量分别为1.39%、39.65%、7.29%、1.09%、1.32%,具有较高的回收

价值。

砷碱渣X-射线衍射物相分析结果如图2所示。

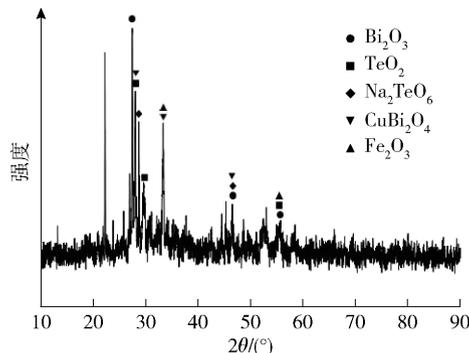


图2 砷碱渣XRD衍射图谱

Fig.2 XRD diffraction pattern of arsenic alkali residue

XRD分析结果表明,砷碱渣中的铋主要以 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的形态存在,碲主要以 $\text{TeO}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ 的形态存在,铜主要以 $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ 的形态存在,铁主要以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的形态存在。根据铅阳极泥的处理工艺,可以推断其他金属会以氧化物或亚砷酸盐的形态存在于砷碱渣中。

为了增加高砷砷碱渣浸出速率,及方便 $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 体系与 $\text{NaOH}$ 体系浸出效果的对比,对原料进行2种方式的预处理。方式1:取高砷砷碱渣110℃下恒温干燥、磨细并过0.5 mm筛;方式2:取高砷砷碱渣110℃下恒温干燥、磨细并过0.5 mm筛,按照液固比5:1浆化,利用浓硫酸进行中和,至pH为中性,重复2次。

### 2.2 试验设备

试验所用设备主要有 $\text{XM}\Phi 150 \times 100$ 型球磨机、 $\text{SX}-10-12$ 型马弗炉、 $\text{DZKW}-\text{S}-6$ 型电热恒温水浴锅、 $\text{JJ}-1$ 精密增力电动搅拌器、 $\text{SHB}-\text{III A}$ 型循环水式真空泵、 $\text{J}-15002$ 型电子天平。

### 2.3 试验工艺

基于砷碱渣中有价金属的赋存状态特点,采用 $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 体系浸出砷碱渣中砷并回收其中有价金属。工艺流程见图3。

在砷的浸出工艺中,提高砷的回收率,关键环节在于第一步湿法浸出,物料中砷元素的金属价态决定是否需外加还原剂提高砷的浸出率。砷碱渣是在高温氧化气氛中产出,砷碱渣中砷的化合态存在+4价,甚至存在+6价,在 $\text{Na}_2\text{S}$ 的作用下, $\text{Na}_2\text{TeO}_4$

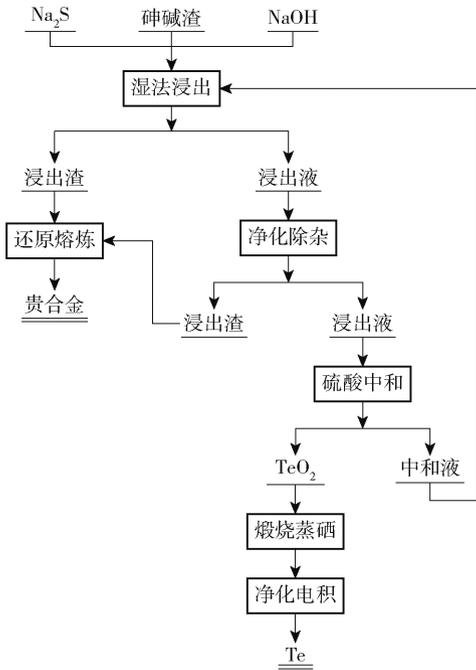


图3 砷碱渣中碲回收工艺流程

Fig.3 Process flow chart of tellurium recovery from arsenic alkali residue

能生成具有溶解性的  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ , 从而达到降低碲化合价的目的, 提高碲的浸出率。

## 2.4 理论及相关参数

### 2.4.1 浸出率 $\eta$

砷碱渣在  $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  体系浸出试验中元素浸出率计算见式(1)。

$$\eta_i = \frac{V_i \times c_i}{m_i \times w_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta_i$  为元素  $i$  的浸出率, %;  $c_i$  为浸出液中该元素的浓度, g/L;  $V$  为滤液的体积, L;  $m_i$  为浸出原料的质量, g;  $w_i$  为浸出原料中元素  $i$  的质量分数, %。

### 2.4.2 浸出自由能变 $\Delta_r G_m$

浸出自由能变  $\Delta_r G_m$  是浸出反应重要的热力学参数, 是浸出反应自发进行趋势大小的参数依据; 浸出自由能变  $\Delta_r G_m$  可由式(2)表示。

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^0(T) + RT \ln Q \quad (2)$$

$\Delta_r G_m$  值计算困难, 影响因素多, 当  $\Delta_r G_m^0(T)$  的绝对值足够大时,  $\Delta_r G_m(T)$  与  $\Delta_r G_m^0(T)$  的正负一致, 可通过  $\Delta_r G_m^0(T)$  来判断出反应自发进行趋势。一般情况下, 当反应  $\Delta_r G_m^0 > 41.84 \text{ kJ/mol}$  时, 则判定浸出反应不可进行; 当  $0 < \Delta_r G_m^0 < 41.84 \text{ kJ/mol}$  时, 则认为该浸出反应可采取催化措施使反应进行; 当  $\Delta_r G_m^0 < 0$  时, 其绝对值越大, 则该浸出反应进行的趋势越大, 越有可能自发进行<sup>[5]</sup>。

## 3 浸出反应元素存在形态

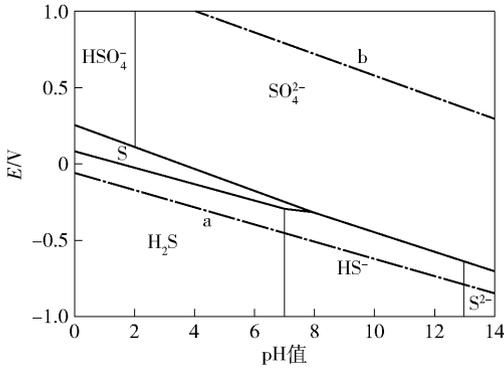
### 3.1 浸出反应中硫元素行为

在有硫化物参与浸出反应中, 液相中存在着含硫化物平衡体系,  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{S}$  等含硫化物均稳定存在于浸出反应中。在某些特殊条件下, 也会存在  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等离子, 这些离子均为低价硫化物氧化反应以及高级硫化物还原反应中存在的亚稳定中间状态, 不是最终的平衡产物<sup>[6]</sup>。298 K 下  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系  $E-\text{pH}$  图,  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系中存在的平衡反应以及平衡关系见表 3,  $E-\text{pH}$  图见图 4。

表3 S-H<sub>2</sub>O 系中存在的平衡反应以及平衡关系

Table 3 Equilibrium reaction and equilibrium relationship in S-H<sub>2</sub>O system

序号	平衡反应	平衡关系式
a	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$E = -0.059 \text{ 1pH}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.229 - 0.059 \text{ 1pH}$
1	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{HSO}_4^-$	$\text{pH} = 2.063 - \lg(c_{\text{HSO}_4^-}/c_{\text{SO}_4^{2-}})$
2	$\text{H}^+ + \text{HS}^- = \text{H}_2\text{S}$	$\text{pH} = 6.947 - \lg(c_{\text{H}_2\text{S}}/c_{\text{HS}^-})$
3	$\text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HS}^-$	$\text{pH} = 12.991 - \lg(c_{\text{HS}^-}/c_{\text{S}^{2-}})$
4	$\text{S} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HS}^-$	$E = -0.063 - 0.029 \text{ 5pH} - 0.029 \text{ 5lg}c_{\text{HS}^-}$
5	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e} + 9\text{H}^+ = \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.249 - 0.066 \text{ 5pH} - 0.004 \text{ 7lg}(c_{\text{HS}^-}/c_{\text{SO}_4^{2-}})$
6	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.153 - 0.059\text{pH} - 0.004 \text{ 7g}(c_{\text{S}^{2-}}/c_{\text{SO}_4^{2-}})$
7	$\text{SO}_4^{2-} + 6\text{e} + 8\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.353 - 0.078 \text{ 8pH} + 0.009 \text{ 8lg}c_{\text{SO}_4^{2-}}$
8	$\text{HSO}_4^- + 6\text{e} + 7\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.333 - 0.069\text{pH} + 0.009 \text{ 8lg}c_{\text{HSO}_4^-}$
9	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$	$E = 0.142 - 0.059\text{pH} - 0.029 \text{ 6lg}c_{\text{H}_2\text{S}}$

图4  $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系  $E$ -pH 图(298 K,  $c_{\text{S}(T)} = 1$ )Fig. 4  $E$ -pH diagram of  $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  system (298 K,  $c_{\text{S}(T)} = 1$ )

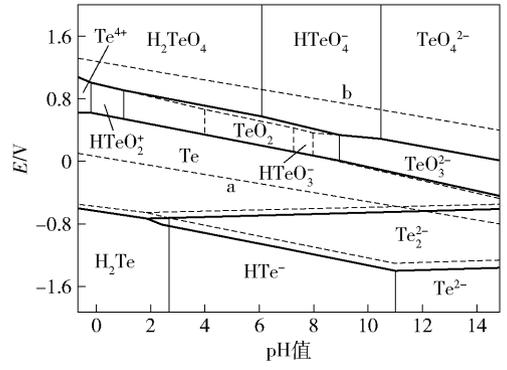
由图4得出,  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系中硫化物浸出达到平衡条件时, 体系中存在  $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{S}$ 。硫存在的前提条件是系统  $\text{pH} < 8.0$ ; 当  $1.9 < \text{pH} < 8.0$  时, 随着系统内电势降低,  $\text{SO}_4^{2-}$  被还原为  $\text{S}$ , 电势进一步降低, 直接形成  $\text{H}_2\text{S}$ , 这也是在酸性体系下加入硫化钠会产生硫化氢气体的理论依据。在  $\text{pH} > 8.0$  的情况下,  $\text{HS}^-$  可直接被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ 。根据  $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  系  $E$ -pH 图(298 K,  $c_{\text{S}(T)} = 1$ ),  $\text{S}^{2-}$  的还原性能最强, 同时  $\text{S}^{2-}$  所处区域电势较低, 该区域存在的高价态砷可发生还原反应, 因此在  $\text{pH}$  值为  $13.0 \sim 14.0$  时, 可充分利用硫化钠的氧化还原性能。

### 3.2 浸出反应中砷元素行为

砷的氧化物主要有  $\text{TeO}$ 、 $\text{TeO}_2$  以及  $\text{TeO}_3$  三种, 在碱性体系下发生溶解性浸出, 以  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  的形态存在于溶液中。为研究砷在浸出过程中分配行为, 绘制 298 K 下  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  系  $E$ -pH 图, 热力学依据见表4,  $E$ -pH 图见图5。

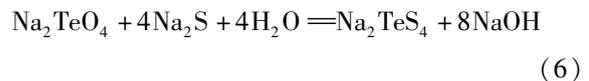
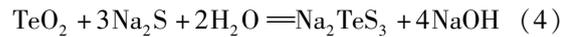
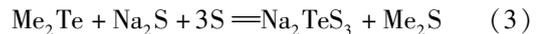
表4  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  系中各物质主要热力学数据Table 4 Main thermodynamic data of each substance in  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  system

物质	$\Delta_r G_m^\ominus(298)$	物质	$\Delta_r G_m^\ominus(298)$
Te	0	$\text{TeO}_3$	-314.116
$\text{Te}^{4+}$	219.472	$\text{HTeO}_3^-$	-437.185
$\text{Te}^{2-}$	220.813	$\text{TeO}_3^{2-}$	-392.980
$\text{Te}_2^{2-}$	162.363	$\text{H}_2\text{TeO}_4$	-551.647
$\text{H}_2\text{Te}$	142.879	$\text{HTeO}_4^-$	-516.493
$\text{HTeO}_2^+$	-262.917	$\text{TeO}_4^{2-}$	-457.079
$\text{TeO}_2$	-273.691	$\text{H}_2\text{O}$	-237.531

图5  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  系  $E$ -pH 图(298 K,实线:  $c_{\text{Te}(T)} = 10^{-3}$ , 虚线:  $c_{\text{Te}(T)} = 10^{-6}$ )Fig. 5  $E$ -pH diagram of  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  system (298 K, solid line:  $c_{\text{Te}(T)} = 10^{-3}$ , dotted line:  $c_{\text{Te}(T)} = 10^{-6}$ )

由图5得出, 在  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  系中,  $\text{Te}_2^{2-}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Te}^{4+}$ 、 $\text{HTeO}_2^+$ 、 $\text{H}_2\text{TeO}_4$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{HTeO}_3^-$ 、 $\text{TeO}_3^{2-}$ 、 $\text{HTeO}_4^-$ 、 $\text{TeO}_4^{2-}$  均可稳定存在。当体系的电位较低时, 砷的存在形式主要为  $\text{Te}^{4+}$ 、 $\text{H}_2\text{TeO}_2^+$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{HTeO}_3^-$ 、 $\text{TeO}_3^{2-}$ ; 随着体系电位升高, 砷由四价态逐渐向六价态转变, 最终以  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ 、 $\text{HTeO}_4^-$ 、 $\text{TeO}_4^{2-}$  存在于  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  体系中。随着  $\text{pH}$  值的降低,  $\text{TeO}_3^{2-}$  与  $\text{TeO}_4^{2-}$  与  $\text{H}^+$  发生加质子反应, 分别生成  $\text{HTeO}_3^-$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{HTeO}_2^+$ 、 $\text{Te}^{4+}$ 、 $\text{HTeO}_4^-$  和  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ 。

在  $\text{Te}-\text{H}_2\text{O}$  系  $E$ -pH 图中可以看出,  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  能很好地溶于水溶液以及碱性溶液体系, 但  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  几乎不溶于水溶液和碱性溶液, 但是在  $\text{Na}_2\text{S}$  的作用下,  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  能生成具有溶解性的  $\text{Na}_2\text{TeS}_4$  [7-8], 此外, 砷对于硫本身具有良好的亲和性, 砷化物、 $\text{Te}$ 、 $\text{TeO}_2$  在浸出过程中也能与  $\text{Na}_2\text{S}$  反应形成  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ , 主要化学反应见式(3)~(6), 式中金属  $\text{Me}$  代表  $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$  等。



砷以及砷的化合物在  $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  浸出体系标准状态下  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$  为  $-241.42 \text{ kJ/mol}$ , 表明无论在热力学还是动力学上, 砷在  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中的浸出反应都能自发进行, 并

且反应趋势很大。

## 4 结果与讨论

### 4.1 氢氧化钠浓度对浸出率的影响

因本文中提供的砷碱渣是一种在碱性环境中产生的中间物料<sup>[9]</sup>, 本身具备碱性条件, 首先考虑依靠自身含碱量对碲浸出率的影响。取方式 1 预处理后砷碱渣 500 g, 在液固比 5:1 (mL: g, 下同), 温度 50 ℃ 条件下, 在水浸后测得浸出液氢氧化钠浓度为 15 g/L, 通过补充氢氧化钠将浓度分别为增加至 20 g/L、25 g/L、30 g/L、35 g/L, 检测砷碱渣中碲浸出率, 结果如图 6 所示。

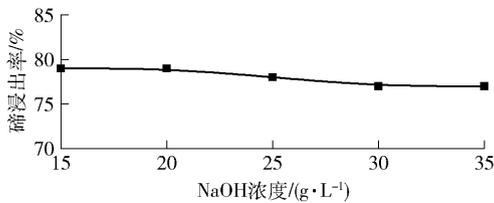


图 6 氢氧化钠浓度对碲浸出率影响

Fig. 6 The effect of sodium hydroxide concentration on tellurium leaching rate

$\text{Na}_2\text{S}$  在液相中发生水解生成  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHS}$  和  $\text{H}_2\text{S}$ , 在浸出过程中保持体系中一定的  $\text{NaOH}$  含量能有效抑制  $\text{Na}_2\text{S}$  的水解, 提高  $\text{Na}_2\text{S}$  对碲的浸出率。由图 6 可以看出仅依靠砷碱渣中碱含量进行碲浸出, 浸出率达到 80% 左右, 随着  $\text{NaOH}$  浓度增加, 碲的浸出率没有明显的变化。因此, 在后续试验研究中, 选择不再额外增加  $\text{NaOH}$  浓度。

### 4.2 硫化钠浓度对浸出率的影响

硫化钠浓度高会导致生产成本增加, 浓度低会直接影响碲的浸出率, 因此需进行试验确定硫化钠的最佳浓度。取方式 2 预处理后砷碱渣 500 g, 在液固比 5:1、温度 50 ℃ 条件下进行浆化, 并在硫化钠浓度分别为 0、20 g/L、40 g/L、60 g/L、80 g/L、100 g/L 条件下, 考察砷碱渣中碲浸出率, 结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出硫化钠对碲的浸出影响非常大。硫化钠浓度增加, 碲的浸出率一开始快速增长, 尤其是硫化钠浓度在 0 ~ 40 g/L 内增加时, 碲的浸出率由 29.12% 增加至 81.95%, 随着硫化钠浓度增加, 碲浸出率趋于平衡。平衡后, 硫化钠的浓度对碲浸出率不再产生较大的影响。综合考虑

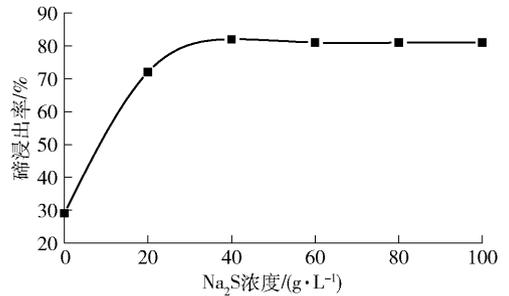


图 7 硫化钠浓度对碲浸出率影响

Fig. 7 The effect of sodium sulfide concentration on tellurium leaching rate

$\text{Na}_2\text{S}$  的消耗以及碲的浸出率, 选择  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度为 40 g/L, 以实现砷碱渣中碲的高效浸出。

### 4.3 浸出温度对浸出率的影响

温度对于化学反应的影响主要是提高反应物化学活性, 以此增加化学反应速度。但不是温度越高对化学反应促进作用越好, 温度过高导致热能大量消耗, 可能还会对反应起到抑制作用<sup>[10-13]</sup>。取预处理后砷碱渣 500 g, 在液固比 5:1, 并在硫化钠浓度为 40 g/L 条件下, 考察浸出温度分别为 20 ℃、40 ℃、60 ℃、80 ℃、100 ℃ 时砷碱渣碲浸出率, 结果如图 8 所示。

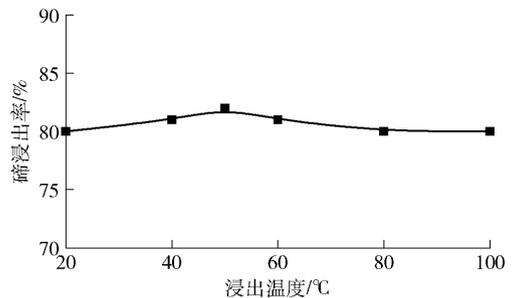


图 8 浸出温度对碲浸出率影响

Fig. 8 The effect of leaching temperature on leaching rate of tellurium

由图 8 可以看出, 温度对碲的浸出影响较小, 在温度考察范围内, 碲的浸出率变化不大。随着浸出温度增加, 碲的浸出率呈增加趋势, 当温度在 50 ℃ 时, 碲的浸出率出现峰值, 达到 81.69%。综合考虑热能的消耗以及碲的浸出率, 选择浸出温度为 50 ℃。

### 4.4 浸出时间对浸出率的影响

取预处理后砷碱渣 500 g, 在液固比 5:1、温度

50 ℃条件下进行浆化,并在硫化钠浓度为 40 g/L 条件下,考察浸出时间分别为 20 min、30 min、40 min、60 min、80 min、100 min 时砷碱渣中碲的浸出率,结果如图 9 所示。

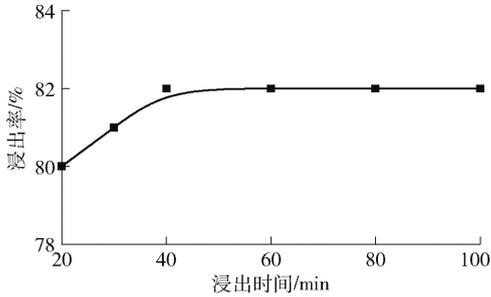


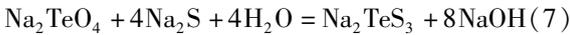
图 9 浸出时间对碲浸出率影响

Fig. 9 The effect of leaching time on leaching rate of tellurium

由图 9 可以看出时间对碲的浸出影响较小,在时间考察范围内,碲的浸出率变化不大。随着浸出时间增加,碲的浸出率呈增加趋势,当时间在 40 min,碲的浸出率趋于稳定,碲浸出率达到 82.09%,但在 60 min 之前,碲的浸出率一直保持在 81.96%。综合考虑,选择浸出时间为 60 min。

#### 4.5 液固比对浸出率的影响

选择合适的液固比有利于在一定程度范围内提高浸出率。按照砷碱渣中碲全部以 Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> 形态存在,在硫化钠浓度为 40 g/L 条件下,取预处理后砷碱渣 500 g,按照式(7)计算硫化钠的理论用量,  $M(\text{Na}_2\text{TeO}_4) = 237, M(\text{Na}_2\text{S}) = 78, m(\text{Te}) = 71.15 \text{ g}$ , 计算得  $m(\text{Na}_2\text{TeO}_4) = 133 \text{ g}$ 。



则  $m(\text{Na}_2\text{S}) = 133 \times 312 \div 237 = 175 \text{ g}$ , 需要溶液体积  $V = 175 \text{ g} \div 40 \text{ g/L} = 4.38 \text{ L}$ 。则理论液固比为  $4.38 \div 0.5 = 8.76 (\text{L/g})$ 。

在温度 50 ℃,硫化钠浓度为 40 g/L 条件下,浸

出时间为 60 min,考察不同液固比对碲浸出率的影响,结果如图 10 所示。

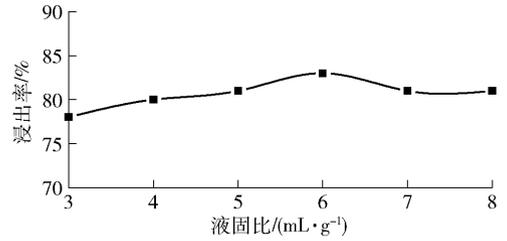


图 10 液固比对碲浸出率影响

Fig. 10 The effect of liquid-solid ratio on tellurium leaching rate

由图 10 可以看出液固比对碲的浸出影响较小,在考察范围内,碲的浸出率变化不大。随着液固比由 3:1 增加至 6:1,碲的浸出率由 79.56% 增加至 82.68%,当液固比超过 6:1,碲的浸出率趋于稳定。试验中液固比数据较理论计算量 8.76 要小,原因在于砷碱渣中碲未全部以 Na<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub> 形式存在,也同时存在 Na<sub>2</sub>TeO<sub>2</sub>,减少浸出剂的用量。综合考虑,选择液固比为 6:1。

## 5 综合条件试验

根据以上试验结果,在液固比 6:1、Na<sub>2</sub>S 浓度 40 g/L、浸出时间 1 h、浸出温度 50 ℃条件下,进行综合实验,对浸出渣以及浸出液进行分析,结果见表 5~6,碲的浸出率达到 82.08%。

表 5 浸出渣化学成分

Table 5 Chemical composition of leaching residue

成分	Au*	Ag	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Te	Fe
含量	150.03	1.81	8.23	20.12	0.04	7.39	1.25	2.06	2.25

注:带\*元素单位为 g/t

表 6 浸出液化学成分

Table 6 Chemical composition of leaching solution

成分	Au	Ag	Bi	Sb	As	Cu	Pb	Te	Fe
含量	—	—	3 112.25	189.63	222.77	21.23	14.59	20 833.30	2.52

表 5 数据表明,仍有部分碲未能有效浸出,由浸出渣 X 衍射图谱(图 11)和浸出渣 SEM 图(图 12)分析结果可以看出,原因可能是砷碱渣中铋含量高,

存在未反应的 NaSb(OH)<sub>6</sub> 或者反应生产的硫化物对碲产生包裹<sup>[14-16]</sup>,致使被包裹碲不能与 Na<sub>2</sub>S 充分接触,未能浸出。

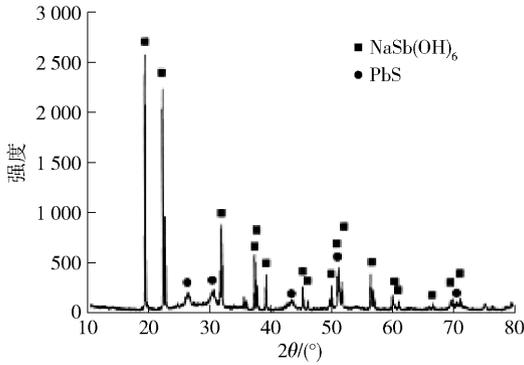


图 11 浸出渣 X 衍射图谱

Fig. 11 X-ray diffraction pattern of leaching residue

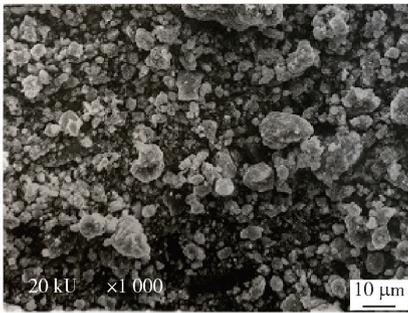


图 12 浸出渣 SEM 分析结果

Fig. 12 SEM analysis results of leaching residue

## 6 结论

1) 铅阳极泥富含金、银、铋、锑等有价元素,需对碲进行前期富集,具有较高的价值。通过 XRD 分析,结果表明砷碱渣中的铋主要以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的形态存在,碲主要以  $\text{TeO}_2$  和  $\text{Na}_2\text{TeO}_6$  的形态存在,铜主要以  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  的形态存在,铁主要以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形态存在,其他金属会以氧化物或亚碲酸盐的形态存在于砷碱渣中。

2) 在  $\text{Na}_2\text{S}$  的作用下,砷碱渣中的高价态含碲化合物  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$  能生成具有溶解性的  $\text{Na}_2\text{TeS}_4$ , 可实现高价态碲元素的转化浸出。

3) 通过考察在  $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  体系中砷碱渣中碲浸出过程中各因素对浸出过程的影响,确定了砷碱渣  $\text{Na}_2\text{S}$  浸出的最佳工艺条件:  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度 40 g/L、浸出温度 50 °C、浸出时间 1 h、液固比 6:1。在此条件下,碲的浸出率为 82.68%,浸出渣中碲的含量为 2.64%,实现了碲的高效浸出。本文为含碲物料的清选、高效、短流程的分离提取提供理论依据和数据支撑。

## [参考文献]

- [1] 邓伟,舒超,王昌良,等. 四川某难选低品位碲铋矿的选矿试验研究[J]. 矿产综合利用,2018(03):34-37.  
DENG Wei, SHU Chao, WANG Changliang, et al. Beneficiation of a refractory and low-grade josite ore in Sichuan[D]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(03):34-37.
- [2] 钟勇. 从某富料分离碲和贵金属的试验研究[J]. 矿冶,2011,20(2):79-81,89.  
ZHONG Yong. Experimental study on separation of Te and precious metals from rich material[D]. Mining and Metallurgy, 2011, 20(2):79-81, 89.
- [3] 方锦,王少龙,付世继. 从碲碱渣中回收碲的工艺研究[J]. 材料研究与应用,2009,3(3):204-206.  
FANG Jing, WANG Shaolong, FU Shiji. Study on process of recovering tellurium from the tellurium slag[J]. Materials Research and Application, 2009, 3(3):204-206.
- [4] 程籽毅,朱勋梅,曾英,等. 碲的提取研究现状[J]. 矿产保护与利用,2020,40(5):76-89.  
CHENG Ziyi, ZHU Xumei, ZENG Ying, et al. Research status of tellurium extraction[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5):76-89.
- [5] 许志鹏,郭学益,田庆华,等. 含碲物料分离提取理论及工艺研究[M]. 北京:冶金工业出版社,2020,24-35.  
XU Zhipeng, GUO Xueyi, TIAN Qinghua, et al. Study on separation and extraction theory and process of tellurium containing materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020, 24-35.
- [6] 易馨. 低品位碲矿生物浸出液中碲的形态分析及氧化性碲的生物还原研究[D]. 成都:成都理工大学,2016.  
YI Xin. Speciation analysis of tellurium in bioleaching solution of low-grade tellurium ore and biological reduction of oxidized tellurium[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.
- [7] FEIGL F. Chemistry of specific, selective and sensitive reactions [M]. New York: Academic Press Inc., 1949.
- [8] MELLOR J W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry[M]. Longmans, 1970.
- [9] 许志鹏,李栋,郭学益. 碲的分离提取工艺研究进展[J]. 金属材料与冶金工程,2014,42(02):3-7,30.  
XU Zhipeng, LI Dong, GUO Xueyi. Progress in separation and extraction of tellurium[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2014, 42(2):3-7, 30.
- [10] 邢翔,郭建秋. 碲的应用及其资源分布[J]. 矿产保护与利用,2009(3):19-22.  
XING Xiang, GUO Jianqiu. Application of tellurium and its resources distribution[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2009(3):19-22.

- [11] 张伟旗,郑春到. 铋碲合金粉提取碲的研究及应用[J]. 金属世界,2017(2):50-54,58.  
ZHANG Weiqi, ZHENG Chundao. Study and application of extracting tellurium from antimony bismuth tellurium alloy powder [J]. Metal World, 2017(2):50-54,58.
- [12] 王俊娥. 铜碲渣中碲的回收工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2017(8):44-46,53.  
WANG June. Study on recovery process of tellurium from copper tellurium slag [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2017(8):44-46,53.
- [13] 蔡世兵. 从高品位硒、碲废料中分离回收硒和碲[J]. 湿法冶金,2008(1):35-37.  
CAI Shibing. Separation and recovery of selenium and tellurium from high grade waste selenium and tellurium [J]. Hydrometallurgy of China,2008(1):35-37.
- [14] HOUSE J E, HOUSE K A. Descriptive inorganic chemistry[M]. Academic Press,2015.
- [15] FORNADEL A P, SPRY P G, HAGHNEGAHDAR M A, et al. Stable Te isotope fractionation in tellurium-bearing minerals from precious metal hydrothermal ore deposits[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,2017,202:215-230.
- [16] RAMOS-RUIZ A, WILKENING J V, FIELD J A, et al. Leaching of cadmium and tellurium from cadmium telluride (CdTe) thin-film solar panels under simulated landfill conditions[J]. Journal of Hazardous Materials,2017,336:57-64.

## Experimental study on leaching of tellurium from high-tellurium arsenic alkali residue in $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ system

ZHANG Teng, ZHANG Shanhui, CUI Jiayou, ZHAO Zhupeng

(Shandong Humon Smelting Co., Ltd., Yantai 264109, China)

**Abstract:** The intermediate material arsenic alkali slag produced during the treatment of a non-ferrous metal smelting enterprise in Shandong Province produced lead anode slime for recovery of gold and silver, has a tellurium content up to 14%, but the existing process has low recovery rate of tellurium. In this paper, the experimental study was carried out on wet leaching of high-tellurium arsenic-alkali residue produced in the process of smelting lead anode slime to produce antimony trioxide. Tellurium in arsenic alkali residue was leached by  $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  system. The effects of liquid-solid ratio, NaOH concentration,  $\text{Na}_2\text{S}$  concentration, leaching time and leaching temperature on tellurium leaching rate were studied. The results showed that under the conditions of liquid-solid ratio of 6:1, NaOH concentration of 15 g/L,  $\text{Na}_2\text{S}$  concentration of 40 g/L, leaching time of 1h and leaching temperature of 45 °C, the leaching rate of tellurium could reach 82%. Compared with the traditional water leaching process, the leaching rate of tellurium could be increased by 20%, which provides theoretical basis and data support for the clean, efficient and short flow path separation and extraction of tellurium containing materials.

**Key words:** lead anode slime; antimony trioxide; tellurium; leaching; sodium sulfate; short flow path; arsenic-alkali slag