



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111394584 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 15

(21) 申请号 202010274361.0

C01B 19/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.04.09

审查员 马俪

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111394584 A

(43) 申请公布日 2020.07.10

(73) 专利权人 金川集团股份有限公司

地址 737103 甘肃省金昌市金川路98号

(72) 发明人 廉会良 朱建斌 吴建明 周鹤立
乔保民

(74) 专利代理机构 中国有色金属工业专利中心
11028

代理人 范威

(51) Int. Cl.

C22B 7/04 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

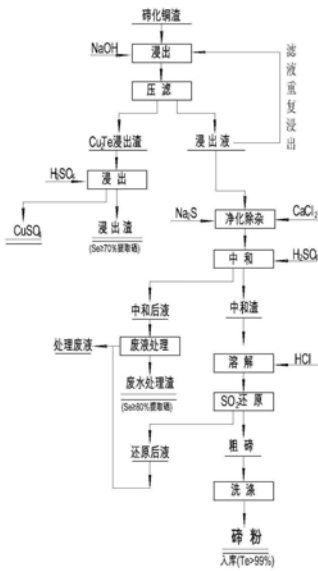
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法

(57) 摘要

本发明方法提供了一种从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,包括铜碲渣的碱浸、净化、中和、溶解、还原以及铜碲渣碱浸渣的处理等步骤。本发明方法能够有效地分离回收碲、硒、铜等有价值金属,工艺简单,操作方便,碲粉品位可达99%以上,粗硒品位达到70%~80%,硫酸铜溶液浓度可达50g/L~60g/L。



1. 一种从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

步骤(1):将固液质量比为1:(5~6)的碲化铜渣与浓度为8%~12%的氢氧化钠溶液混合均匀后得到混合物,将混合物置于反应釜中,将反应釜中的混合物加热至85℃~90℃、反应3h~4h,再将反应釜中混合物冷却至50℃~60℃后过滤得到碱浸液和碱浸渣;

步骤(2):将步骤(1)碱浸渣与浓度为25%~30%的硫酸按固液质量比为1:(5~6)混合后加热至80℃~85℃、反应3h~4h,过滤后得到硫酸铜溶液及粗硒;

步骤(3):向步骤(1)中得到的碱浸液中加入硫化钠及氯化钙,将加入硫化钠及氯化钙后的碱浸液加热至60℃~70℃、反应2h~3h、静置3h~4h后过滤,得到净化后液和第一滤渣;

步骤(4):将步骤(3)中的净化后液升温至60℃~65℃后,用浓度为20%~25%的稀硫酸将升温后的净化后液中和至pH为5~6,继续反应1h~2h,反应过程中补加硫酸使pH保持在5~6,反应完毕后过滤得到中和后液与中和渣;

步骤(5):将步骤(4)中得到的中和后液pH调节到1~2,将调节pH后的中和后液升温至80℃~85℃后通入二氧化硫还原后过滤,过滤得到粗硒渣;

步骤(6):将步骤(4)的中和渣与4mol/L~6mol/L的盐酸按固液质量比为1:(5~6)混合后升温至60℃~70℃、反应2h~3h后得到混合物料,将混合物料加入明胶或牛皮胶反应1h~2h后过滤得到盐酸浸出液;

步骤(7):将步骤(6)得到的盐酸浸出液加热至80℃~85℃后,通入二氧化硫还原后过滤得到第二滤渣,第二滤渣洗涤后得到碲粉。

2. 根据权利要求1所述的从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,步骤(5)中将调节pH后的中和后液升温至80℃~85℃后通入二氧化硫还原至用硫脲检测不变红后过滤;步骤(7)中将浸出液加热至80℃~85℃后,通入二氧化硫进行还原至用亚硫酸氢钠检测不变黑后过滤得到第二滤渣。

3. 根据权利要求1所述的从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,步骤(7)中第二滤渣用纯水洗涤2次~3次后得到纯度大于99%的碲粉。

4. 根据权利要求1所述的从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,步骤(1)中得到的碱浸液循环利用,二次浸出过滤后备用;步骤(3)中得到的第一滤渣装包堆存备用。

一种从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金技术领域,具体涉及一种从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法。

背景技术

[0002] 在稀贵金属冶金工业中,对碲化铜渣的处理常常选用碱浸-中和-电积工艺制备单质碲,碱浸后,碱浸液中尚有大量未反应的液碱对后期中中和硫酸造成浪费,同时生成的硫酸钠容易结晶洗出堵塞管道,此外,未将净化单独处理,造成中和渣中铅含量超标,影响碲产品的质量。因此有必要开发出一条简单易行从铜碲渣中分离回收碲、硒、铜的方法。

发明内容

[0003] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种采用碱浸、净化、中和、溶解、还原主流程工艺并对中间产物碱浸渣及中和后液进行处理的方法,能够从铜碲渣中分离回收碲、硒及铜。

[0004] 本发明采用以下技术方案:

[0005] 一种从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

[0006] 步骤(1):将固液质量比为1:(5~6)的碲化铜渣与浓度为8%~12%的氢氧化钠溶液混合均匀后得到混合物,将混合物置于反应釜中,将反应釜中的混合物加热至85℃~90℃、反应3h~4h,再将反应釜中混合物冷却至50℃~60℃后过滤得到碱浸液和碱浸渣;

[0007] 步骤(2):将步骤(1)碱浸渣与浓度为25%~30%的硫酸按固液质量比为1:(5~6)混合后加热至80℃~85℃、反应3h~4h,过滤后得到硫酸铜溶液及粗硒;

[0008] 步骤(3):向步骤(1)中得到的碱浸液中加入硫化钠及氯化钙,将加入硫化钠及氯化钙后的碱浸液加热至60℃~70℃、反应2h~3h、静置3h~4h后过滤,得到净化后液和第一滤渣;

[0009] 步骤(4):将步骤(3)中的净化后液升温至60℃~65℃后,用浓度为20%~25%的稀硫酸将升温后的净化后液中和至pH为5~6,继续反应1h~2h,反应过程中补加硫酸使pH保持在5~6,反应完毕后过滤得到中和后液与中和渣;

[0010] 步骤(5):将步骤(4)中得到的中和后液pH调节到1~2,将调节pH后的中和后液升温至80℃~85℃后通入二氧化硫还原后过滤,过滤得到粗硒渣;

[0011] 步骤(6):将步骤(4)的中和渣与4mol/L~6mol/L的盐酸按固液质量比为1:(5~6)混合后升温至60℃~70℃、反应2h~3h后得到混合物料,将混合物料加入明胶或牛皮胶反应1h~2h后过滤得到盐酸浸出液;

[0012] 步骤(7):将步骤(6)得到的盐酸浸出液加热至80℃~85℃后,通入二氧化硫还原后过滤得到第二滤渣,第二滤渣洗涤后得到碲粉。

[0013] 根据上述的从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,步骤(5)中将调节pH后的中和后液升温至80℃~85℃后通入二氧化硫还原至用硫脲检测不变红后过滤;步骤(7)中将浸出液加热至80℃~85℃后,通入二氧化硫进行还原至用亚硫酸氢钠检测不变黑

后过滤得到第二滤渣。

[0014] 根据上述的从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,步骤(7)中第二滤渣用纯水洗涤2次~3次后得到纯度大于99%的碲粉。

[0015] 根据上述的从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,其特征在于,步骤(1)中得到的碱浸液循环利用,二次浸出过滤后备用;步骤(3)中得到的第一滤渣装包堆存备用。

[0016] 本发明的有益技术效果:本发明方法涉及一种从铜碲废渣中分离回收碲、硒、铜的方法,包括铜碲渣的碱浸、净化、中和、溶解、还原以及铜碲渣碱浸渣的处理等步骤,将碲渣碱浸后,浸出液通过净化、中和、盐酸浸出还原生产碲粉;浸出渣使用稀硫酸浸出铜,生产硫酸铜及纯度大于70%的粗硒;中和后液经废液处理生产纯度大于80%的粗硒;提取出碲品位 $\geq 99\%$ 的碲粉。据此,本发明方法能够有效地实现铜碲渣中碲、硒、铜的分离回收,本发明方法操作简单,碲的回收率高。

附图说明

[0017] 图1是本发明的工艺流程图;

具体实施方式

[0018] 参见图1,本发明的一种从铜碲渣中分离提取碲、硒、铜的方法,包括以下步骤:

[0019] 步骤(1):将固液质量比为1:(5~6)的碲化铜渣与浓度为8%~12%的氢氧化钠溶液混合均匀后得到混合物,将混合物置于反应釜中,将反应釜中的混合物加热至85℃~90℃、反应3h~4h,再将反应釜中混合物冷却至50℃~60℃后过滤得到碱浸液和碱浸渣;碱浸液循环利用,二次浸出过滤后备用。

[0020] 步骤(2):将步骤(1)碱浸渣与浓度为25%~30%的硫酸按固液质量比为1:(5~6)混合后加热至80℃~85℃、反应3h~4h,过滤后得到硫酸铜溶液及粗硒;

[0021] 步骤(3):向步骤(1)中得到的碱浸液中加入硫化钠及氯化钙,将加入硫化钠及氯化钙后的碱浸液加热至60℃~70℃、反应2h~3h、静置3h~4h后过滤,得到净化后液和第一滤渣;第一滤渣装包堆存备用。

[0022] 步骤(4):将步骤(3)中的净化后液升温至60℃~65℃后,用浓度为20%~25%的稀硫酸将升温后的净化后液中和至pH为5~6,继续反应1h~2h,反应过程中补加硫酸使pH保持在5~6,反应完毕后过滤得到中和后液与中和渣。

[0023] 步骤(5):将步骤(4)中得到的中和后液pH调节到1~2,将调节pH后的中和后液升温至80℃~85℃后通入二氧化硫还原后过滤,过滤得到粗硒渣;优选的,步骤(5)中将调节pH后的中和后液升温至80℃~85℃后通入二氧化硫还原至用硫脲检测不变红后过滤。

[0024] 步骤(6):将步骤(4)的中和渣与4mol/L~6mol/L的盐酸按固液质量比为1:(5~6)混合后升温至60℃~70℃、反应2h~3h后得到混合物料,将混合物料加入明胶或牛皮胶反应1h~2h后过滤得到盐酸浸出液。

[0025] 步骤(7):将步骤(6)得到的盐酸浸出液加热至80℃~85℃后,通入二氧化硫还原后过滤得到第二滤渣,第二滤渣洗涤后得到碲粉;优选的,将浸出液加热至80℃~85℃后,通入二氧化硫进行还原至用亚硫酸氢钠检测不变黑后过滤得到第二滤渣。优选的,第二滤渣用纯水洗涤2次~3次后得到纯度大于99%的碲粉。

[0026] 经过本发明方法得到的碲粉品位为99%以上,粗硒品位为70%~80%,硫酸铜溶液浓度达50g/L~60g/L。

[0027] 本发明方法发生的主要反应为:

[0028] $2\text{Cu}_2\text{Te}+4\text{NaOH}+3\text{O}_2=2\text{Cu}_2\text{O}+2\text{Na}_2\text{TeO}_3+2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2\text{O}+\text{H}_2\text{SO}_4=\text{Cu}+\text{CuSO}_4+\text{H}_2\text{O}$;

[0029] $\text{Cu}^{2+}+\text{S}^{2-}=\text{CuS}\downarrow$; $\text{Na}_2\text{PbO}_2+\text{Na}_2\text{S}+2\text{H}_2\text{O}=\text{PbS}\downarrow+4\text{NaOH}$;

[0030] $\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{CaCl}_2=\text{CaSiO}_3\downarrow+2\text{NaCl}$; $\text{Na}_2\text{TeO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4=\text{TeO}_2\downarrow+\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$;

[0031] $\text{Na}_2\text{SeO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4=\text{H}_2\text{SeO}_3+\text{Na}_2\text{SO}_4$; $(\text{TeCl}_6)^{2-}+2\text{NaHSO}_3+2\text{H}_2\text{O}=\text{Te}\downarrow+2\text{HSO}_4^-+4\text{HCl}+2\text{NaCl}$;

[0032] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细的说明。

[0033] 实施例1

[0034] 按固液质量比1:5将碲化铜渣与浓度为10%的氢氧化钠溶液混合均匀后置于反应釜中,将反应釜加热至85℃、反应3h,待冷却至50℃后过滤得到碱浸液和碱浸渣,碱浸液循环利用,二次浸出后过滤进行净化处理。将碱浸渣与浓度为30%的硫酸按固液质量比为1:5混合后加热至80℃、反应3h,过滤得硫酸铜溶液及粗硒,硫酸铜溶液浓度为45g/L,粗硒品位为77.8%。向碱浸液中加入适量硫化钠及氯化钙,加热至60℃、反应2h后静置4h过滤,得到净化后液和第一滤渣;将净化后液升温至60℃后用浓度为20%的稀硫酸中和至pH=5,继续反应2h,反应过程中补加硫酸使pH保持在5,反应完毕后过滤得到中和后液与中和渣;将中和后液调节pH到1,升温至80℃通入二氧化硫还原至用硫脲检测不变红后,过滤得粗硒渣,得到的粗硒品位为90.12%。将中和渣与6mol/L盐酸按固液质量比1:6混合后升温至60℃,反应2h后,加入明胶继续反应1h,然后过滤得到盐酸浸出液。将盐酸浸出液加热升温至80℃,通入二氧化硫进行还原至用亚硫酸氢钠检测不变黑后过滤,得到第二滤渣,第二滤渣用纯水洗涤2次后得到纯度为99.72%的碲粉。

[0035] 实施例2

[0036] 按固液质量比1:6将碲化铜渣与浓度为10%的氢氧化钠溶液混合均匀后置于反应釜中,将反应釜加热至90℃、反应4h,待冷却至60℃后过滤得到碱浸液和碱浸渣,碱浸液循环利用,二次浸出后过滤进行净化处理。将碱浸渣与浓度为30%的硫酸按固液质量比为1:6混合后加热至85℃、反应4h,过滤得硫酸铜溶液及粗硒,硫酸铜溶液浓度为49.36g/L,粗硒品位为79.69%。向碱浸液中加入适量硫化钠及氯化钙,加热至70℃、反应2h后静置4h过滤,得到净化后液和第一滤渣;将净化后液升温至65℃后用浓度为25%的稀硫酸中和至pH=6,继续反应2h,反应过程中补加硫酸使pH保持在6,反应完毕后过滤得到中和后液与中和渣;将中和后液调节pH到2,升温至85℃通入二氧化硫还原至用硫脲检测不变红后,过滤得粗硒渣,得到的粗硒品位为91.34%。将中和渣与6mol/L盐酸按固液质量比1:6混合后升温至70℃,反应2h后,加入牛皮胶继续反应1h,然后过滤得到浸出液。将浸出液加热升温至85℃,通入二氧化硫进行还原至用亚硫酸氢钠检测不变黑后过滤,得到第二滤渣,第二滤渣用纯水洗涤2次后得到纯度为99.44%的碲粉。

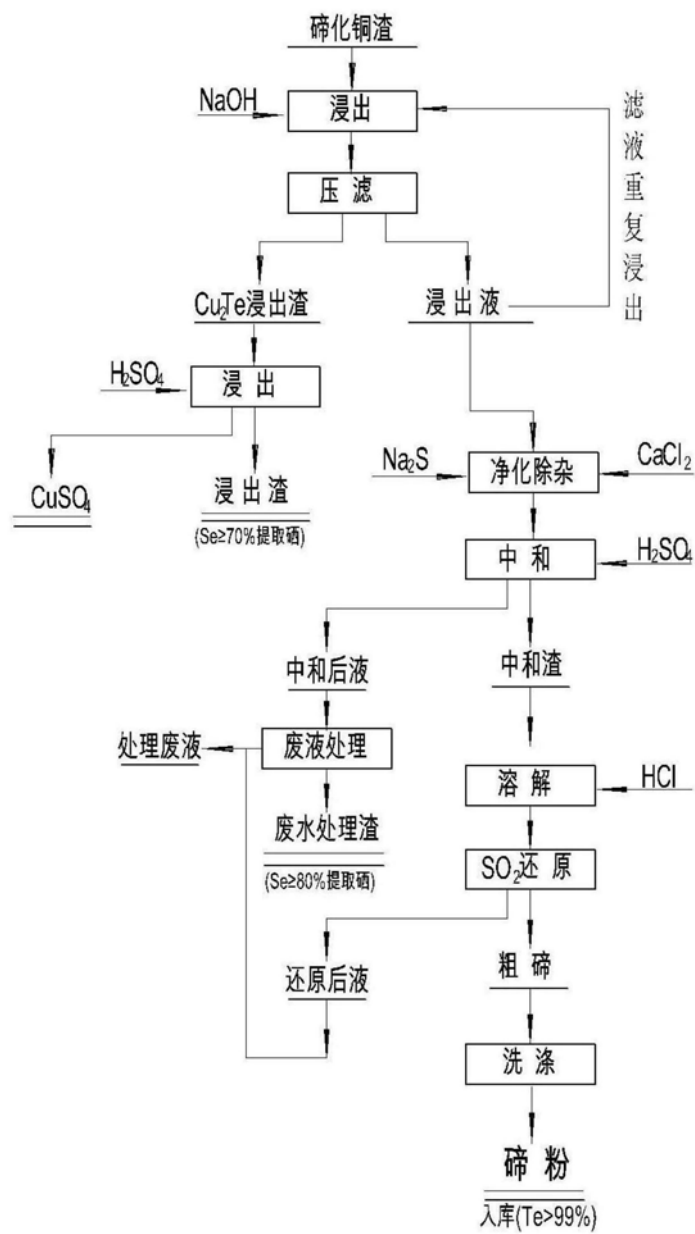


图1