

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101508426 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200910042937.4

(22) 申请日 2009.03.24

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路1号

(72) 发明人 刘伟锋 杨天足 马辉 张杜超

刘伟 任晋

(74) 专利代理机构 中南大学专利中心 43200

代理人 胡燕瑜

(51) Int. Cl.

C01B 19/02(2006.01)

审查员 赵楠

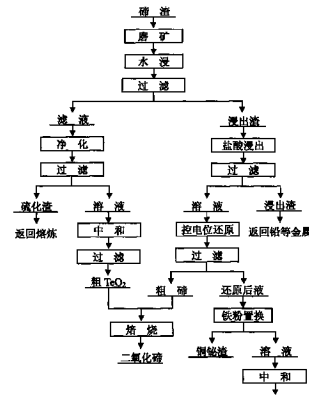
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种从碲渣中分离碲的方法

(57) 摘要

一种从碲渣中分离碲的方法,本发明先将碲渣磨矿后在水溶液中浸出,水浸液经过净化和中和后产出二氧化碲;水浸渣在盐酸体系中盐酸浸出,酸浸液冷却后过滤,酸浸渣返回阳极泥处理过程;酸浸液经过控电位还原产出粗碲,粗碲和中和产出的二氧化碲经过焙烧脱杂后得到纯二氧化碲;还原后液再分别用传统方法回收铜铋锡等有价金属。本发明碲总浸出率高达98%以上,产出的粗碲杂质元素含量低,返渣少,对设备的改造幅度小,处理时间短、处理成本低。



1. 一种从碲渣中分离碲的方法,其特征在于包括以下步骤:

①水浸

将碲渣破碎至粒径为 0.044 ~ 0.42mm 的粉末,在温度 60 ~ 90℃、溶液体积 L : 固体质量 kg 的液固比为 3 ~ 5 : 1、搅拌速度 100 ~ 200r/min 的条件下浸出 1 ~ 4h,反应完成后过滤,得到水浸渣和水浸液;

②净化与中和

将水浸液加热至 60 ~ 80℃,按照每升溶液分别加入 2 ~ 4g 硫化钠和 5 ~ 8g 氯化钙去除溶液中的铅和硅杂质,然后继续搅拌 1 ~ 3h 后过滤,滤渣返回回收铅;净化后的溶液加热至 50 ~ 80℃,用 2 ~ 4mol/L 的硫酸溶液中和至 pH = 4 ~ 6,再继续搅拌 1 ~ 2h 后过滤,过滤渣即为粗二氧化碲;

③盐酸浸出

步骤①得到的水浸渣在盐酸浓度 3 ~ 6mol/L、温度 30 ~ 85℃、液固比为 2 ~ 6 : 1、搅拌速度 100 ~ 200r/min 的条件下浸出,浸出时间 2 ~ 4h,待反应完成后冷却至室温过滤,得到酸浸液和酸浸渣;

④控电位还原

将酸浸液加热至温度 30 ~ 80℃,以铂电极为工作电极,饱和氯化钾甘汞电极为参比电极测定溶液的电位,边搅拌边加入浓度为 150 ~ 300g/L 的亚硫酸钠溶液,控制终点电位为相对甘汞电极 200 ~ 300mV,待电位稳定后继续搅拌 0.5h 后趁热过滤,过滤渣即为粗碲粉,粗碲粉用 2 ~ 6mol/L 的盐酸溶液洗涤;

⑤焙烧

将步骤②的粗 TeO_2 和步骤④粗碲粉置于不锈钢盘中,在料层厚度 20 ~ 50mm 和温度 390 ~ 500℃下焙烧 1 ~ 4h。

2. 根据权利要求 1 所述的从碲渣中分离碲的方法,其特征在于所述的氯化钙、硫化钠、硫酸、盐酸和亚硫酸钠均为工业级试剂。

一种从碲渣中分离碲的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及冶金领域中湿法冶金过程,特别是从碲渣中分离碲的湿法冶金方法。

背景技术

[0002] 重金属铜铋等金属电解精炼过程中产生的阳极泥富集了贵金属和分散金属,传统的阳极泥火法处理工艺中,碲富集于氧化精炼过程产生的苏打渣中,又称碲渣,是提取碲的重要原料。从苏打渣中提取碲的工艺过程是先将苏打渣破碎至 10 ~ 30mm,再经过湿式球磨后搅拌浸出,浸出渣返回贵铅炉处理,浸出液加入硫化钠和氯化钙以脱除铅、铜和硅等杂质,净化后的溶液用硫酸中和至 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 得到二氧化碲;二氧化碲经过焙烧后溶解于氢氧化钠溶液中进行电积,阴极碲用稀的草酸溶液洗涤后熔铸产出碲锭。另外,粗铋碱性精炼过程产生的碲渣也是回收碲的原料之一,从该碲渣中提取碲的生产过程与从苏打渣中提取碲的工艺过程相似,唯一不同的是水浸渣返回主流程回收铋。彭容秋著的《重金属冶金工厂原料的综合利用》,中南大学出版社,2006, P56 ~ 60 介绍的就是该方法。

[0003] 上述碲渣的处理方法存在如下缺点:

[0004] (1) 碲渣水浸时碲浸出率低,导致碲直收率低(仅 50%)且返渣多;

[0005] (2) 中和沉淀二氧化碲时,沉淀物中易夹杂铋等杂质金属;

[0006] (3) 水浸渣返回原重金属阳极泥的处理过程,不能直接回收其中的铜锡等有价金属。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种能有效地从碲渣中分离碲等金属的湿法冶金方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:碲渣磨矿后在水溶液中浸出,水浸液经过净化和中和后产出二氧化碲;水浸渣在盐酸体系中盐酸浸出,酸浸液冷却后过滤,酸浸渣返回阳极泥处理过程;酸浸液经过控电位还原产出粗碲,粗碲和中和产生的二氧化碲经过焙烧脱杂后得到纯二氧化碲;还原后液再分别用传统方法回收铜铋锡等有价金属。

[0009] 具体的工艺过程和工艺参数如下:

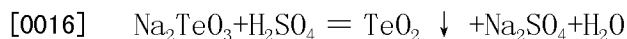
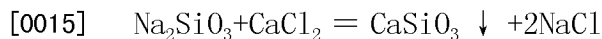
[0010] 1 水浸

[0011] 将碲渣破碎至粒径为 0.044 ~ 0.42mm 的粉末,在温度 60 ~ 90°C、液固比(溶液体积 L : 固体质量 kg) 为 3 ~ 5 : 1、搅拌速度 100 ~ 200r/min 的条件下浸出 1 ~ 4h,反应完成后过滤,得到水浸渣和水浸液。

[0012] 2 净化与中和

[0013] 将水浸液加热至 60 ~ 80°C,按照每升溶液分别加入 2 ~ 4g 硫化钠和 5 ~ 8g 氯化钙以脱除溶液中的铅和硅等杂质,然后继续搅拌 1 ~ 3h 后过滤,滤渣返回回收铅;净化后的溶液加热至 50 ~ 80°C,用 2 ~ 4mol/L 的硫酸溶液中和至 $\text{pH} = 4 \sim 6$,再继续搅拌 1 ~ 2h 后过滤,过滤渣即为粗二氧化碲,发生的化学反应为:

[0014] $\text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbS} \downarrow + 4\text{NaOH}$



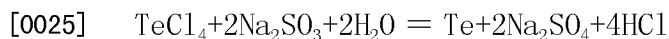
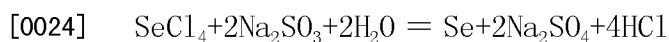
[0017] 3 盐酸浸出

[0018] 水浸渣在盐酸浓度 3 ~ 6mol/L、温度 30 ~ 85℃、液固比（溶液体积 L：固体质量 kg）为 2 ~ 6：1、搅拌速度 100 ~ 200r/min、时间 2 ~ 4h 的条件下浸出，待反应完成后冷却至室温过滤，得到酸浸液和酸浸渣，发生的化学反应为：



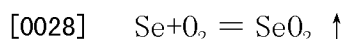
[0022] 4 控电位还原

[0023] 将酸浸液加热至温度 30 ~ 80℃，以铂电极为工作电极，饱和氯化钾甘汞电极为参比电极测定溶液的电位，边搅拌边加入浓度为 150 ~ 300g/L 的亚硫酸钠溶液，控制终点电位 200 ~ 300mV（相对甘汞电极），待电位稳定后继续搅拌 0.5h 后趁热过滤，过滤渣即为粗碲粉，粗碲粉用 2 ~ 6mol/L 的盐酸溶液洗涤，发生的化学反应为：



[0026] 5 焙烧

[0027] 将粗 TeO_2 和粗碲粉置于不锈钢盘中，在料层厚度 20 ~ 50mm 和温度 390 ~ 500℃ 下焙烧 1 ~ 4h，待物料变为白色或者淡黄色时反应完成。发生的主要反应为：



[0030] 以上所述的氯化钙、硫化钠、硫酸、盐酸和亚硫酸钠均为工业级试剂。

[0031] 本发明适用于贵金属氧化精炼过程和粗铋火法精炼过程中产出的碲渣，其主要成分范围为：Te 3 ~ 32%、Pb 2 ~ 10%、Bi 2 ~ 20%、Sn 1 ~ 5%、Se 0.10 ~ 1.2、Cu 2 ~ 30%；也适合于处理碲原生矿、碲铋矿和铜碲渣等物料。

[0032] 本发明与传统的碲渣处理流程比较，有以下优点：1 碲渣水浸渣进一步酸性浸出，碲总浸出率高达 98% 以上；2 浸出液在高酸度下控电位还原，不仅可以准确控制亚硫酸钠的加入量，而且产出的粗碲杂质元素含量低；3 粗碲粉焙烧过程中不仅有效脱除了杂质硒，而且使碲氧化为二氧化碲有利于氢氧化钠溶解；4 增加的盐酸浸出过程，不仅直接回收了碲渣中的铜锡等金属，而且降低了返渣的量；5 本发明对设备的改造幅度小，处理时间短、处理成本低。

附图说明

[0033] 图 1：本发明工艺流程示意图。

具体实施方式

[0034] 实施例 1：取含 Te 8.5%、Se 0.45%、Cu 9.6%、Bi 12% 的铜冶炼过程产出的碲渣 1000g，磨细至粒度 100% 小于 0.074mm，在温度 80℃、液固比 3：1、搅拌速度 150r/min 的条件下浸出 3h 后过滤，水浸液体积为 3.1L，成分 (g/L)：Te 13.2、Se 0.58；水浸渣烘干

后称重为 720g, 含碲 6.14%, 碲渣水浸时的浸出率为 48.0%。将水浸液加热至 80℃后加入 6.8g 硫化钠和 16g 氯化钙, 继续搅拌 1h 后过滤, 净化后液用 3mol/L 的硫酸溶液中和至 pH = 5 时继续搅拌 2h 后过滤, 产出的粗二氧化碲烘干后重量为 53g, 含碲 76.0%。

[0035] 水浸渣在体积 2.8L、4mol/L 的盐酸溶液中搅拌浸出, 控制温度 80℃、搅拌速度 150r/min 搅拌 2h 后, 冷却至室温过滤, 浸出渣经过洗涤烘干后称重为 120g, 其中碲含量为 0.24%, 水浸和酸浸后碲的总浸出率 99.7%; 酸浸液体积为 2.8L, 成分 (g/L): Te 15.72、Se 0.96、Cu 34.15、Bi 42.75。酸浸液加热至温度 75℃, 缓慢加入浓度为 240g/L 的亚硫酸钠溶液, 待相对甘汞电极电位为 230mV 时停止加入亚硫酸钠溶液, 电位稳定后继续搅拌 0.5h, 趁热过滤, 粗碲粉用 4mol/L 的盐酸溶液 1.0L 洗涤后, 在温度 100℃的烘箱中烘干。还原后液中碲含量 0.05g/L, 碲的还原率 99.5%; 产出粗碲渣 46.68g, 其成分为 (%): Te 94.3、Se 4.9、Cu 0.06、Si 0.035、Pb 0.08、Bi 0.09、Sb 0.010。

[0036] 将中和产出的 53g 粗二氧化碲和 46.68g 粗碲置于不锈钢盘中, 在料层厚度 30mm 下保持温度 450 ~ 460℃焙烧 3h, 待物料颜色变白后出炉冷却。产出二氧化碲 106.7g, 其成分为 (%): Te 78.5、Se 0.04、Cu 0.02、Si 0.035、Pb 0.05、Bi 0.05、Sb 0.08; 碲的直收率为 98.5%。

[0037] 实施例 2: 取含 Te 36%、Se 0.6%、Cu 6%、Bi 24% 的铋冶炼过程产出的碲渣 500g, 磨细至粒度 100% 小于 0.074mm, 在温度 80℃、液固比 3 : 1、搅拌速度 150r/min 的条件下浸出 4h 后过滤, 水浸液体积为 1.6L, 成分 (g/L): Te 57.37、Se 0.75; 水浸渣烘干后称重为 350g, 含碲 25.2%, 碲渣水浸时的浸出率为 51.0%。将水浸液加热至 80℃后加入 4.8g 硫化钠和 10g 氯化钙, 继续搅拌 1h 后过滤, 净化后液用 4mol/L 的硫酸溶液中和至 pH = 5 时继续搅拌 2h 后过滤, 产出的粗二氧化碲烘干后重量为 120g, 含碲 76.5%。

[0038] 水浸渣在体积 1.4L、6mol/L 的盐酸溶液中搅拌浸出, 控制温度 80℃、搅拌速度 150r/min 搅拌 2h 后, 冷却至室温过滤, 浸出渣经过洗涤烘干后称重为 40g, 其中碲含量为 0.95%, 水浸和酸浸后碲的总浸出率 99.8%; 酸浸液体积为 1.5L, 成分 (g/L): Te 58.8、Se 1.2、Cu 20.15、Bi 79.6。酸浸液加热至温度 75℃, 缓慢加入浓度为 240g/L 的亚硫酸钠溶液, 待相对甘汞电极电位为 210mV 时停止加入亚硫酸钠溶液, 电位稳定后继续搅拌 0.5h, 趁热过滤, 粗碲粉用 6mol/L 的盐酸溶液 0.5L 洗涤后, 在温度 100℃的烘箱中烘干。还原后液中碲含量 0.06g/L, 碲的还原率 99.5%; 产出粗碲渣 89.32g, 其成分为 (%): Te 98.6、Se 1.3、Cu 0.08、Si 0.035、Pb 0.09、Bi 0.10、Sb 0.010。

[0039] 将中和产出的 120g 粗二氧化碲和 89.32g 粗碲置于不锈钢盘中, 在料层厚度 25mm 下保持温度 450 ~ 460℃焙烧 3h, 待物料颜色变白后出炉冷却。产出二氧化碲 223.5g, 其成分为 (%): Te 79.6、Se 0.03、Cu 0.04、Si 0.035、Pb 0.05、Bi 0.07、Sb 0.08; 碲的直收率为 98.8%。

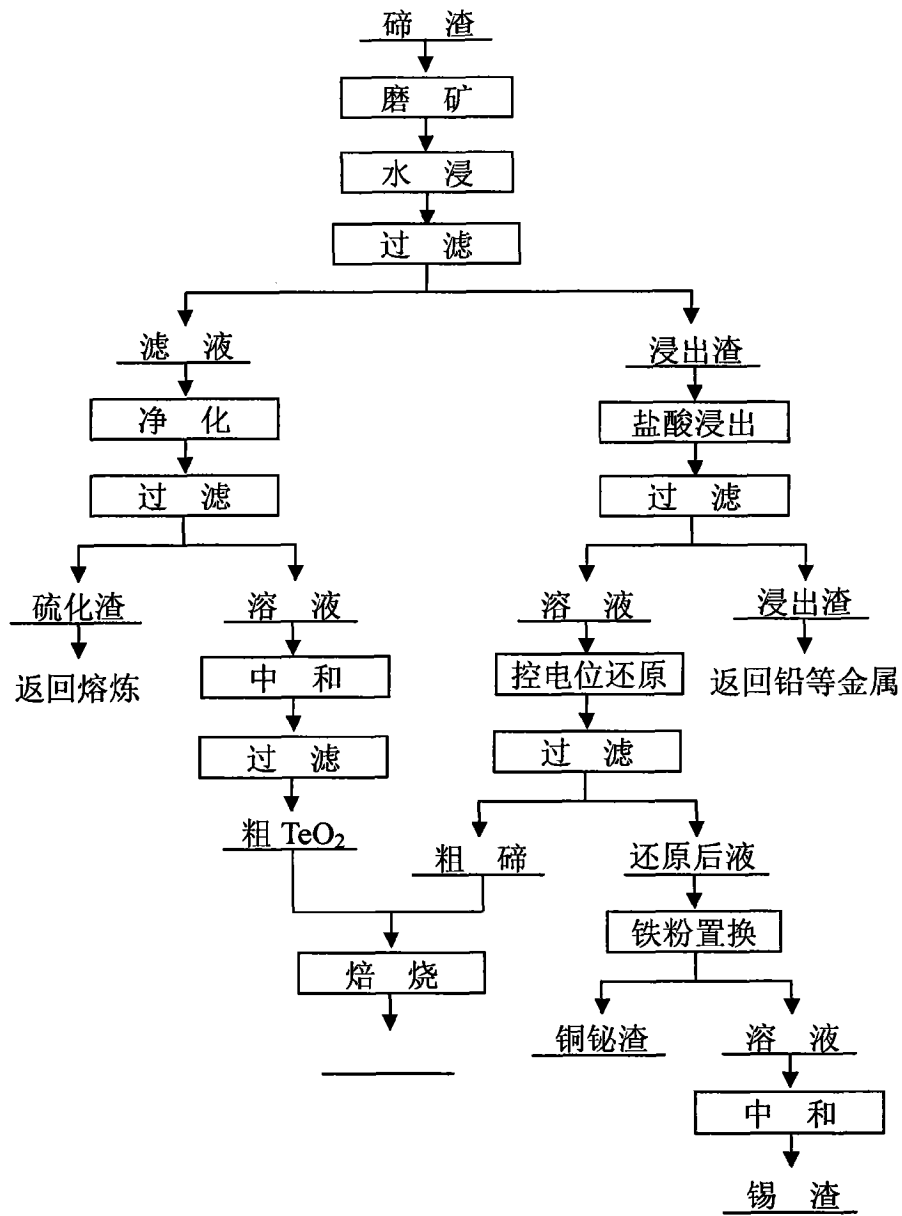


图 1