



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102392141 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201110328968. 3

(22) 申请日 2011. 10. 26

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 朱云 陈雯 刘中华

(51) Int. Cl.

G22B 11/00 (2006. 01)

G22B 1/02 (2006. 01)

G22B 3/12 (2006. 01)

C01B 19/02 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种碲与贵金属分离的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种碲与贵金属分离的方法,属于稀有色金属冶金与贵金属冶金领域。采用“低温氧化-碱水浸出”的方法,流程简单,硒、碲浸出率高,贵金属不被氧化,全部留在固相中,得到的贵金属入渣率 > 99.99%,硒、碲的浸出率 > 96.00%,实现从含一定硒、碲的贵金属物料中使硒、碲和贵金属的彻底分离。

1. 一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于具体步骤包括如下:

(1) 将含碲和硒的贵金属物料清洗干净,含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合,陈化 12 小时以上,将混合料自然风干;然后在空气充足、250 ~ 500℃低温环境下对混合料进行焙烧,使含碲和硒的贵金属物料氧化,氧化时间为 1.5 ~ 2.5h,氧化过程中不断搅拌,得到氧化焙烧转化料;

(2) 在 1~8h 以内,将步骤(1)得到的氧化焙烧转化料按液固比 5:1 ~ 8:1 在碱水中进行浸出,浸出的过程不断进行搅拌,浸出完毕后过滤;然后将过滤物经过清水洗涤,洗涤的过程不搅拌,使残留的硒、碲进入溶液,贵金属则留在渣中。

2. 根据权利要求书 1 所述的一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于:所述含碲和硒的贵金属物料的成分百分范围:贵金属 50 ~ 95wt%,碲 1.0 ~ 25wt%,硒 1.0 ~ 25wt%。

3. 根据权利要求书 1 所述的一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于:所述含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10 : 12~5: 0.1~3。

4. 根据权利要求书 1 所述的一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于:所述碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级。

5. 根据权利要求书 1 所述的一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于:所述步骤(2)中碱水是浓度为 10g/L 的 NaOH 溶液。

6. 根据权利要求书 1 所述的一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于:所述步骤(2)中浸出的温度为 50 ~ 80℃,浸出的时间为 1.0 ~ 2.0h,搅拌速率为 200 ~ 250 转 /min。

7. 根据权利要求书 1 所述的一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于:所述步骤(2)中洗涤是在常温条件下按液固比 2~4:1g/L 洗涤 10~20 min,搅拌速率 200 ~ 250 转 /min。

8. 根据权利要求书 1 所述的一种碲与贵金属分离的方法,其特征在于:所述碲若被过氧化时,在碱水浸出之后,需要用 5 ~ 100g/L 稀硫酸洗涤 1 次,按液固比 5:1g/L,在常温条件下洗涤 10~20 min,搅拌速率 200 ~ 250 转 /min。

一种碲与贵金属分离的方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及一种碲、碲与贵金属分离的方法,属于稀有色金属冶金与贵金属冶金领域。

背景技术

[0003] 此类贵金属料来源于各类金属电解阳极泥的处理过程,如铜阳极泥经分铜、贵金属回收、富集处理时产生的含碲的贵金属物料。铜电解时,电位较负的贱金属溶解进入溶液,贵金属、稀散金属(如碲、碲)、阳极粉末等形成不溶物即为阳极泥。处理铜阳极泥提取贵金属过程中亦产生此类含碲和碲的贵金属物料。

[0004] 铜阳极泥产率一般为 0.2 ~ 1%,一般最高可达 1.4%。铜电解过程中约有 96 ~ 97% 的金、94 ~ 97% 的银、50 ~ 83% 的碲和碲以及 90 ~ 99% 的铂族金属等有价元素进入阳极泥,它通常含碲 2% ~ 10%,还含有 Au、Pb、Ag、Cu、As、Se、Te、Sb、Ni、Bi、Fe、Sn、S、Al₂O₃、SiO₂、铂族金属及水分。其中以金属单质状态存在的有金、大部分的铜、少量的银及铂族金属;碲、碲、大部分的银、少量的铜和金则以金属碲化物及碲化物形态存在,如:Ag₂Se、Au₂Te、CuAgSe、Ag₂Te 和 Cu₂Se;还有少量银和铜为 Cu₂S、Cu₂O 和 AgCl;其余金属则大多数为氧化物、复杂氧化物或碲酸盐。显然,部分元素在阳极泥中不只以单质形态存在,更多的是以化合物或金属间化合物形态存在。含碲和碲的贵金属物料是由阳极泥“氧化-浸出-铜置换”过程富集起来的,其中碲和贵金属含量相对较高,经置换还原,大部分碲以碲单质形态存在,也有碲化钡、碲化金、碲化钡和碲化银,考虑到贵金属的回收,不宜采用高温火法分离碲。在温度高于 950℃ 时,碲和碲的挥发损失大,通常只能回收约 30%,同时贵金属形成合金,使贵金属相互分离困难。

[0005] 锡电解阳极泥的处理用“(硫酸化)氧化焙烧-硫酸浸出-铜置换银”工艺,获得含碲的富银粉。铅电解阳极泥的处理用“(硫酸化)氧化焙烧-硫酸浸出-铅置换银”工艺,获得含碲的富银粉。这些生产过程产出的富银粉具有以下特性:(1) 银含量高,大于 90%,是要生产主产品银锭的原料;(2) 贱金属 Cu、Pb、Bi 含量低;(3) 含量碲高,碲含量 0.72~7.5%,有回收价值。此类富银物料含有碲化银,在现有的电解提纯生产过程中碲与贵金属彻底分离困难。

[0006] 含碲和碲的贵金属物料价值高。处理其主要是追求贵金属回收率高,同时回收其碲和碲。目前,处理含碲和碲的贵金属物料,使碲、碲与贵金属分离的工艺主要有三大类:第一类是高温氧化熔炼工艺流程,即在 1000~1200℃ 加苏打熔炼使碲和碲造渣,得到贵金属合金;第二类是常压氧化工艺流程,即在水溶液中反复“氧化溶解-沉淀(置换)”使碲、碲与贵金属分离,还包括选矿处理过程;第三类是氧压浸出水热处理,即在 150-180℃ 下用工业纯氧氧化使碲与贵金属分离。第一个方法对原料的适应性强、处理能力大,形成的贵金属合金不利于金、铂与钡的分离回收,金属直收率不高,碲和碲损失大,生产周期长。后两个方法

都不能一次性有效而彻底地进行碲与贵金属分离,生产周期长、返渣多、贵金属直接回收率低等诸多缺点。

[0007] 因此,无论是铜阳极泥、铅阳极泥,还是锡阳极泥中的贵金属的提取与提纯,都要面临着碲和贵金属的分离;而且考虑到后续贵金属间的相互分离,现阶段都是在水溶液中进行的。

[0008] 针对贵金属冶炼过程中普遍存在原料含碲、低温难使碲与贵金属彻底分离的问题,本发明提出“低温氧化—碱水浸出”的方法,实现从含一定碲的贵金属物料中使碲、碲和贵金属较为彻底的分离。

发明内容

[0009] 本发明的目的是使含碲和硒的贵金属物料中碲和贵金属进行彻底分离,集中回收碲和贵金属,提高含碲和硒的贵金属物料中碲和贵金属的回收率,与公知技术相比,本发明具有低温氧化、常压浸出、流程简单的优点。

[0010] 本发明的技术方案包括以下步骤:

(1) 将含碲和硒的贵金属物料清洗干净,含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合,陈化 12 小时以上,待混合料自然风干;然后在空气充足、250 ~ 500℃低温环境下对混合料进行焙烧,使含碲和硒的贵金属物料氧化,时间为 1.5 ~ 2.5h,氧化过程中不断搅拌,使碲尽量氧化而贵金属不氧化(贵金属氧化取决于温度,在空气中当温度高于 500℃,就有部分钼、部分银氧化,使后续碱水浸出液含钼);氧化时要求既能提供氧气(充足空气),又能保持反应所需温度,经过氧化焙烧得到灰白色的焙烧转化料。

[0011] (2) 在 1~8h 以内,将步骤(1)得到的氧化焙烧转化料在浓度为 10g/L 的 NaOH 碱水溶液中进行浸出,浸出的过程不断进行搅拌,浸出温度为 50 ~ 80℃,浸出时间为 1.0 ~ 2.0h,液固比为 5:1 ~ 8:1,搅拌速率 200 ~ 250 转/min,浸出完毕后过滤;然后将过滤物按液固比 2~4:1 经过清水洗涤,在常温下浸出 10~20 min,浸出过程不断搅拌,搅拌速率 200 ~ 250 转/min,使残留的碲、硒进入溶液,贵金属则留在渣中。贵金属入渣率 > 99.99%,碲、硒的浸出率皆 > 96.00%。含碲和硒的贵金属物料经过氧化后,碲氧化转化为 Te^{4+} ,贵金属不被氧化,碲、硒的浸出率 > 90.00%,贵金属则全部留在渣中。

[0012] 所述含碲和硒的贵金属物料的成分百分比范围:贵金属 50 ~ 95%、碲 1.0 ~ 25%、硒 1.0 ~ 25%。

[0013] 所述含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10:12~5:0.1~3。若不按此配比,会使浸出后的贵金属固体中残留较多的碲和硒,分离不彻底;或使浸出液中含钼或银,造成贵金属的分散。

[0014] 所述氢氧化钠、碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级。

[0015] 所述氧化温度为 250 ~ 500℃,即低温、常压环境。氧化温度在 550 ~ 900℃区间,贵金属物料中的碲和硒仍有 3~5% 残留在贵金属固相中,有部分贵金属随碲和硒进入溶液(溶液中有 300~600mg/L 的钼或银),贵金属与碲和硒分离不彻底,同时碲和硒有部分挥发损失(约有 20~50% 的碲或硒挥发损失)。氧化温度高于 950℃时,碲和硒的挥发损失大,通常只能回收 30%。

[0016] 所述碲若被过氧化(当物料含碲少、氧化温度偏高、氯酸钠过量时,物料局部熔结,

颗粒断面发黑现象),就有部分将碲氧化转化为 Te^{6+} ,碱性水浸不能把这部分碲进入水溶液中,则在水浸之后,需要用 5 ~ 100g/L 稀硫酸洗涤 1 次。洗涤条件是在常温条件下按液固比 5:1 洗涤 10~20 min,洗涤过程不断搅拌,搅拌速率为 200 ~ 250 转 /min。

[0017]

本发明的有益效果:

(1) 本发明流程简单,硒、碲浸出率高,贵金属不被氧化,全部留在固相中,有效地对硒、碲和贵金属进行了彻底分离。

[0018] (2) 本发明得到的产物贵金属入渣率 > 99.99%,碲的浸出率 > 96.00%。浸出液含碲 60g/L 和硒 40g/L,与现行工厂生产碲的溶液成分相同,直接并入现行碲生产工艺回收碲。

[0019]

具体实施方式

[0020] 以下结合附图和实施例,对本发明做进一步阐述,但本发明的保护范围不限于所述内容。

[0021] 实施例 1:

(1) 将含碲和硒的贵金属物料(含碲和硒的贵金属物料的成分百分比范围:贵金属 50wt%、碲 20wt%、硒 18wt%)清洗干净,将含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合(含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10:12:3,碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级),陈化 12 小时,待混合料自然风干;然后在有充足空气、250℃低温环境下氧化含碲和硒的贵金属物料,时间为 2h,氧化过程中不断搅拌;

(2) 在 8h 以内,将步骤(1)得到的氧化焙烧转化料在浓度为 10g/L 的 NaOH 碱水溶液中进行浸出,浸出的过程不断进行搅拌,浸出温度为 60℃,浸出时间为 1.5h,液固比为 5:1,搅拌速率 200 转 /min,浸出完毕后过滤;然后将过滤物按液固比 3:1 经过清水洗涤,在常温下浸出 10min,浸出过程不断搅拌,搅拌速率 200 转 /min,使残留的硒、碲进入溶液,贵金属则留在渣中。贵金属几乎不进入溶液(溶液中检测不出),碲的浸出率达 91.65%,硒的浸出率达 97.62%。

[0022] 实施例 2

(1) 将含碲和硒的贵金属物料(含碲和硒的贵金属物料的成分百分比范围:贵金属 80wt%、碲 25wt%、硒 1.0wt%)清洗干净,将含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合(含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10:8:0.1,碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级),陈化 18 小时,待混合料自然风干;然后在有充足空气、300℃低温环境下氧化含碲和硒的贵金属物料,时间为 1.5h,氧化过程中不断搅拌;

(2) 在 1h 以内,将步骤(1)得到的氧化焙烧转化料在浓度为 10g/L 的 NaOH 碱水溶液中进行浸出,浸出的过程不断进行搅拌,浸出温度为 50℃,浸出时间为 1.0h,液固比为 6:1,搅拌速率 210 转 /min,浸出完毕后过滤;然后将过滤物按液固比 2:1 经过清水洗涤,在常温下浸出 15 min,浸出过程不断搅拌,搅拌速率 220 转 /min,使残留的硒、碲进入溶液,贵金属则留在渣中。贵金属几乎不进入溶液(溶液中检测不出),碲的浸出率达 97.05%,硒的浸出率达 95.84%。

[0023] 实施例 3：

(1) 将含碲和硒的贵金属物料(含碲和硒的贵金属物料的成分百分比范围:贵金属 95wt%、碲 1.0wt%、硒 25wt%)清洗干净,将含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合(含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10: 5:2, 碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级),陈化 22 小时以上,待混合料自然风干;然后在有充足空气、500℃低温环境下氧化含碲和硒的贵金属物料,时间为 2.5h,氧化过程中不断搅拌;

(2)在 2h 以内,将步骤(1)得到的氧化焙烧转化料在浓度为 10g/L 的 NaOH 碱水溶液中进行浸出,浸出的过程不断进行搅拌,浸出温度为 80℃,浸出时间为 2.0h,液固比为 8:1,搅拌速率 250 转 /min,浸出完毕后过滤;然后将过滤物按液固比 4:1 经过清水洗涤,在常温下浸出 20 min,浸出过程不断搅拌,搅拌速率 250 转 /min,使残留的硒、碲进入溶液,贵金属则留在渣中。贵金属入渣率 > 99.99%,硒、碲的浸出率皆 > 96.00%。含碲和硒的贵金属物料经过氧化后,碲氧化转化为 Te^{4+} ,贵金属不被氧化,经碱浸,硒、碲浸出率皆达到 96% 以上,贵金属则全部留在渣中。贵金属几乎不进入溶液(溶液中检测不出),碲的浸出率达 97.50%,硒的浸出率达 95.84%。

[0024] 实施例 4：

(1) 将含碲和硒的贵金属物料(含碲和硒的贵金属物料的成分百分比范围:贵金属 55wt%、碲 12wt%、硒 10wt%)清洗干净,将含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合(含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10:10:0.8, 碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级),陈化 22 小时以上,待混合料自然风干;然后在有充足空气、500℃低温环境下氧化含碲和硒的贵金属物料,时间为 2.5h,氧化过程中不断搅拌,发现物料有局部熔结,颗粒断面发黑现象,说明碲被过氧化。

(2)在 6h 以内,将步骤(1)得到的氧化焙烧转化料在浓度为 10g/L 的 NaOH 碱水溶液中进行浸出,浸出的过程不断进行搅拌,浸出温度为 55℃,浸出时间为 1.2h,液固比为 7:1,搅拌速率 220 转 /min,浸出完毕后过滤;然后用 5g/L 稀硫酸洗涤 1 次。洗涤条件是在常温条件下按液固比 5:1 洗涤 10 min,洗涤过程不断搅拌,搅拌速率为 220 转 /min;最后将过滤物按液固比 4:1 经过清水洗涤,在常温下浸出 20 min,浸出过程不断搅拌,搅拌速率 250 转 /min,使残留的硒、碲进入溶液,贵金属则留在渣中。贵金属入渣率 > 99.99%,硒、碲的浸出率皆 > 96.00%。含碲和硒的贵金属物料经过氧化后,碲氧化转化为 Te^{4+} ,贵金属不被氧化,经碱浸,硒、碲浸出率皆达到 96% 以上,贵金属则全部留在渣中。贵金属几乎不进入溶液(溶液中检测不出),碲的浸出率达 98.01%,硒的浸出率达 95.84%。

[0026] 实施例 5：

(1) 将含碲和硒的贵金属物料(含碲和硒的贵金属物料的成分百分比范围:贵金属 60wt%、碲 16wt%、硒 8wt%)清洗干净,将含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合(含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10:8:0.6, 碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级),陈化 30 小时以上,待混合料自然风干;然后在有充足空气、500℃低温环境下氧化含碲和硒的贵金属物料,时间为 1.8h,氧化过程中不断搅拌,发现物料有局部熔结,颗粒断面发黑现象,说明碲被过氧化。

(2)在 5h 以内,将步骤(1)得到的氧化焙烧转化料在浓度为 10g/L 的 NaOH 碱水溶液中进行浸出,浸出的过程不断进行搅拌,浸出温度为 70℃,浸出时间为 1.8h,液固比为

8:1, 搅拌速率 230 转 /min, 浸出完毕后过滤 ; 然后用 50g/L 稀硫酸洗涤 1 次。洗涤条件是在常温条件下按液固比 5:1 洗涤 15 min, 洗涤过程不断搅拌, 搅拌速率为 200 转 /min ; 最后将过滤物按液固比 4:1 经过清水洗涤, 在常温下浸出 20 min, 浸出过程不断搅拌, 搅拌速率 250 转 /min, 使残留的硒、碲进入溶液, 贵金属则留在渣中。贵金属入渣率 > 99.99%, 硒、碲的浸出率皆 > 96.00%。含碲和硒的贵金属物料经过氧化后, 碲氧化转化为 Te^{4+} , 贵金属不被氧化, 经碱浸, 硒、碲浸出率皆达到 96% 以上, 贵金属则全部留在渣中。贵金属几乎不进入溶液 (溶液中检测不出), 碲的浸出率达 97.01%, 硒的浸出率达 95.28%。

[0028] 实施例 6 :

(1) 将含碲和硒的贵金属物料 (含碲和硒的贵金属物料的成分百分比范围 : 贵金属 75wt%、碲 6wt%、硒 21wt%) 清洗干净, 将含水物料与碳酸钠、氯酸钠均匀混合 (含碲和硒的贵金属物料与碳酸钠、氯酸钠的质量比为 10:11:0.2, 碳酸钠和氯化钠的纯度皆为市售工业级), 陈化 21 小时以上, 待混合料自然风干 ; 然后在有充足空气、500℃ 低温环境下氧化含碲和硒的贵金属物料, 时间为 1.9h, 氧化过程中不断搅拌, 发现物料有局部熔结, 颗粒断面发黑现象, 说明碲被过氧化。

[0029] (2) 在 7h 以内, 将步骤 (1) 得到的氧化焙烧转化料在浓度为 10g/L 的 NaOH 碱水溶液中进行浸出, 浸出的过程不断进行搅拌, 浸出温度为 66℃, 浸出时间为 1.9h, 液固比为 5.5:1, 搅拌速率 220 转 /min, 浸出完毕后过滤 ; 然后用 100g/L 稀硫酸洗涤 1 次。洗涤条件是在常温条件下按液固比 5:1 洗涤 20 min, 洗涤过程不断搅拌, 搅拌速率为 250 转 /min ; 最后将过滤物按液固比 4:1 经过清水洗涤, 在常温下浸出 20 min, 浸出过程不断搅拌, 搅拌速率 250 转 /min, 使残留的硒、碲进入溶液, 贵金属则留在渣中。贵金属入渣率 > 99.99%, 硒、碲的浸出率皆 > 96.00%。含碲和硒的贵金属物料经过氧化后, 碲氧化转化为 Te^{4+} , 贵金属不被氧化, 经碱浸, 硒、碲浸出率皆达到 96% 以上, 贵金属则全部留在渣中。贵金属几乎不进入溶液 (溶液中检测不出), 碲的浸出率达 99.01%, 硒的浸出率达 97.88%。