

硫化转型-定向还原法高效分离回收碲化铜渣和分银炉精炼渣中的碲

张继润¹, 孔德颂¹, 攸 骏¹, 章尚发¹, 董竞成¹, 袁 杰¹,
刘左伟², 董 波², 许志鹏², 田庆华²

(1. 云南铜业股份有限公司西南铜业分公司, 云南 昆明 650102;

2. 中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

[摘 要] 本文分别以阳极泥处理过程中产生的碲化铜渣和分银炉精炼渣为原料, 采用“硫化转型-定向还原”法回收碲。结果表明: 在硫化转型过程中, 在60%硫化钠过量系数分别为10倍和6倍、液固比10:1、转速400 r/min、温度分别为90℃和40℃的条件下水热反应3 h, 碲化铜渣和分银炉精炼渣的碲浸出率分别为97.00%和99.75%; 在定向还原过程中, 在无水下硫酸钠过量系数5倍、转速400 r/min、反应温度70℃的条件下水热反应3 h, 碲化铜渣和分银炉精炼渣浸出液的碲还原率分别为99.75%和91.49%, 产出碲粉的总直收率分别为96.76%和91.26%, 粗碲粉的纯度均高于99%。对尾液中的碲进一步回收, 此外尾液中的钠和硫在氧化后均可通过蒸发结晶以硫酸钠的形式回收。实践证明, 该工艺回收碲具有适应性好、回收率高、产物纯度高、药剂成本低、工艺流程短等显著优势。

[关键词] 碲回收; 铜阳极泥; 硫化浸出; 定向还原; 硫酸钠; 固废处理; 碲化铜渣; 分银炉精炼渣

[中图分类号] TF843; TF803 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)05-0084-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.05.010

碲被誉为“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。随着航空航天、原子能、电子工业等的快速发展, 产业对碲的需求不断增加, 碲已成为电子计算机、宇航开发、能源与医药等行业新材料不可或缺的支撑材料。

碲是一种稀散金属, 在地壳中的平均含量约为 6×10^{-9} 。碲与硫的化学性质接近, 碲对金、银、铜等重金属的亲合力较大, 因此在自然界中绝大部分碲与这些元素形成碲化物, 伴生存在于黄铜矿、闪锌矿或金矿等矿物中^[1-3]。目前, 碲的主要来源是冶金过程中的副产物, 世界上约90%的碲由处理铜电解

精炼阳极泥产出, 其他的可能来源是硫酸厂的泥浆、冶炼厂或硫酸厂的除尘器、铅阳极泥、镍阳极泥、铋碲精矿等。在铜冶炼过程中, 电解阳极板中的碲主要与Cu、Ag结合进入阳极泥, 电解结束后约有98%的碲进入阳极泥^[4-5]。

1 含碲物料成分分析及提取碲的现状

铜/铅阳极泥氧化精炼工序产出的含碲物料是碲生产工艺的主要原料。碲化铜渣主要物相是碲化亚铜 Cu_2Te , 据统计阳极泥中40%~60%的碲都富集在此渣中^[6]。各企业工艺及阳极泥成分不尽相同, 碲化铜渣中碲含量为10%~30%^[7]。表1列出了我国代表性铜、铅冶炼企业含碲物料的主要成分。由表1可知, 含碲物料具有成分复杂、含量波动大、有价金属种类繁多等特征。

从含碲物料中分离提取碲的方法很多, 根据工艺条件的不同, 目前采用和开发的工艺可分为火法工艺和湿法工艺(含微生物法)两大类, 如硫酸化焙烧、氧化碱性浸出、氧化酸性浸出等方法^[12-14]。目

[收稿日期] 2023-03-28 [修订日期] 2023-05-08

[录用日期] 2023-05-09 [出版日期] 2023-10-28

[第一作者] 张继润(1984—), 男, 甘肃合水人, 工程师, 主要从事稀贵金属冶炼和技术管理工作。

[通信作者] 攸骏(1976—), 男, 云南玉溪人, 高级工程师, 主要从事稀贵金属冶炼及管理工作。

[引用格式] 张继润, 孔德颂, 攸骏, 等. 硫化转型-定向还原法高效分离回收碲化铜渣和分银炉精炼渣中的碲[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5): 84-93.

表 1 代表性铜、铅冶炼企业产含碲物料的主要成分^[8-11]

Table 1 Main components of tellurium-containing materials produced by representative copper and lead smelters

含碲物料来源	Te	Sb	Cu	Se	Bi	Pb	Fe	As	Au *	Ag *
云南铜业	11. 1	4. 3	0. 3	19. 6	0. 4	1. 0	0. 8	0. 4	72	80
紫金矿业	14. 3	1. 2	7. 4	—	40. 0	1. 4	—	0. 3	—	—
株洲冶炼厂	25. 9	0. 6	4. 6	0. 1	27. 8	1. 0	—	0. 1	—	1. 6
豫光金铅	15. 2	1. 1	2. 0	0. 4	3. 2	0. 2	3. 6	0. 2	—	250

注：* 元素单位为 g/t。

前,云南铜业稀贵厂回收碲的原料主要来源为碲化铜渣和分银炉精炼渣。碲化铜渣经空气氧化焙烧、NaOH 浸出、中和沉淀、HCl 浸出、净化除杂、还原等工序,产出纯度为 99% ~ 99.9% 的碲粉。从碲化铜渣到产出碲粉过程,碲的回收率 50% ~ 60%,大量的碲分散于 NaOH 浸出渣,同时工艺较复杂、流程冗长^[15]。另外,对于分银炉精炼渣,还没有有效工艺回收其中碲,该部分碲占铜阳极泥碲总量的 30% ~ 40%^[8]。因此,为解决碲回收过程碲分散较严重、回收率较低的问题,亟待开发碲高效分离回收新工艺。铜阳极泥处理工艺流程如图 1 所示。

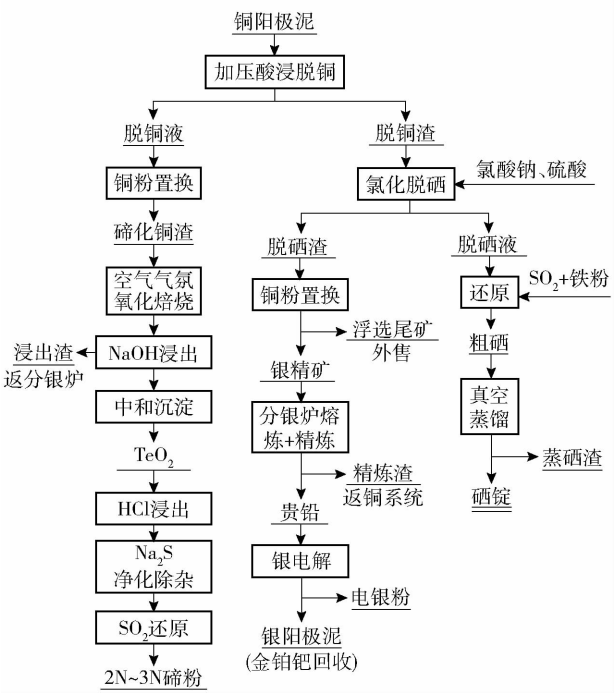


图 1 云铜铜阳极泥处理工艺流程图^[19]

Fig.1 Flow chart of copper anode slime treatment by Yunnan Copper Smelter

硫化转型-定向还原法是一种能有效从含碲物料中回收碲的方法,借助碲的亲硫性,通过硫化钠将溶液中的碲转变为硫代碲酸根离子选择性浸出,并通过加入亚硫酸钠调节溶液电位,将含碲离子选择性还原^[16-18]。该方法具有工艺流程短、选择性好、试剂成本低等优势,但目前国内的相关研究较少,工业化应用尚不成熟,因此需要进一步开展研究。本文以阳极泥处理过程中的碲化铜渣和分银炉精炼渣为研究对象,采用硫化转型-定向还原法开展扩试级试验,以验证该方法对含碲物料的适应性和工艺可行性。

2 试验

2.1 试验原料

本试验所用含碲物料来自云南铜业公司阳极泥处理过程中所产生的碲化铜渣与分银炉精炼渣。将 2 种物料分别破碎、研磨后,在 90 ℃ 下干燥 24 h,得到本试验所用的 2 种固体物料,其主要化学成分、物相和形貌分别见表 2、图 2 和图 3。

表 2 含碲物料的主要化学成分

Table 2 The main chemical compositions of tellurium-containing materials

含碲物料	Te	Se	Cu	Pb	As	Na	S
碲化铜渣	34. 63	0. 40	42. 96	0. 05	0. 60	0. 22	2. 07
分银炉精炼渣	28. 16	8. 88	14. 10	2. 88	0. 50	10. 63	1. 18

可看出碲化铜渣原料中的铜、碲含量较高,而分银炉精炼渣中的碲、硒、铜、钠含量较高。由图 2 的 XRD 谱图中可看出,碲化铜渣的主要物相为 Cu₂Te、Cu₅Te₃ 和 Cu₂O,而分银炉精炼渣的主要物相为 Te₂O₅、Na₂SeO₄ 和 Na₄PbO₄。从图 3 的 SEM 图像中可看出:碲化铜渣物料的粒度更细,碲元素与铜元素

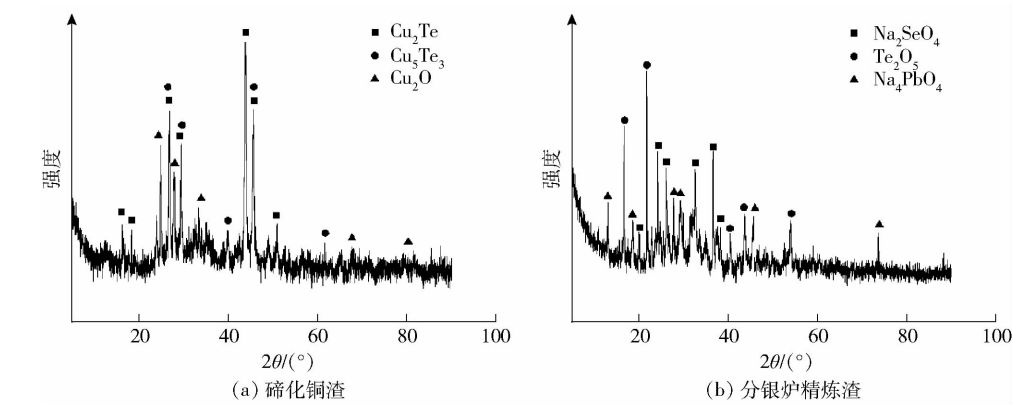


图2 含碲物料的XRD谱图

Fig.2 XRD spectrum of tellurium-containing materials

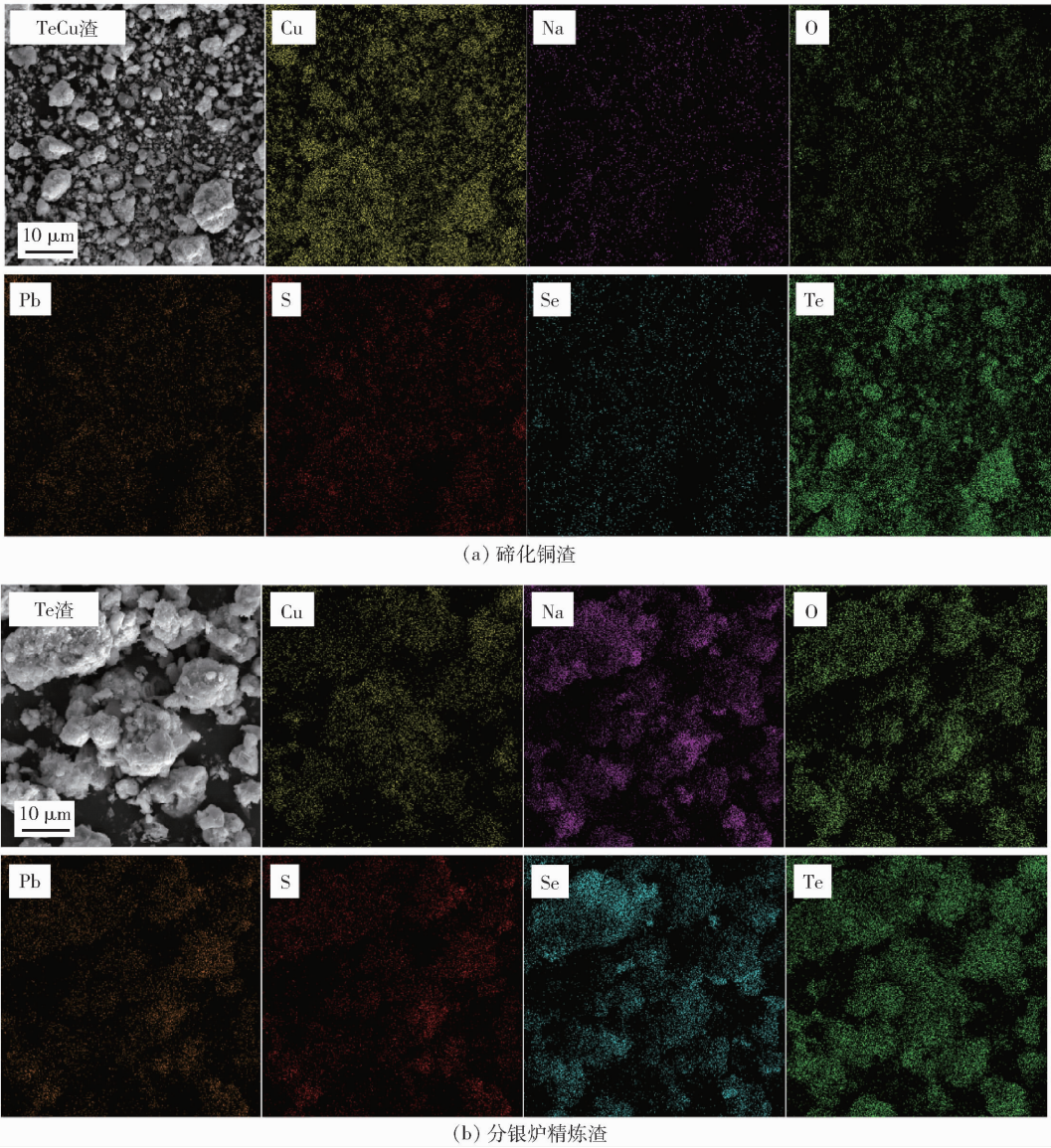


图3 含碲物料的SEM与EDS图

Fig.3 SEM and EDS images of tellurium-containing materials

伴生,而分银炉精炼渣原料的粒度更粗,碲元素和氧元素伴生,这与 XRD 分析结果相吻合。

试验过程中所采用的水合硫化钠为工业级(Na_2S 含量 60%),无水亚硫酸钠为工业级(Na_2SO_3 含量 96%),二水合草酸为工业级($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 含量 99.6%)。

2.2 试验过程

1)硫化转型。分别取上述预处理后的分银炉精炼渣和碲化铜渣各 1 kg 置于烧杯中,加入一定过量系数的九水合硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),加入 10 L 水补充液固比至 10:1 充分溶解并搅拌均匀,置于水浴锅中恒温搅拌反应一段时间;分离浸出渣和浸出液,测定浸出液的体积和成分,待用于后续定向还原过程。

2)定向还原。向上述硫化转型过程得到的分银炉精炼渣和碲化铜渣的浸出液(约 10 L,过程中体积略有增大)中加入一定过量系数的无水亚硫酸钠,置于水浴锅中搅拌反应一定时间;待反应完全

后,采用真空抽滤分离粗碲粉和还原后液,测定还原后液的成分。

3)碲粉洗涤。将一定量的草酸溶解于水中并分别加入定向还原所得的粗碲粉(约 300 g),置于水浴锅中搅拌洗涤一定时间;草酸洗涤完成后,再用清水超声洗涤 1 h,超声水洗完成后,过滤得到碲粉,烘干后测定其纯度。

4)尾液处理。分别取 100 mL 上述定向还原过程得到的分银炉精炼渣和碲化铜渣的还原后液置于烧杯中,采用蠕动泵缓慢加入过氧化氢(30%) 100 mL,置于水浴锅中在常温下搅拌反应 2 h 至溶液澄清;碲化铜渣氧化后液直接蒸发结晶得到硫酸钠晶体;分银炉精炼渣氧化后液再加入浓硫酸和一定量的亚硫酸钠调 pH 值至 1.0~2.0 沉硒,过滤后将中和后液蒸发结晶,得到硫酸钠晶体。

处理碲化铜渣和分银炉精炼渣的工艺流程如图 4 所示。

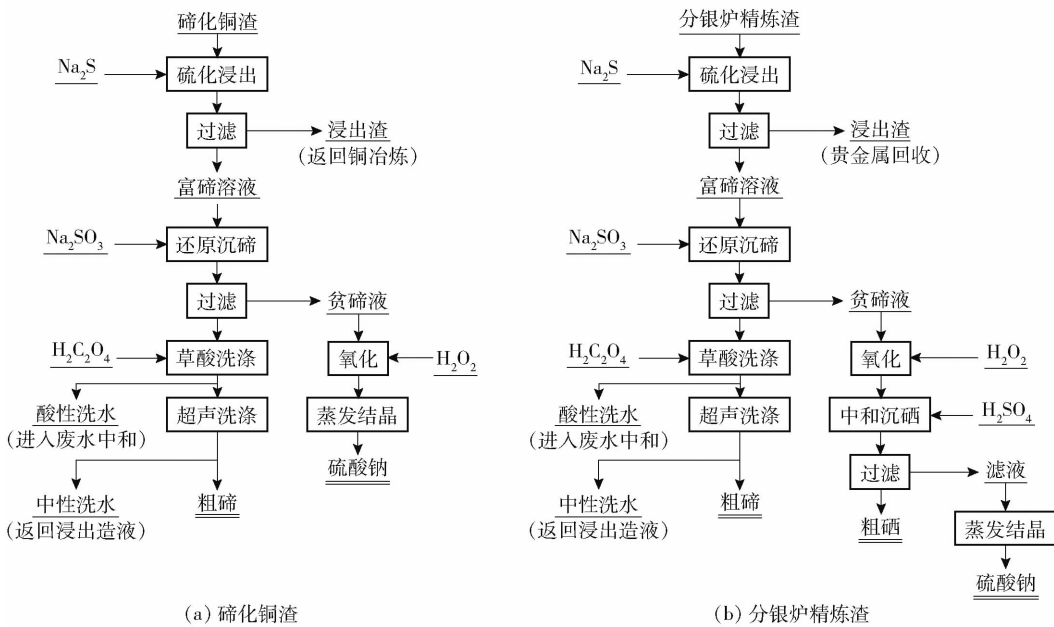


图 4 含碲物料硫化转型-定向还原法分离回收碲及尾液处理的工艺流程

Fig.4 Process flow chart of separation and recovery of tellurium and waste liquid treatment by “sulfide leaching-selective reduction” process

2.3 分析表征方法

采用 ICP-OES (美国热电公司 IRIS interpid III XRS 型)分析原料和还原碲粉的化学组分以及浸出液和还原后液的元素组成及浓度;采用 XRD (日本理学 TTRAX-3 型,靶材料为 Cu, $U = 50 \text{ kV}$, $I = 300 \text{ mA}$, $10^\circ/\text{min}$)分析含碲固体原料的物相组成;

采用 SEM(日本 JEOL 公司 JSM-6360LV 型)检测原料和浸出渣的微观形貌,并通过 EDS 表征其元素分布;采用火法试金银法测定原料和浸出渣中的金、银含量;采用滴定法测定还原后液的 COD。

采用浸出液元素含量(浓度)计算各元素浸出率,计算公式见式(1)。

$$L = \frac{V_1 \times c_1}{m_1 \times w_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中： L 为浸出率，%； V_1 为浸出液体积，L； c_1 为浸出液元素浓度，g/L； m_1 为固体原料重量，g； w_1 为固体原料中元素质量分数，%。

采用还原后液元素含量（浓度）计算各元素浸出率，计算公式见式（2）。

$$R = \left(1 - \frac{V_2 \times c_2}{V_1 \times c_1}\right) \times 100\% \tag{2}$$

式中： R 为浸出率，%； V_2 为还原后液体积，L； c_2 为还原后液元素浓度，g/L。

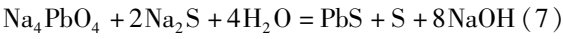
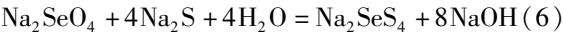
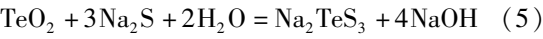
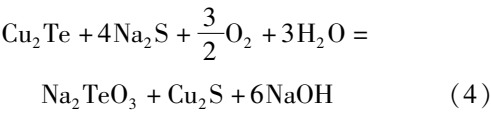
直收率 D 为浸出率和还原率的乘积，计算公式见式（3）。

$$D = L \times R \times 100\% \tag{3}$$

3 结果与讨论

3.1 硫化转型

在 Na_2S 浸出含碲物料时，含碲组分与 Na_2S 反应生成易溶于水的 Na_2TeS_3 、 Na_2TeS_4 ；Se 的行为与之类似。Cu、Pb 等重金属与 Na_2S 反应生成极难溶于水的 Cu_2S 、 PbS 硫化物固体。利用这些原理，可将 Se、Te 选择性地与 Cu、Pb 等重金属元素分离，Se、Te 进入溶液，而 Cu、Pb 留在固相中。硫化钠浸出含碲物料的主要反应见式（4）~（7）^[17]。



取上述分银炉精炼渣和碲化铜渣各 1 000 g 置于烧杯中，分别加入过量系数为 10 和 6 的工业级硫化钠，将液固比调节至 10:1，置于水浴锅中搅拌反应 3 h，搅拌桨转速为 400 r/min，水热反应温度分别为 90 ℃ 和 40 ℃。待反应完全后，采用真空抽滤分离浸出渣和浸出液，测定浸出液的体积和成分，待用于后续定向还原过程，浸出渣于 90 ℃ 下烘干 24 h 后测定其成分并进行表征。

浸出液的主要化学成分见表 3。从表 3 可看出，2 种含碲物料的浸出液中碲浓度均较高，碲化铜渣浸出液中杂质元素的浸出率均较低，可以实现碲的选择性提取；而分银炉精炼渣中含有部分硒，由于硒在硫化转型过程的行为与碲较为类似，因此浸出液中含有部分硒。由式（1）可算得碲化铜渣和分银炉精炼渣 2 种物料的碲浸出率分别为 97.00% 和 99.75%，分银炉精炼渣中的硒浸出率为 63.15%。

表 3 浸出液主要化学成分

Table 3 Main chemical components of leachate

	g/L					
浸出液	Te	Se	Na	As	Sb	Cu
碲化铜渣浸出液	19.76	0.09	144.52	0.98	0.24	0.34
分银炉精炼渣浸出液	26.51	5.29	149.59	0.67	0.07	0.19

浸出渣的物相和形貌分别如图 5 和图 6 所示。从图 5 的 XRD 图谱中可看出，经过硫化转型后，原料的含碲物相均基本消失，碲化铜渣的主要物相转变为 Cu_2S 和 CuO ，而分银炉精炼渣的主要物相转变为 SeO_2 ，且 Te_2O_5 的峰强度有所降低。由图 6 的 SEM 图

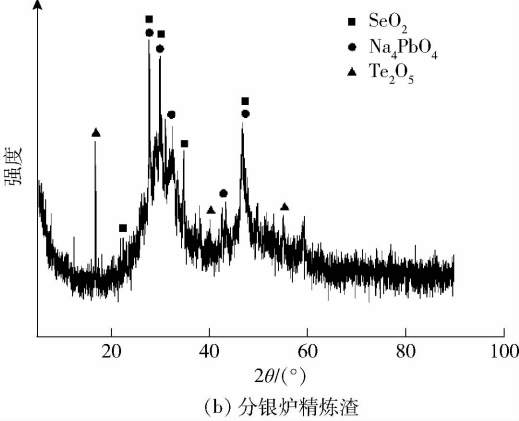
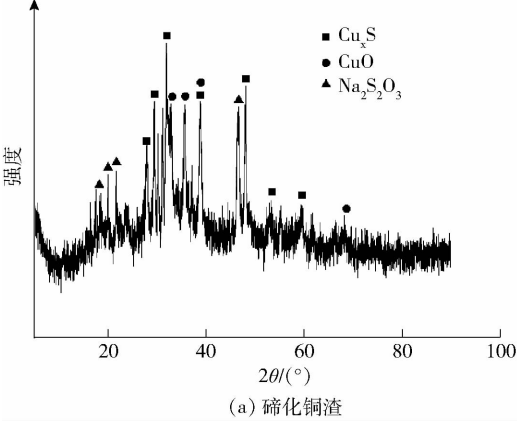


图 5 浸出渣的 XRD 谱图

Fig.5 XRD spectrum of leached residue

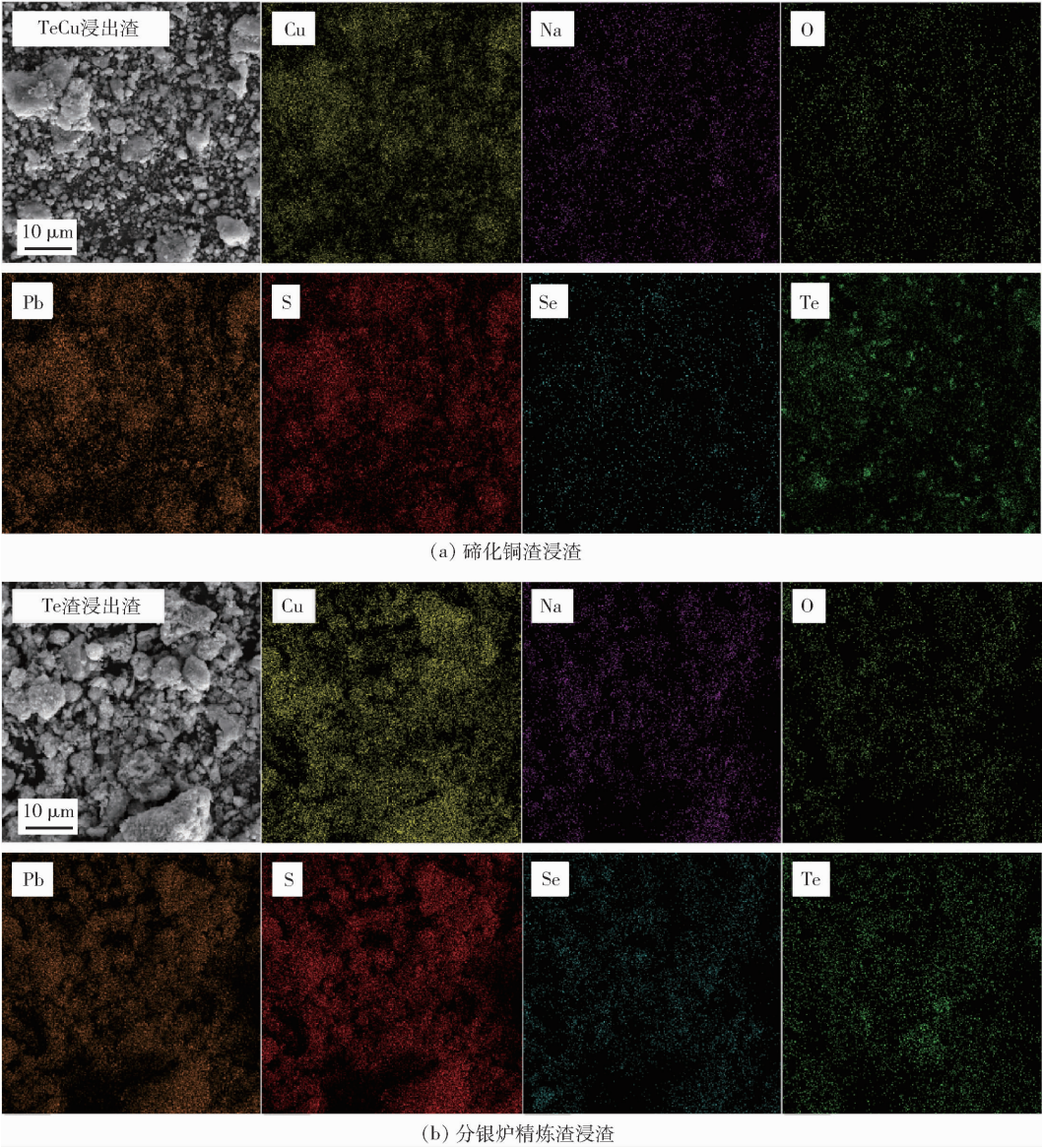


图 6 浸出渣的 SEM 与 EDS 图

Fig.6 SEM and EDS images of residue

像中可看出,浸出渣的表面形貌更为粗糙,粒度均有所下降,这是因为硫化浸出过程中,含碲的组分被溶解,导致原料表面的一些微细结构或表面特征消失,同时在原料表面形成硫化沉淀物,使表面看起来更加粗糙。而 2 种含碲物料的浸出渣 EDS 扫描图谱中碲的颜色均显著变浅,表明浸出渣中的碲含量较低。

2 种含碲物料均为阳极泥处理过程中的副产品,因此需要保证后续金银等贵金属的回收率。采用火法试金银法分别对原料和硫化转型浸出渣中的金和银进行分析,结果如表 4 所示。从表 4 中可看出分银炉精炼渣中的金、银含量均较高,金、银的浸

出率较低,但均有所流失。因为在硫化转型过程中产生的多硫化物和硫代硫酸根均可与金结合形成配体,导致其流失,化学反应式见式(8)~(11)^[19]。由于碲化铜渣中金、银的含量较低,损失可忽略不计;而分银炉精炼渣中的金银富集于还原后液,可通过锌粉置换或电积作进一步回收。

$$4S + 6OH^- \rightarrow 2S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3H_2O \quad (8)$$
$$(x-1)S + S^{2-} \rightarrow S_x^{2-} \quad (x=2\sim5) \quad (9)$$
$$2Au + S_x^{2-} \rightarrow 2AuS_x^{2-} + (x-2)S \quad (10)$$
$$Au + S_x^{2-} + 4(x-1)S_2O_3^{2-} \rightarrow 2(x-1)[Au(S_2O_3^{2-})_2]^{3-} + xS^{2-} \quad (11)$$

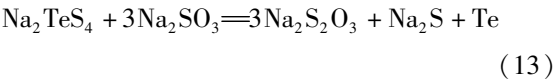
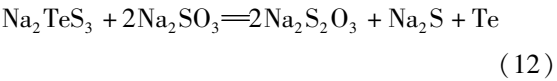
表4 浸出前后金、银含量的对比

Table 4 Comparison of gold and silver content before and after leaching

对比项	碲化铜渣		分银炉精炼渣	
	原料	浸出渣	原料	浸出渣
质量/g	500	471	500	224
Au 含量/(g·t ⁻¹)	1. 27	2. 24	56. 79	96. 80
Au 浸出率/%	0		23. 64	
Ag 含量/%	0. 035	0. 032	2. 64	5. 37
Ag 浸出率/%	13. 87		8. 87	

3.2 定向还原

向上述硫化转型的浸出液中加入 Na₂SO₃,溶液中的 Na₂TeS₃ 和 Na₂TeS₄ 可被还原为碲粉,而 Se 与其他组分残留在还原后液中,从而使 Te 和 Se 选择性分离。亚硫酸钠还原提取碲的原理见式(12)~(13)^[17]。



取上述硫化转型过程得到的分银炉精炼渣和碲化铜渣浸出液置于烧杯中,分别加入过量系数 5 倍的无水亚硫酸钠,置于水浴锅中搅拌反应 3 h,搅拌桨转速为 400 r/min,水热反应温度为 70 ℃。待反应完全后,采用真空抽滤分离粗碲粉和还原后液,测定还原后液的体积。后续尾液待处理,粗碲粉待后续洗涤。

还原后液的成分见表 5。从表 5 中可看出,碲

的浓度相比于硫化转型后的浸出液(表 3)显著降低,而其他杂质离子的浓度基本不发生变化。碲化铜渣和分银炉精炼渣 2 种物料的碲还原率分别为 99. 75% 和 91. 49%,而硒的还原率为 0,表明定向还原的选择性较好,且还原率较高。

表5 还原后液主要化学成分

Table 5 Main chemical components of the

还原后液	reduced solution						g/L
	Te	Se	Na	As	Sb	Cu	
碲化铜渣还原后液	0. 05	0. 08	132. 36	0. 28	0. 06	0. 01	
分银炉精炼渣还原后液	2. 25	5. 44	153. 04	0. 37	0. 04	0. 23	

3.3 碲粉洗涤

取定向还原所得的粗碲粉置于 5 L 烧杯中,加入 100 g 草酸与 5 L 水充分溶解并搅拌均匀,置于水浴锅中搅拌洗涤 3 h,搅拌桨转速为 400 r/min,水热反应温度为 90 ℃。草酸洗涤完成后,待洗涤液沉降后分离上清液和碲粉,向碲粉中补充 5 L 水,置于超声波装置中超声洗涤 1 h,超声水洗完成后,过滤得到碲粉,烘干后测定其纯度。ICP 减量法分析碲粉纯度,测定结果见表 6。可看出 2 种物料经过洗涤得到的粗碲粉纯度均达到 99% 以上,杂质含量较低,可直接用于真空蒸馏法制备高纯碲粉。采用上述方法处理碲化铜渣和分银炉精炼渣 2 种含碲物料,共制得纯度高于 99% 的碲粉分别 10. 80 kg 和 11. 98 kg,其中碲化铜渣所得碲粉纯度为 99. 05% (减量法)和 99. 34%、99. 24%、99. 25% (直测法),分银炉精炼渣所得碲粉纯度为 99. 37% (减量法)和 99. 22%、99. 35%、99. 16% (直测法)。

表6 粗碲粉主要化学成分

Table 6 Main chemical compositions of coarse tellurium powder

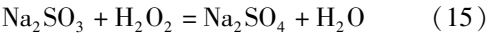
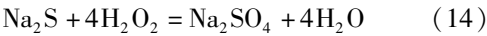
粗碲粉	Te	Se	Cu	Pb	Na	Fe	Ca	Al	Ag
碲化铜渣产粗碲粉	99. 05	0. 43	0. 30	0. 03	0. 04	0. 09	0. 02	0. 01	0. 02
分银炉精炼渣产粗碲粉	99. 37	0. 26	0. 19	0. 02	0. 05	0. 07	0. 01	0. 01	0. 01

3.4 尾液处理

为了保证硫化转型和定向还原过程的效率,加入的硫化钠和亚硫酸钠需要较大的过量系数,因此在工业应用中需要对还原后液进行处理。由表 5 中可看出,还原后液中的钠含量较高,其他杂质含量较低,需要对其回收。对碲化铜渣和分银炉精炼渣的

还原后液的 COD(Chemical Oxygen Demand, 化学需氧量)进行了检测,结果如表 7 所示。从表中可看出,还原后液的 COD 均较高,这是由于在浸出和还原过程中低价含硫试剂加入量较高,其中碲化铜渣处理过程中所需过量系数更高。为了更好地进行尾液处理,回收尾液中的钠和硫,需要对其进行氧化、

结晶等工序的回收,主要反应式见式(14)~(15)。



取部分上述定向还原过程得到的分银炉精炼渣和碲化铜渣的还原后液置于烧杯中,分别采用蠕动泵缓慢加入体积量 1~2 倍的过氧化氢(30%),置于水浴锅中在常温下搅拌氧化反应 2 h。碲化铜渣尾液的氧化后液直接蒸发结晶得到硫酸钠晶体。再向分银炉精炼渣尾液的氧化后液中加入浓硫酸调节 pH 值至 1.0~2.0,再加入少量亚硫酸钠沉硒,过滤后再加入少量过氧化氢氧化残留的亚硫酸钠,最后将尾液进行蒸发结晶,得到硫酸钠晶体。

表 7 还原后液的氧化处理

Table 7 Oxidation treatment of the reduced solution

分析项	碲化铜还	分银炉精炼
	原后液	渣还原后液
	(尾液)	(尾液)
还原后液 COD/(g·L ⁻¹)	132	104
30% H ₂ O ₂ 理论需求量/(mL·L ⁻¹)	842	663
氧化后液 COD/(g·L ⁻¹)	0	0
30% H ₂ O ₂ 实际加入量/(mL·L ⁻¹)	1 000	1 000
30% H ₂ O ₂ 利用率/%	84.2	66.3

从表 5 中可看出,分银炉精炼渣还原后液中含有部分硒,通过调节 pH 值可以对其进行进一步回收,在亚硫酸钠过量系数为 10 倍的条件下,最终硒的还原率为 80.50%,还原硒的化学成分如表 8 所示,硒总直收率 50.84%。

表 8 还原硒的主要成分

Table 8 Main components of reduced selenium %

元素	Se	Te	Sb	Cu	As	Na
含量	82.63	17.30	0.07	0.13	0.04	0.03

将碲化铜渣尾液的氧化后液和分银炉精炼渣尾液的沉硒后液混合后统一处理。尾液氧化-结晶产物的 XRD 谱图如图 7 所示,化学成分见表 9,XRD 谱图中均为硫酸钠晶体的衍射峰,硫酸钠结晶产物纯度可达 95.59%;最终每升还原后液回收 Na₂SO₄ 476 g,回收率(以钠计)可达 100%。

3.5 全流程物料衡算

硫化转型-定向还原法分离回收碲化铜渣和分

表 9 结晶硫酸钠的主要成分

Table 9 Main components of crystalline sodium sulfate %

成分	Na ₂ SO ₄	Te	As	K	Bi	Al	Cu	Li
含量	95.59	3.25	0.14	0.85	0.05	0.07	0.04	0.01

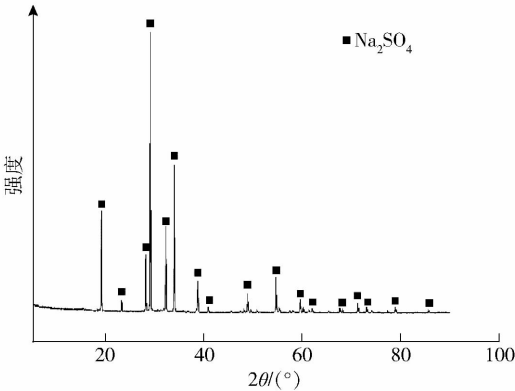


图 7 还原后液蒸发结晶产品的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD spectrum of liquid evaporation crystallization product after reduction

银炉精炼渣中碲的物料平衡计算见表 10。从表中可看出,对于碲化铜渣,原料的碲含量为 34.63%,其浸出率可达 97.00%,还原率可达 99.75%,总直收率可达 96.76%;对于分银炉精炼渣,原料中碲含量为 28.16%,浸出率可达 99.75%,还原率可达 91.49%,总直收率可达 91.26%。可见采用硫化转型-定向还原法处理 2 种物料的效果均较好,碲的回收率高,浸出剂和还原剂的成本较低,产物粗碲粉的纯度可达 99% 以上,是一种高效、经济的碲回收工艺。

表 10 物料平衡计算(每吨原料)

Table 10 Material balance calculation (per ton of raw materials)

参数	碲化铜渣	分银炉精炼渣
原料中碲/kg	346.3	281.6
工业硫化钠(60%)/t	14.0	5.2
水/m ³	10	10
浸出液/m ³	17.0	10.6
浸出液中碲/kg	335.9	280.9
浸出率/%	97.00	99.75
亚硫酸钠用量/t	5.1	4.2
还原后液/m ³	17.0	10.6
还原后液中碲/kg	0.85	23.83
还原率/%	99.75	91.49
直收率/%	96.76	91.26

4 结论

本文针对目前碲回收效果较差、处理工艺流程长等问题提出了“硫化转型-定向还原”法回收碲的工艺。分别以铜阳极泥处理过程中产生的碲化铜渣和分银炉精炼渣副产物为原料进行研究,具体结论如下。

1)对碲化铜渣和分银炉精炼渣原料进行了分析表征,二者的含碲量分别为 34.63% 和 28.16%,其中碲化铜渣的碲以 Cu_2Te 和 Cu_5Te_3 的形态赋存,分银炉精炼渣中碲的原料以 Te_2O_5 的形态赋存。

2)在硫化转型过程中,在 60% 硫化钠过量系数分别为 10 倍和 6 倍、液固比 10:1、转速 400 r/min、温度分别为 90 ℃ 和 40 ℃ 的条件下反应 3 h,碲化铜渣和分银炉精炼渣的碲浸出率分别为 97.00% 和 99.75%。

3)在定向还原过程中,在无水亚硫酸钠过量系数 5 倍、转速 400 r/min、反应温度 70 ℃ 的条件下反应 3 h,碲化铜渣和分银炉精炼渣浸出液的碲还原率分别为 99.75% 和 91.49%,

4)采用该工艺处理碲化铜渣和分银炉精炼渣产出碲粉的总直收率分别为 96.76% 和 91.26%,粗碲粉的纯度达到 99% 以上,可直接用于后续真空蒸馏脱杂等高纯化工序。

5)对尾液进行了分析与处理,碲化铜渣和分银炉精炼渣的还原后液的 *COD* 分别为 132 g/L 和 104 g/L。分银炉精炼渣还原后液中的硒经氧化、中和、还原后回收率可达 80.50%,尾气中的钠和硫在氧化后均可通过蒸发结晶回收,得到硫酸钠晶体。

综上所述,“硫化转型-定向还原”法回收碲原料适应性较好,可处理不同形态的含碲物料,且具有回收率高、产物碲粉纯度高、所需药剂成本低,工艺流程短等显著优势。

[参考文献]

- [1] 肖鹏,王红军,叶逢春,等. 稀散金属硒、碲回收工艺现状与展望[J]. 金属矿山, 2020(4): 52-60.
XIAO Peng, WANG Hongjun, YE Fengchun, et al. Current status and prospect of recovery process for rare and scattered metals selenium and tellurium[J]. Metal Mine, 2020(4): 52-60.
- [2] 胡智向,朱刘,王晓峰. 碲的资源分布与工业应用[J]. 广东化工, 2014, 41(20): 76-78.
HU Zhixiang, ZHU Liu, WANG Xiaofeng. Resource distribution and industrial application of tellurium[J]. Guangdong Chemical

- Industry, 2014, 41(20): 76-78.
- [3] LI Z, QIU F, TIAN Q, et al. Production and recovery of tellurium from metallurgical intermediates and electronic waste: a comprehensive review[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 366: 132796.
- [4] Alireza Mahmoudi, Sina Shakibania, Mohammad Mokmeli, et al. Tellurium, from copper anode slime to high purity product: a review paper[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020, 51(6): 2555-2575.
- [5] 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(2): 3-7,30.
XU Zhipeng, LI Dong, GUO Xueyi. Research progress on separation and extraction process of tellurium[J]. Journal of Metal Materials and Metallurgical Engineering, 2014, 42(2): 3-7,30.
- [6] 何几文,刘欢,胡智东,等. 铜阳极泥中碲的回收研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2018, 46(4): 20-28,49.
HE Jiwen, LIU Huan, HU Zhidong, et al. Research progress on tellurium recovery from copper anode slime[J]. Rare Metals & Cemented Carbides, 2018, 46(4): 20-28,49.
- [7] 王俊娥,张焕然,袁水平,等. 从碲化亚铜渣中回收碲[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(2): 46-48.
WANG Jun'e, ZHANG Huanran, ZHONG Shuiping, et al. Recovery of tellurium from copper telluride slag[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(2): 46-48.
- [8] 李玉东,叶钟林,沙梅. 分银炉碲渣提取精碲的生产实践[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(4): 17-19.
LI Yudong, YE Zhonglin, SHA Mei. Production practice of extracting refined tellurium from silver-rich furnace slag[J]. Rare Metals & Cemented Carbides, 2015, 43(4): 17-19.
- [9] 马辉. 从碲渣中浸出和分离碲的工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.
MA Hui. Process research on leaching and separation of tellurium from tellurium slag[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [10] 汪金良,胡华舟,陈亚州. 铅阳极泥苏打渣中 Te、Bi、Cu 浸出试验研究[J]. 湿法冶金, 2018, 37(4): 276-280.
WANG Jinliang, HU Huazhou, CHEN Yazhou. Experimental study on leaching of Te, Bi, and Cu from lead anode slime soda slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2018, 37(4): 276-280.
- [11] 陈海军. 碲渣提取精碲的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2014, 43(2): 40-42.
CHEN Haijun. Production practice of extracting refined tellurium from tellurium slag[J]. China Nonferrous Metals Metallurgy, 2014, 43(2): 40-42.
- [12] XU L, XIONG Y, SONG Y, et al. Recycling of copper telluride from copper anode slime processing: Toward efficient recovery of tellurium and copper[J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105436.
- [13] XU L, XIONG Y, ZHANG G, et al. An environmental-friendly

- process for recovery of tellurium and copper from copper telluride [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272: 122723.
- [14] FAN Y, YANG Y, XIAO Y, et al. Recovery of tellurium from high tellurium-bearing materials by alkaline pressure leaching process: Thermodynamic evaluation and experimental study [J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 139: 95–99.
- [15] 李玉东, 夏挺, 叶钟林, 等. 碲化铜物料提取精确的试验研究 [J]. *云南冶金*, 2019, 48(1): 49–52.
LI Yudong, XIA Ting, YE Zhonglin, et al. Experimental study on extracting refined tellurium from copper telluride materials [J]. *Yunnan Metallurgy*, 2019, 48(1): 49–52.
- [16] GUO X, XU Z, LI D, et al. Recovery of tellurium from high tellurium-bearing materials by alkaline sulfide leaching followed by sodium sulfite precipitation [J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 355–361.
- [17] XU Z, GUO X, LI D, et al. Selective recovery of Sb and Te from the sodium sulfide leach solution of Te-bearing alkaline skimming slag by drop-wise H_2O_2 addition followed by $Na_2S-Na_2SO_3$ precipitation [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 191: 105219.
- [18] XU Z, GUO X, LI D, et al. Leaching kinetics of tellurium-bearing materials in alkaline sulfide solutions [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2020, 41(1): 1–10.
- [19] LIU Z W, GUO X Y, TIAN Q H, et al. A systematic review of gold extraction: fundamentals, advancements, and challenges toward alternative lixiviants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129778.

Tellurium recovery from copper telluride slag and refining slag by sulfide leaching-selective reduction process

ZHANG Jirun¹, KONG Desong¹, YOU Jun¹, ZHANG Shangfa¹, DONG Jingcheng¹, YUAN Jie¹,
LIU Zuowei², DONG Bo², XU Zhipeng², TIAN Qinghua²

(1. Southwest Copper Branch of Yunnan Copper Co. Ltd., Kunming 650102, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this study, “sulfide leaching-selective reduction” process was proposed for tellurium recovery. The copper telluride slag and refining slag from the silver separation furnace in the process of anode slime treatment process was used as the raw materials in this study. In the sulfide leaching process, the sodium sulfide excess coefficient was 10 and 6 times, the solid to liquid ratio was 10:1, the rotation speed was 400 r/min, the temperature was 90 °C and 40 °C, and the time was 3 h. Under these conditions, the tellurium leaching efficiencies of the two were 97.00% and 99.75%, respectively. In the directed reduction process, the sodium sulfite excess coefficient was 5 times, the rotation speed was 400 r/min, the temperature was 70 °C, and the time was 3 h. Under these conditions, the tellurium reduction ratios of the two were 99.75% and 91.49%, respectively. The total tellurium recoveries of the two were 96.76% and 91.26%, respectively. The purity of coarse tellurium powder was higher than 99%. The selenium in the waste liquid after selective reduction was further recovered. The excessive sodium and sulfur in the waste liquid can be recovered by evaporation and crystallization after oxidation. Generally, the total process performed good adaptability, high recovery, high product purity, low cost and short process flow in tellurium recovery.

Key words: tellurium recovery; copper anode slime; sulfide leaching; selective reduction; sodium sulfate; solid waste treatment; copper telluride slag; refining slag from silver separation furnace