

从复杂碲铜物料中回收碲的工艺研究

邬建辉, 王 刚, 张文宏, 苏 涛, 刘 刚

(中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 以某公司复杂碲铜物料为原料, 采用双氧水氧化浸出-草酸沉铜-还原碲工艺回收复杂碲铜物料中的碲。研究了浸出温度、 H_2SO_4 浓度、双氧水的加入量、液固比、浸出时间对碲浸出效果的影响, 草酸钠过量系数和反应温度对沉铜效果的影响以及亚硫酸钠用量对还原效果的影响。试验结果表明: 在 H_2SO_4 浓度 $110 g \cdot L^{-1}$ 、双氧水的加入量为理论量的 1.2 倍、液固比 6:1、浸出温度 $80 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 4 h 时, 碲、铜浸出效果最好; 在草酸钠为理论量的 1.2 倍、反应温度 $65 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 沉铜效果最好; 在亚硫酸钠用量为理论量的 1.6 倍时还原沉碲的效果最好。碲以碲粉的形式回收, 铜以草酸铜的形式回收, 碲、铜的回收率分别为 98.5% 和 98%。

关键词: 铜碲物料; 氧化酸浸; 回收

中图分类号: TF803.2 文献标识码: A 文章编号: 2095-5014 (2014) 01-0009-04

A Study on Recovering Tellurium from Complex Materials Containing Tellurium and Copper

WU Jian-hui, WANG Gang, ZHANG Wen-hong, SU Tao, LIU Gang
(School of Metallurgy and Environmental Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: With some tellurium copper complex materials as raw material, tellurium is recovered by using the process of hydrogen peroxide oxidation leaching-oxalic acid copper deposition-tellurium reduction. Studies are made on the effects of H_2SO_4 concentration, hydrogen peroxide concentration, liquid-solid ratio, leaching temperature, leaching time on the tellurium leaching results, the influence of excess coefficient of sodium oxalate and reaction temperature on copper deposition and the influence of sodium sulfite dosage on the tellurium reduction. The test results show that the best effects of tellurium and copper leaching can be obtained under the following conditions such as H_2SO_4 concentration of $110 g \cdot L^{-1}$, hydrogen peroxide dosage of 1.2 times the theoretical amount, liquid-solid ratio of 6:1, leaching temperature of $80 \sim 85 \text{ }^\circ\text{C}$ and leaching time of 6 h. When the sodium oxalate concentration and reaction temperature are 1.2 times the theoretical amount and $65 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ respectively, the result of copper precipitation is the best. When the sodium sulfite dosage is 1.6 times the theoretical amount, the result of tellurium reduction is the best. Tellurium is recovered in the form of tellurium powder while copper is recovered in the form of copper oxalate. The recovery rates of tellurium and copper are 98.5% and 98%, respectively.

KEY WORDS: tellurium copper material; oxidize acid leaching; recovery

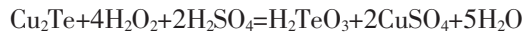
收稿日期: 2013-05-02

作者简介: 邬建辉, 男, 工学博士, 副教授, 主要从事难冶与二次资源的高效利用以及特种粉体材料的制备的研究工作。

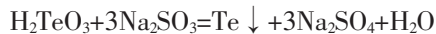
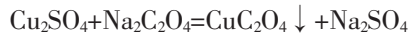
我国分散资源非常丰富，其中碲的储量处于世界第三位。碲被誉为“现代工业、国防与尖端技术的维生，创造人间奇迹的桥梁”，是当代高新技术新材料^[1]。目前，工业上制取碲的原料，主要有铜阳极泥，以及镍或铅阳极泥等^[2]。从铜电解阳极泥中回收提纯碲的方法较多，有苛性碱氧化加压浸出^[3]、硫酸氧化加压浸出^[4,5]、氧化焙烧高温浸出^[6]、低温氧化焙烧、稀硫酸浸出等^[7,8]。本文介绍的是采用双氧水氧化浸出-草酸钠沉铜-还原碲工艺回收复杂碲铜物料中的碲。试验结果碲回收率达98%以上，碲、铜得到很好的分离。

1 实验原理

复杂碲铜物料中碲主要存在于四价碲化物中，单纯的采用酸浸和碱浸都无法完全浸出。本试验在硫酸介质中，采用双氧水氧化酸浸出碲，反应如下：



为了分离氧化浸出液中的碲和铜，先向氧化液中加入草酸钠把铜沉淀下来，然后向沉铜液中加入还原剂（如亚硫酸钠）并控制一定的pH值把四价碲还原成沉出碲，反应如下：



2 试验原料

试验所用原料为某厂外购的复杂铜碲物料，其成分见表1。

表1 碲铜物料成分 (%)

元素	Te	Cu	Se	Ag	H ₂ O
含量	26.55	39.82	0.31	1.85	17.62

3 工艺流程

复杂铜碲物料试验浸出工艺流程图见图1。

4 试验结果与讨论

4.1 双氧水氧化浸出试验

试验考察了浸出温度、H₂SO₄浓度、双氧水的加入量、液固比、浸出时间对碲浸出效果的影响。

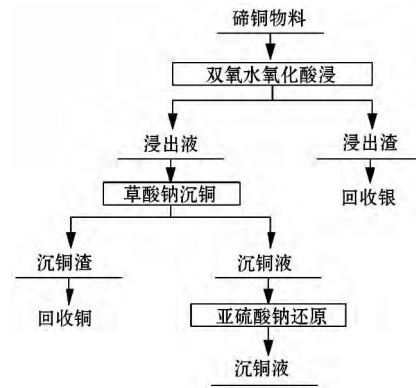


图1 浸出工艺流程

4.1.1 浸出温度对氧化浸出效果的影响

在硫酸浓度 100 g·L⁻¹、H₂O₂ 加入量为理论量、液固比 5:1、反应时间 4 h 条件下分别进行了酸度条件试验，试验结果如图2所示。由图2可知，浸出温度在 50~90 °C 范围内，随着温度的升高，碲和铜的浸出率先增加后减小，这主要是由于随着温度的升高，双氧水的挥发加快，综合考虑浸出温度取 80 °C 为宜。

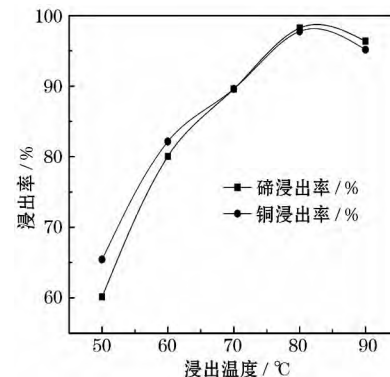


图2 浸出温度对氧化浸出效果的影响

4.1.2 硫酸浓度对氧化浸出效果的影响

在温度 80 °C、液固比 5:1、H₂O₂ 加入量为理论量、反应时间 4 h 条件下分别进行了酸度条件试验，试验结果如图3所示。由图3可知，随着硫酸浓度的增加，碲和铜的浸出率均逐渐上升。为保证碲和铜有足够大的浸出率，故硫酸浓度取 110 g·L⁻¹ 为宜。

4.1.3 双氧水的加入量对氧化浸出效果的影响

在温度 80 °C、硫酸浓度 110 g·L⁻¹、液固比 6:1、反应时间 4 h 的条件下分别进行了不同双氧水加入量条件试验，试验结果如图4所示。

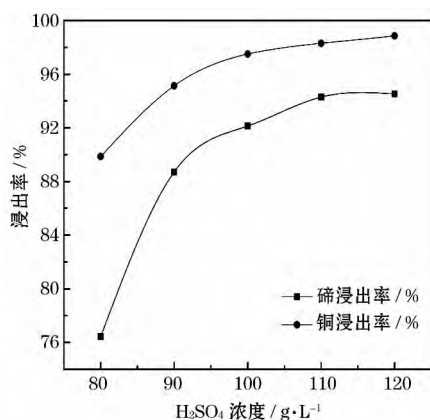


图3 硫酸浓度对氧化浸出效果的影响

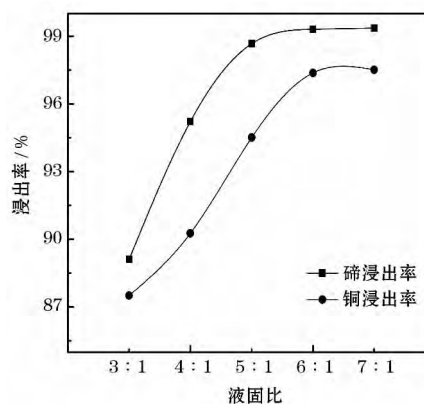


图5 液固比对氧化浸出效果的影响

由图4可知，随着双氧水加入量的增加，碲和铜的浸出率均逐渐增加。为保证碲和铜有足够大的浸出率和降低双氧水的用量，双氧水加入量取理论量的1.2倍为宜。

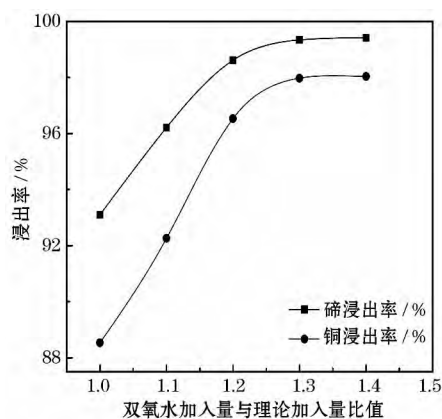


图4 双氧水加入量对氧化浸出效果的影响

出率越高。从试验结果也得出同样结论。但同时发现，浸出时间超过4h后，碲和铜浸出率有所提高，但提高幅度不大，故选取浸出时间为4h为宜。

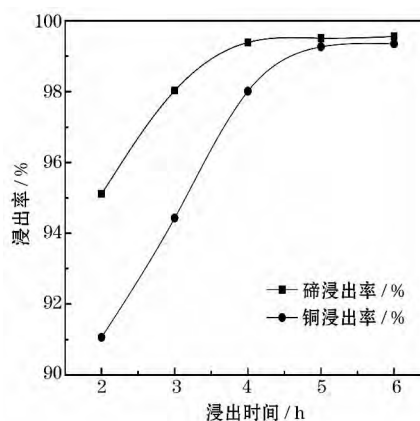


图6 浸出时间对浸出效果的影响

4.1.4 液固比对氧化浸出效果的影响

在温度80℃、硫酸浓度110 g·L⁻¹、H₂O₂加入量为理论量的1.2倍、反应时间4h条件下分别进行了不同液固比条件试验，试验结果如图5所示。由图5可知，随着液固比的增大，碲、铜的浸出率增大。但考虑到生产上液体体积的膨胀，液固比选用6:1。

4.1.5 浸出时间对氧化浸出效果的影响

在温度80℃、硫酸浓度110 g·L⁻¹、H₂O₂加入量为理论量的1.2倍、反应时间4h条件下分别进行了不同液固比条件试验，试验结果如图6所示。从动力学角度分析，浸出时间越长，浸

4.2 浸出液沉铜试验

试验考察了草酸钠加入量和反应温度对沉铜效果的影响。

4.2.1 草酸钠加入量对沉铜效果的影响

在温度80℃、沉淀时间2h条件下，分别进行了不同草酸钠加入量沉铜条件试验，结果如图7所示。由图7可知，随着草酸钠加入量的增大，碲的损失率有所增加，而铜的沉淀率呈现先增后减的趋势，主要是由于当草酸钠过量较多时，二价铜离子与草酸根的络合程度加剧而降低铜的沉淀率。因此，为了减少碲的损失和尽量提高铜的沉淀率，草酸钠的加入量以理论量的1.2倍为宜。

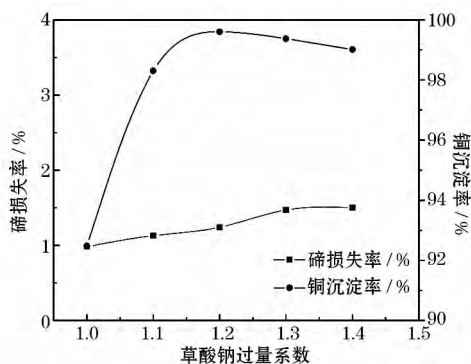


图7 草酸钠加入量对沉铜效果的影响

4.2.2 反应温度对沉铜效果的影响

在草酸钠的加入量为理论量的1.2倍、沉淀时间2h条件下,分别进行了不同温度下的沉铜条件试验,结果如图8所示。由图8可知,反应温度对沉铜效果以及砷的损失率无太大影响,不过当温度较高时,草酸铜沉淀的过滤性能较好,因此,反应温度选择75~85℃为宜。

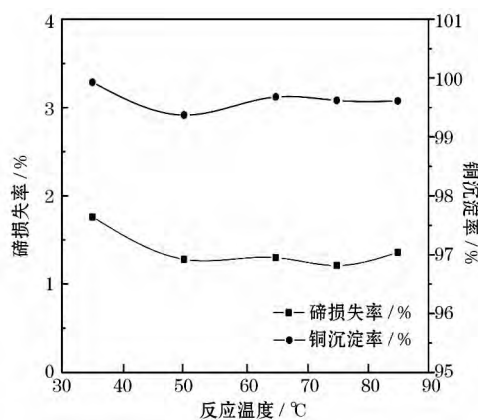


图8 反应温度对沉铜效果的影响

4.3 亚硫酸钠用量对还原效果的影响

在反应温度50℃、时间2h条件下,分别进行了亚硫酸钠用量还原砷的试验,试验结果如图9所示。由图9可知,随着还原剂用量的增加,砷的还原率不断增大,当亚硫酸钠的用量为理论量的1.6倍时,砷还原率达99.6%以上,最终确定还原剂亚硫酸钠用量为理论量的1.6倍。

5 结论

1) 试验表明,采用双氧水氧化浸出-草酸沉铜-还原砷工艺回收复杂砷铜物料中的砷是可行的。

2) 在 H_2SO_4 浓度 $110 g \cdot L^{-1}$ 、双氧水的加入量为理论量的1.2倍、液固比6:1、浸出温度

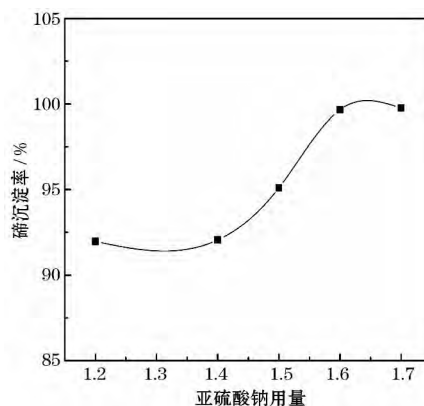


图9 亚硫酸钠用量对还原效果的影响

80~85℃、浸出时间4h和合适的搅拌速度下浸出复杂砷铜物料,砷和铜的浸出率均在99%以上。

3) 在反应温度80℃、草酸钠的加入量以理论量的1.2倍、反应时间2h条件下沉铜,沉铜率可达99.6%。

4) 在反应温度50℃、亚硫酸钠的用量为理论量的1.6倍、时间2h条件下还原沉砷,砷的还原率达99.6%以上。

5) 砷和铜的回收率分别为98.5%和98%,原料中的银可较好的富集于氧化浸出渣,实现了砷、铜以及银的有效分离。

参考文献:

- [1] 谢明辉,王兴明,陈厚兴,等. 砷的资源、用途与提取分离技术研究现状[J]. 四川金属, 2005 (1): 5-8.
- [2] 周令治,陈少纯. 稀散金属提取冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008. 294-296.
- [3] 蔡世兵. 从高品位硒、砷废料中分离回收硒和砷[J]. 湿法冶金, 2008, 9 (3): 17-19.
- [4] Kolnlltsas K. Pressure hydrometallurgy[J]. Mineral Engineering, 2001, 14 (8): 106-114.
- [5] Bruckard T. Recovery of gold and PGM from low grade copper ore of LOGM [J]. Fiziko chemizne Problemy Minerallurgii/Phisiochemical Problems of Mineral Processing, 1998, 32: 21-26.
- [6] 杨天足. 贵金属冶金及产品深加工[M]. 长沙:中南大学出版社, 2005: 368-369.
- [7] 李运刚. 湿法处理铜阳极泥工艺研究(1)[J]. 湿法冶金, 2000, 27 (3): 31-37.
- [8] 马玉天,龚竹青,武俊,等. 从高铅渣中浸出砷的热力学分析及实验[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006 (03), 498-504.