

# 从高铅碲渣中浸出碲的热力学分析及实验

马玉天<sup>1, 2</sup>, 龚竹青<sup>1</sup>, 武俊<sup>2</sup>, 陈文汨<sup>1</sup>, 阳征会<sup>1</sup>

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;  
2. 金川集团有限公司, 甘肃 金昌, 737100)

**摘要:**通过对 Te(IV)-Pb(II)-Sn(II)-Cu(II)-As(III)-H<sub>2</sub>O 系热力学分析和计算, 得到溶液中 Te(IV), Pb(II), Sn(II), Cu(II) 和 As(III) 浓度与溶液 pH 值的关系。热力学分析结果表明: 可以采用酸浸方法从高铅碲渣中提取碲。并通过硫酸浸出高铅碲渣中碲的条件实验验证了热力学分析的结果。采用硫酸浸取高铅碲渣可以获得铅含量低于 0.06% 的粗 TeO<sub>2</sub>, 硫酸浸含铅高的碲渣较氢氧化钠浸出具有明显的优势。实验所得较为适宜的硫酸浸出条件是: 硫酸浓度为 3 mol/L, 液固比为 6:1, 原料粒度为 0.125~0.074 mm, 浸出时间为 180 min, 酸浸温度为 80 ℃, 搅拌浆转速为 300 r/min, 在此条件下碲的浸出率可达 86%。

**关键词:** 热力学分析; 碲渣; 硫酸浸出; 碱浸出; 二氧化碲

**中图分类号:** TF111.31      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1672-7207(2006)03-0498-07

## Thermodynamic analysis and experimental studies of leaching lead-rich tellurium slag

MA Yur-tian<sup>1, 2</sup>, GONG Zhu-Qing<sup>1</sup>, WU Jun<sup>2</sup>, CHEN Wen-mi<sup>1</sup>, YANG Zheng-hui<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;  
2. Jinchuan Group Ltd, Jinchang 737100, China)

**Abstract:** By thermodynamic analysis and calculation on system of Te(IV)-Pb(II)-Sn(II)-Cu(II)-As(III)-H<sub>2</sub>O, the relationship between concentration of Te(IV), Pb(II), Sn(II), Cu(II), As(III) and pH was established. Thermodynamic analysis results show that tellurium can be leached by sulfuric acid leaching method from lead-rich tellurium slag. The experimental result shows that the sulfuric acid leaching method is more suitable for tellurium slag containing high lead than alkaline leaching method. Content of impurity Pb is less than 0.06% in raw TeO<sub>2</sub> from sulfuric acid leaching solution. The experiment confirms the thermodynamic analysis. The leaching rate of Te in the lead-rich tellurium slag can reach 86% when sulfuric acid is 3 mol/L, liquid-to-solid ratio is 6:1, particle size of tellurium slag is 0.125 - 0.074 mm, leaching time is 180 min, reaction temperature is 80 ℃, and stirring speed is 300 r/min.

**Key words:** thermodynamic analysis; tellurium slag; sulfuric acid leaching; alkaline leaching; tellurium dioxide

铅碲渣是硫酸化焙烧-碱浸处理铜阳极泥工艺过程中所得的中间产物, 其特点是铅含量很高并含有较多的碲。碲是重要的稀散元素, 碲及其化合物

广泛应用于冶金、橡胶、石油、电子电器、玻璃陶瓷、航天、军事、医药等行业和领域<sup>[1-5]</sup>, 如碲的化合物碲化铅是制冷的良好材料, 碲化铅和碲化铋是

收稿日期: 2005-08-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204001)

作者简介: 马玉天(1971-), 男, 甘肃景泰人, 高级工程师, 博士研究生, 从事提取冶金及材料制备研究

通讯作者: 马玉天, 男, 高级工程师; 电话: 13077394490(手机); E-mail: mayutian666@163.com

用于制作感光器和温差发电的主要材料<sup>[6]</sup>,碲也用于制作相变光储存材料等。

碲的提取方法因原料成分不同而各异<sup>[7-8]</sup>,传统的提碲工艺是采用碱浸分碲、硫化钠除杂、中和沉碲、碱溶电解提取碲<sup>[9-11]</sup>,对于处理铅含量高( $w(\text{Pb}) > 40\%$ )、碲含量低( $w(\text{Te})$ 为5%左右)的碲渣,这种工艺的缺点是,在碱浸过程中,为了提高碲的浸出率,常常采用高碱度溶液浸碲,在浸出过程中大量Pb进入溶液,使得后续硫化钠除杂试剂消耗量增加,Te的损失量增大。

碲渣中含有Pb, As, Se, Sn, Si, Fe, Al, Mg和Cu等十几种元素,且其中元素含量随上游原料成分的波动而变化很大,渣的成分十分复杂。X射线衍射分析结果表明,渣中Te主要以二氧化碲形态存在,铅主要以硫酸铅和氢氧化铅形态存在,锡、铜和砷等主要以其水解物形态存在。通过对碲渣中主要元素在水溶液中行为的热力学计算及热力学分析结果表明,碱浸和酸浸都能使渣中的碲进入溶液,TeO<sub>2</sub>在碱中的溶解度比酸中的大,碱浸高铅碲渣,更易提高Te的浸出率,但是,大量的Pb也随之进入溶液。而采用硫酸浸出,Pb基本不进入溶液,在浸出工序中就使Pb形成PbSO<sub>4</sub>留在渣中,实现Pb和Te分离。通过实验考察硫酸浸碲过程硫酸浓度、温度、时间、液固比、原料粒度对Te浸出率的影响,确定硫酸浸出铅碲渣的合理工艺条件,并与碱浸结果进行对比,说明在处理高铅碲渣时,

硫酸浸出工艺具有一定的优势,因此,要根据具体的原料特点及成分选择碲的浸取工艺。实验结果充分验证了热力学分析结果的正确性。

## 1 热力学分析

### 1.1 热力学计算

碲渣的主要成分如表1所示,Te以TeO<sub>2</sub>形态存在,Se以SeO<sub>2</sub>形态存在,Pb主要以Pb(OH)<sub>2</sub>和PbSO<sub>4</sub>形态存在,Si是混入渣中的砂石。由于SeO<sub>2</sub>在溶液中的溶解度较大,以SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>存在于溶液中,且不发生水解反应,故计算时不考虑Se。25℃时PbSO<sub>4</sub>在水溶液中的离解度很小,其离解常数 $k_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1.5 \times 10^{-8}$ ,在碱性溶液中PbSO<sub>4</sub>被碱分解为Pb(OH)<sub>2</sub>和SO<sub>4</sub><sup>2+</sup>,所以,计算时只考虑Pb(OH)<sub>2</sub>的离解反应。表1中的其他元素主要以其水解物形态存在,水解物在溶液中可能存在如表2所示的化学反应<sup>[12-14]</sup>。

表1 碲渣主要成分

| slag  |      |      |      |      |      |      |       | w / % |
|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| Pb    | Te   | Se   | Cu   | Sn   | As   | Si   | Na    | 其他    |
| 50.00 | 5.22 | 0.89 | 0.32 | 2.58 | 5.12 | 1.17 | 28.30 | 6.40  |

表2 硫酸浸取碲渣时溶液中可能存在的化学反应

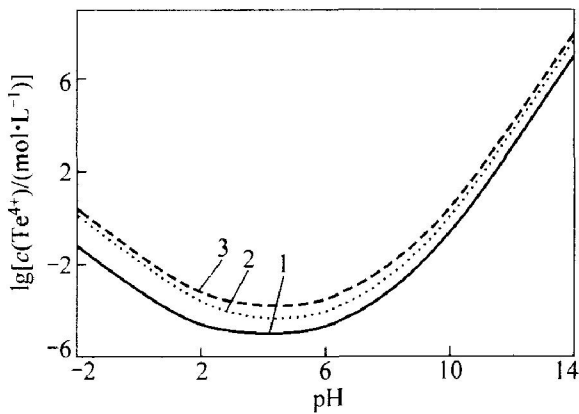
Table 2 Reactions in solution of sulfuric acid leaching lead-rich tellurium slag

| 序号 | 化学反应  | lg <i>k</i> |        |        | $\Delta G^\ominus /$<br>(kJ·mol <sup>-1</sup> ) |
|----|---|-------------|--------|--------|---|
|    |   | 25℃         | 60℃    | 100℃   |   |
| 1  | $\text{H}_3\text{TeO}_3 = \text{H}_2\text{TeO}_3 + \text{H}^+$                | - 2.83      | - 2.53 | - 2.26 |   |
| 2  | $\text{HTeO}_3 + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{TeO}_3$                         | 6.38        | 6.30   | 6.37   |   |
| 3  | $\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{TeO}_3$                    | 15.94       | 15.87  | 16.11  |   |
| 4  | $\text{TeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{TeO}_3$                  | - 5.03      | - 4.43 | - 3.87 |   |
| 5  | $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ |             |        |        | - 77.71   |
| 6  | $\text{HPbO}_2 + \text{H}^+ = \text{Pb}(\text{OH})_2$                         |             |        |        | - 81.93   |
| 7  | $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ |             |        |        | - 8.59  |
| 8  | $\text{HSnO}_2 + \text{H}^+ = \text{Sn}(\text{OH})_2$                         |             |        |        | - 81.93   |
| 9  | $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ |             |        |        | - 52.46   |
| 10 | $\text{HCuO}_2 + \text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2$                         |             |        |        | - 99.82   |
| 11 | $\text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cu}(\text{OH})_2$                    |             |        |        | - 174.72  |
| 12 | $2\text{AsO}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+$    |             |        |        | - 125.48  |
| 13 | $2\text{AsO}_2^- + 2\text{H}^+ = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  |             |        |        | - 32.27   |
| 14 | $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HAsO}_2$                  |             |        |        | - 65.94   |

由表 2 中反应方程式的平衡常数或  $\Delta G^\ominus$  与 pH 值的关系, 根据文献[ 13, 14] 可得到溶液中各种离子浓度与溶液 pH 值的关系式(温度为 298 K, 压力为  $10^5$  Pa), 将  $\Delta G^\ominus$  和  $k_n$  代入所得关系式计算出不同温度、pH 值时溶液中各种金属离子的总浓度、组分摩尔分数。

1.2  $\lg c(\text{Te}^{4+})_{\text{T}}\text{-pH}$  值及 Te(IV) 组分-pH 值图

图 1 所示为溶液的  $\lg c(\text{Te}^{4+})_{\text{T}}\text{-pH}$  值图。可以看出, 在 25 °C, pH 值为 0~ 8 时, Te(IV) 在溶液中的总浓度小于  $10^{-3}$  mol/L, 最小的浓度范围是在 pH 值为 2~ 6 的溶液中 Te(IV) 的浓度, 接近  $10^{-5}$  mol/L, 说明  $\text{TeO}_2$  在弱酸中的溶解度很小, 在  $\text{pH} < 4$  的溶液中 Te(IV) 浓度随溶液酸度的增加而提高, 但增加幅度比较平缓,  $\text{pH} = -2$  时溶液中的 Te(IV) 浓度为 0.065 mol/L。在 pH 值为 6~ 14 的溶液中, Te(IV) 浓度随溶液 pH 值的升高而增加, 且增加幅度较大, 说明  $\text{TeO}_2$  极易溶于碱性溶液中。温度升高,  $\text{TeO}_2$  在溶液中的溶解度增大。在  $\text{pH} = -2, 60^\circ\text{C}$  和  $100^\circ\text{C}$  的溶液中 Te(IV) 的平衡浓度分别是 25 °C 时的 21 倍、31 倍; 当  $\text{pH} = 14$ , 溶液温度由 25 °C 升高到 60 °C 和 100 °C 时, Te(IV) 在溶液中的平衡浓度分别提高 5 倍和 10 倍。温度升高,  $\text{TeO}_2$  在酸性溶液中溶解度的提高幅度比在碱性溶液中的大。

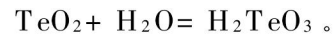


$t/\text{ }^\circ\text{C}$ : 1—25; 2—60; 3—100

图 1 不同温度时硫酸浸取碲渣溶液的  $\lg c(\text{Te}^{4+})_{\text{T}}\text{-pH}$  值图

Fig. 1  $\lg c(\text{Te}^{4+})_{\text{T}}\text{-pH}$  at different temperatures in solution of sulfuric acid leaching lead-rich tellurium slag

图 2 所示为溶液平衡条件下 Te(IV) 各组分浓度占总 Te(IV) 组分的摩尔分数与溶液 pH 值的关系, 可见, 在酸性溶液中  $\text{TeO}_2$  的溶解反应按表 2 中反应 4 进行:



在强酸性溶液中,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  随后按反应 1 与  $\text{H}^+$  结合形成  $\text{H}_3\text{TeO}_3^+$ :



在强碱性溶液中, Te(IV) 以  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  和  $\text{TeO}_3^{2-}$  2 种形态存在,  $\text{TeO}_2$  在强碱性溶液中的溶解反应可表示为:

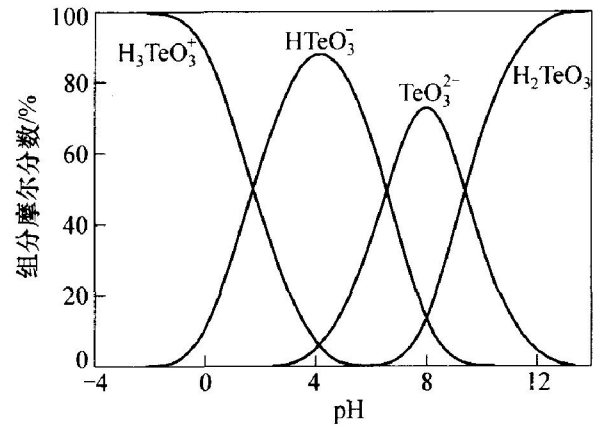
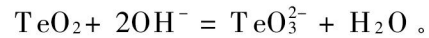
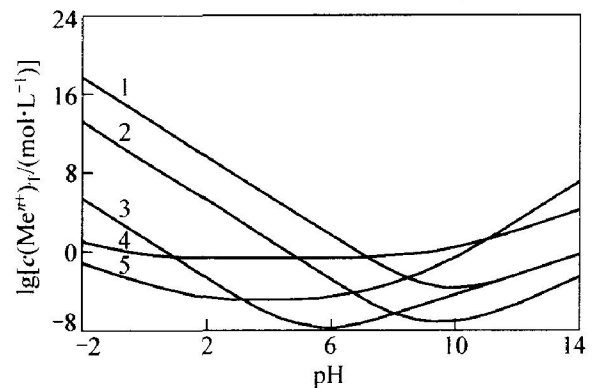


图 2 硫酸浸取碲渣溶液中 Te(IV) 组分-pH 值图

Fig. 2 Relationship between components of Te(IV) and pH in solution of sulfuric acid leaching lead-rich tellurium slag

1.3  $\lg c(\text{Me}^{n+})_{\text{T}}\text{-pH}$  值叠加图及  $\text{Me}^{n+}$  组分-pH 值图

将 Te, Pb, Sn, Cu 和 As 的  $\lg c(\text{Me}^{n+})_{\text{T}}\text{-pH}$  值图叠加后绘制如图 3 所示。可以看出, 当  $\text{pH} < 3$  时, Pb, As, Sn 和 Cu 在溶液中的平衡离子浓度远大于 Te(IV) 的浓度, 说明这些金属水解物在酸性溶液中的溶解度比  $\text{TeO}_2$  的溶解度大; 酸度增加,



1— $\lg c(\text{Pb}^{2+})_{\text{T}}$ ; 2— $\lg c(\text{Cu}^{2+})_{\text{T}}$ ;  
3— $\lg c(\text{Sn}^{2+})_{\text{T}}$ ; 4— $\lg c(\text{As}^{3+})_{\text{T}}$ ; 5— $\lg c(\text{Te}^{4+})_{\text{T}}$

图 3 溶液中  $\lg c(\text{Me}^{n+})_{\text{T}}\text{-pH}$  值叠加图

Fig. 3 Overlapped diagram of  $\lg c(\text{Me}^{n+})_{\text{T}}\text{-pH}$  in solution

这些金属水解物的溶解度随之增加,除 As 的浓度增加较缓慢外,其他元素的浓度增加幅度都比 Te 的浓度增加幅度大,因此,根据 Te(IV)与其他物质在酸性溶液中溶解度的差异,可以通过酸浸实现 Te(IV)与杂质的分离。对于 Te(IV)含量高,而 Pb, As, Sn 和 Cu 等杂质含量低的原料,可以在较低酸度下通过酸浸使杂质进入溶液而除去,从而使 Te(IV)留在固相中,而对于 Te(IV)含量低的原料,则可以在较高的酸度下加入某种阴离子,使其与杂质元素形成难溶性的盐留在渣中,而使 Te(IV)进入溶液,实现 Te(IV)与杂质的分离。当  $\text{pH} > 9$  后, Pb, As, Sn 和 Cu 的水解物在溶液中的溶解度随溶液 pH 值的增加而增加,达到平衡时,溶液中的离子浓度除 As(III)在  $\text{pH} = 9 \sim 11$  时平衡离子浓度较 Te(IV)浓度高外,其他金属的平衡离子浓度都比 Te(IV)浓度低很多。这说明可以在强碱性溶液中使 Te 与杂质元素分离。

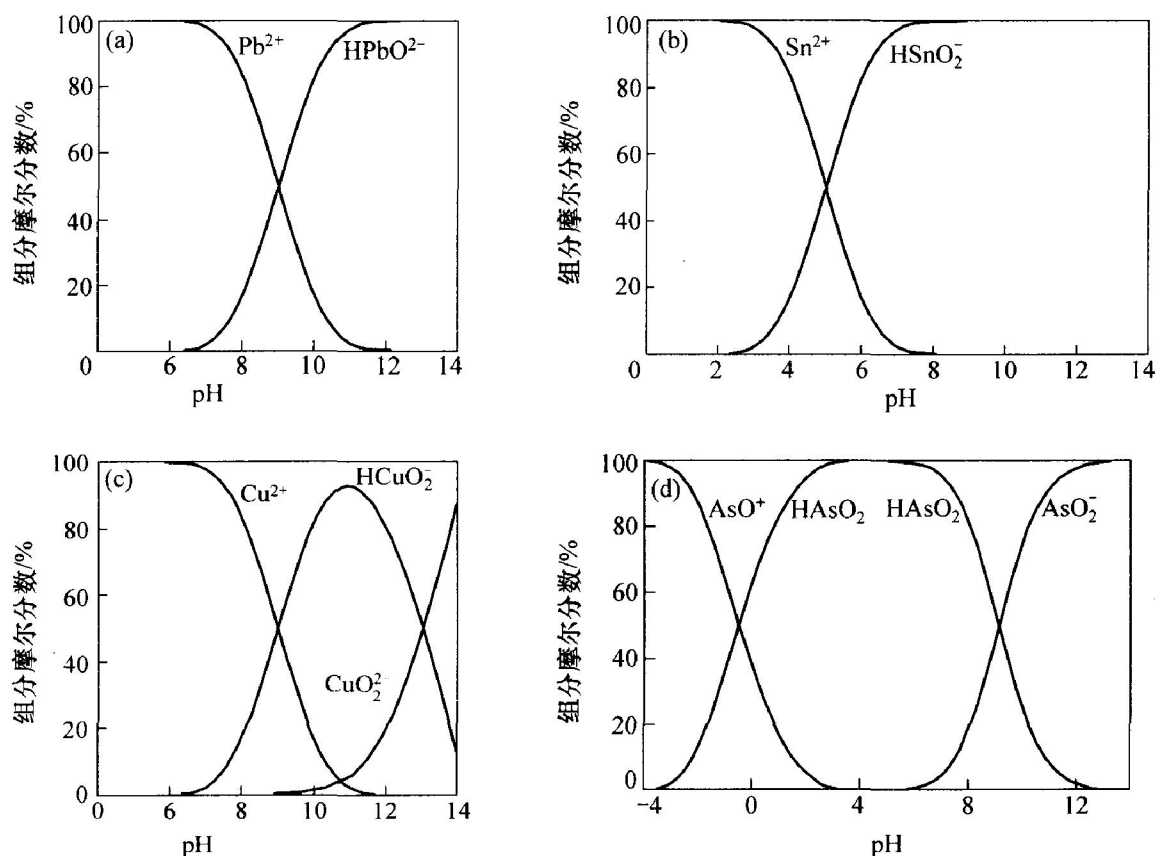
图 4 所示为  $\text{Me}^{n+}$  组分-pH 值图。由图 4(a) 可以看出,在酸性溶液中  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  按表 2 中反应 5 离解为  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  只以  $\text{Pb}^{2+}$  形态存在于酸

性溶液中。在强碱性溶液中  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  按表 2 中反应 6 离解为  $\text{HPbO}_2^-$  和  $\text{H}^+$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  只以  $\text{HPbO}_2^-$  1 种形态存在于强碱性溶液中。在弱碱性溶液中  $\text{Pb}(\text{II})$  以  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{HPbO}_2^-$  2 种形态存在。

图 4(b) 所示为  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  在强酸性溶液中按表 2 中反应 7 离解,溶液中只存在  $\text{Sn}^{2+}$ 。在碱性溶液中  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  按表 2 中反应 8 离解,溶液中只存在  $\text{HSnO}_2^-$ 。在弱酸性溶液中  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{HSnO}_2^-$  2 种离子同时存在。

图 4(c) 表明  $\text{Cu}^{2+}$  只存在于酸性溶液中,  $\text{HCuO}_2^-$  和  $\text{CuO}_2^{2-}$  存在于碱性溶液中,在强碱性溶液中以  $\text{CuO}_2^{2-}$  为主。

图 4(d) 表明 As(III) 在溶液中的存在形态较为复杂,在酸性溶液中 As(III) 以  $\text{AsO}^+$  和  $\text{HAsO}_2$  形态存在,在强酸性溶液中以  $\text{AsO}^+$  形态存在为主,在弱酸性溶液及中性溶液中以  $\text{HAsO}_2$  形态存在为主。在碱性溶液中 As(III) 以  $\text{HAsO}_2$  和  $\text{AsO}_2^-$  形态存在,在强碱性溶液中以  $\text{AsO}_2^-$  形态存在为主,在弱碱性溶液及中性溶液中以  $\text{HAsO}_2$  形态存在为主。



(a) Pb(II); (b) Sn(II); (c) Cu(II); (d) As(III)

图 4 Pb(II), Sn(II), Cu(II) 和 As(III) 的组分-pH 值图

Fig. 4 Relationship between components of Pb(II), Sn(II), Cu(II), As(III) and pH

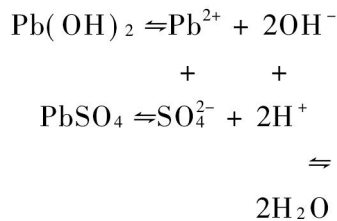
## 2 实 验

以表 1 中所列成分的铅碲渣为实验原料, 将铅碲渣在球磨机中磨取得到不同粒度的原料后, 分别以硫酸、氢氧化钠为浸出剂在 1 L 三颈瓶中进行浸出实验, 搅拌浆转速为 300 r/min。采用 KDM 型连续可调电子控温电热套加热和控温, JHS-1 型电子恒速搅拌器搅拌, 美国 Baird 公司 PS-1 型电感耦合等离子原子发射光谱进行元素分析。通过实验分别考察硫酸浓度、温度、时间、液固比、原料粒度对 Te 浸出率的影响。

## 3 结果与讨论

### 3.1 硫酸浸出

由于铅碲渣中的主体元素铅的含量达到 50%, 是 Te 含量的近 10 倍, 显然, 采用较低酸度条件下使铅形成可溶性盐而除去的方法不可行, 采用硫酸作浸出剂是基于硫酸与  $Pb^{2+}$  发生如下反应, 形成难溶的  $PbSO_4$  而留在渣中:



Sn, Cu 和 As 也发生类似于上式的反应, 分别在溶液中以  $Sn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $AsO^+$  和  $HAsO_2$  形态存在,  $TeO_2$  按表 2 中反应式 4 和 1 反应生成  $H_3TeO_3^+$  溶于溶液中。

#### 3.1.1 硫酸浓度对浸出率的影响

在原料粒度为 0.30~1.65 mm, 温度为 80 °C, 液固比为 6, 搅拌浆转速为 300 r/min, 浸出时间为 180 min 的条件下改变硫酸浓度, 考察酸度对 Te 浸出率的影响, 结果如图 5 所示。可以看出, Te 的浸出率随酸度的增加而提高, 当硫酸浓度为 1~3 mol/L 时, Te 的浸出率随酸度的增加其增加幅度较大; 当硫酸浓度为 3 mol/L 时 Te 的浸出率 75%; 当硫酸浓度为 8 mol/L 时 Te 的浸出率可以达到 94%。当硫酸浓度大于 3 mol/L 时, 杂质元素 Sn 有 34% 进入溶液, Cu 和 As 进入溶液的含量超过 90%, 这与热力学分析结果基本一致。进入溶液的 Pb 虽然随酸度的增加而增加, 但其量很少, 当硫酸浓度达到 8 mol/L 时进入溶液的 Pb 质量只占原料中

总铅质量的 0.12%, 其原因是生成了难溶物质硫酸铅。

#### 3.1.2 液固比和温度对浸出率的影响

当硫酸浓度为 3 mol/L, 其他条件同 3.1.1, 改变液固比和温度, 考察这 2 个因素对 Te 浸出率的影响, 结果如图 6 所示。可见, 当温度一定时, Te 的浸出率随液固比增加而增加, 浸出温度为 20 °C, 液固比达到 10 后浸出反应基本达到平衡, Te 的浸出率为 60%; 当液固比一定时, 温度升高, 浸出率增加; 当液固比为 6, 浸出温度为 20 °C, 60 °C 和 80 °C 时碲的浸出率分别为 48%, 70% 和 75%; 当温度从 20 °C 提高到 60 °C 时, Te 的浸出率增加幅度较大; 当温度从 60 °C 升高到 80 °C, Te 的浸出率的增加幅度不大。这与前面热力学分析结果一致。当温度为 80 °C、液固比为 6 时浸出反应基本达到平衡, 再增加液固比, Te 浸出率提高不大。

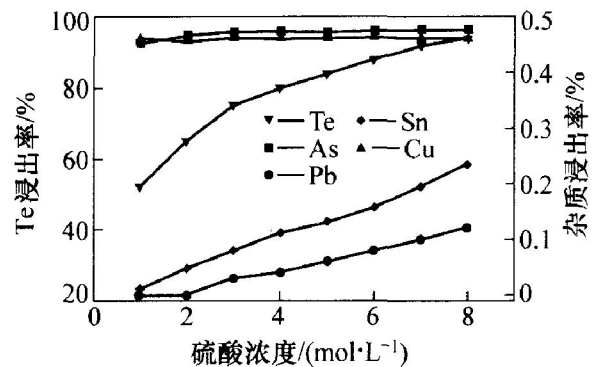


图 5 硫酸浓度对 Te 和杂质浸出率的影响

Fig. 5 Effect of concentration of sulfuric acid on leaching rate of Te and impurity metals

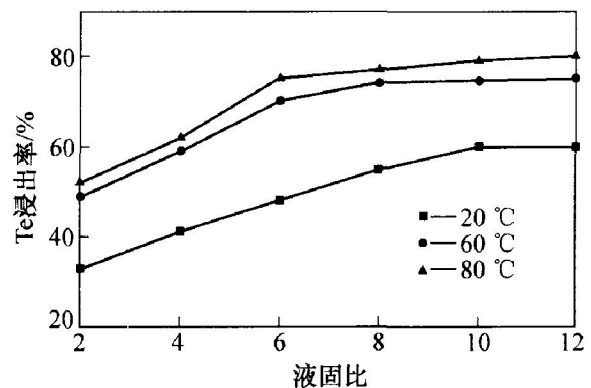


图 6 液固比和温度对 Te 的浸出率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature and liquid-to-solid ratio on leaching rate of Te

#### 3.1.3 粒度和浸出时间对 Te 浸出率的影响

当浸出温度为 80 °C, 液固比为 6, 搅拌浆转速为 300 r/min, 其他条件同 3.1.2 时, 改变浸出时间

和原料粒度, 考察这 2 个因素对 Te 浸出率的影响, 结果如图 7 所示。可以看出, 当粒度一定时, 随浸出时间延长, Te 的浸出率提高。当浸出时间达到 180 min 时, 浸出反应基本达到平衡, 再延长浸出时间, 浸出率提高不大。原料粒度对浸出率的影响比较明显, 浸出时间为 180 min 时, 粒度由 0.30~1.65 mm 降低到 0.074~0.125 mm, Te 的浸出率由 75% 提高到 86%, 当粒度由 0.074~0.125 mm 降低到 0.044~0.074 mm 时, Te 的浸出率几乎没有提高。

通过酸浸实验确定, 对上述原料, 较为理想的硫酸浸出条件是: 浸出时间为 180 min, 浸出温度为 80 °C, 硫酸浓度为 3 mol/L, 液固比为 6, 原料粒度为 0.074~0.125 mm, 搅拌浆转速为 300 r/min, 在此条件下浸出所得浸出液成分以及其浸出率见表 3。

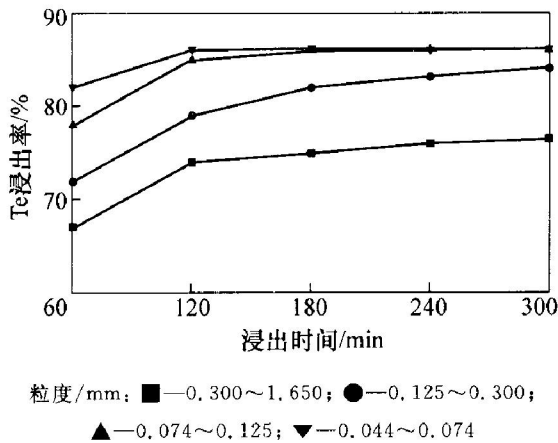


图 7 浸出时间和原料粒度对 Te 浸出率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time and particle size of tellurium slag on leaching rate of Te

表 3 硫酸浸出液成分及其浸出率

Table 3 Compositions of sulfuric acid leaching solution and leaching rate

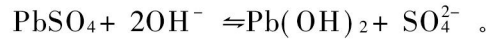
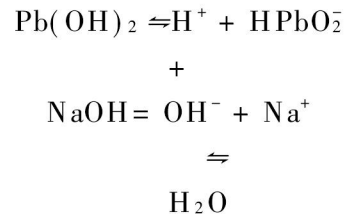
|                                 | Pb   | Te    | Se    | Cu    | Sn    | As    | Si   |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 质量浓度/<br>(g · L <sup>-1</sup> ) | 0.02 | 7.48  | 1.39  | 0.52  | 1.55  | 7.93  | 0.01 |
| 浸出率/%                           | 0.02 | 85.99 | 93.71 | 97.50 | 36.05 | 92.93 | 0.51 |

从表 3 可以看出, Te, Se, Cu 和 As 在硫酸浸出过程中绝大部分进入溶液, 约有 1/3 Sn 进入溶液, 只有极少量 Pb 和 Si 进入溶液, Te 在溶液中的相对含量较高。

### 3.2 氢氧化钠浸出

采用氢氧化钠作浸出剂, 在强碱性溶液中发生

如下反应:



Sn, Cu 和 As 也发生类似反应, 分别在溶液中以 HSnO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCuO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, HAsO<sub>2</sub> 和 AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> 形态存在, TeO<sub>2</sub> 在碱液中发生表 2 中 3 和 4 式的反应生成 H<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> 和 TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 进入溶液。

碱浸实验确定的较为理想的浸出条件是: 浸出时间为 180 min, 浸出温度为 80 °C, NaOH 浓度为 2.5 mol/L, 液固比为 8, 原料粒度为 0.074~0.125 mm, 搅拌浆转速为 300 r/min。在此条件下浸出所得浸出液成分及其浸出率见表 4。

表 4 氢氧化钠浸出液成分及其浸出率

Table 4 Compositions of alkaline leaching solution and leaching rate

|                                 | Pb    | Te    | Se    | Cu    | Sn    | As    | Si    |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 质量浓度/<br>(g · L <sup>-1</sup> ) | 21.50 | 6.00  | 1.07  | 0.14  | 2.90  | 5.57  | 0.25  |
| 浸出率/%                           | 34.40 | 91.95 | 96.18 | 35.00 | 89.92 | 87.03 | 17.10 |

从表 4 可以看出, 在碱浸时绝大部分 Te, Se, Sn 和 As 进入溶液, 部分 Pb, Cu 和 Si 进入溶液, 这与热力学计算所预示的结果一致。渣中的 Pb 和 Cu 约有 1/3 进入溶液, Pb 在溶液中的相对含量很高, 而 Te 在溶液中的相对含量偏低。

### 3.3 中和沉淀实验

取表 3 和表 4 所示成分的酸浸液和碱浸液各 1 L, 分别用氢氧化钠中和酸浸液、硫酸中和碱浸液, 终点 pH=5, 所得粗 TeO<sub>2</sub> 的成分见表 5。

表 5 由酸浸液和碱浸液制得粗 TeO<sub>2</sub> 的成分

Table 5 Composition of raw TeO<sub>2</sub> from sulfuric acid leaching solution and alkaline leaching

|    | w / % |       |      |      |      |       |      |
|----|-------|-------|------|------|------|-------|------|
|    | Pb    | Te    | Se   | Cu   | Sn   | As    | Si   |
| 酸浸 | 0.06  | 21.37 | 3.97 | 1.49 | 4.43 | 18.00 | 0.01 |
| 碱浸 | 35.83 | 10.00 | 1.78 | 0.23 | 4.83 | 9.28  | 0.42 |

从表 5 可以看出, 酸浸液所得粗 TeO<sub>2</sub> 中碲的品位是碱浸液所得粗 TeO<sub>2</sub> 的品位的 2 倍, 酸浸液所得粗 TeO<sub>2</sub> 中 Pb 含量低于碱浸液所得粗 TeO<sub>2</sub> 中

Pb 含量的 0.2%，这表明硫酸浸取高铅碲渣较碱浸取在除铅上具有明显的优势。

## 4 结 论

**a.** 在热力学分析的基础上，以高铅碲渣为原料，通过硫酸浸碲和氢氧化钠浸碲实验验证了热力学分析的正确性。

**b.** 硫酸浸出碲的浸出率较氢氧化钠浸出碲的浸出率低，但硫酸浸出液中的杂质含量比氢氧化钠浸出液的少，由硫酸浸出液所得粗  $\text{TeO}_2$  中碲的品位比碱浸液所得粗  $\text{TeO}_2$  的品位高，这表明对处理高铅碲渣，酸浸工艺具有优势。

**c.** 最佳酸浸条件是：浸出时间为 180 min，浸出温度为 80 °C，硫酸浓度为 3 mol/L，液固比为 6，原料粒度为 0.074~0.125 mm，搅拌浆转速为 300 r/min，碲的浸出率可达 86%。

## 参考文献:

- [1] Stolarz A. Thick tellurium target preparation by vacuum deposition [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1999, 438(1): 48 - 51.
- [2] Pridachin D N, Yakushev M V, Sidorov Yu G, et al. A study of tellurium adsorption processes on silicon by ellipsometry, RHEED and AES methods [J]. Applied Surface Science, 1999, 142(1-4): 485 - 489.
- [3] Sabadel J C, Armand P, Cachau-Herreillat D, et al. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses:  $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$  [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 132(2): 411 - 419.
- [4] WENG Lu-qian, Hodgson S N B. Sol-gel processing of tellurite materials from tellurium ethoxide precursor [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 87(1): 77 - 82.
- [5] Munirathnam N R, Prasad D S, Sudheer C, et al. Purification of tellurium to 6N+ by quadruple zone refining [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254(1-2): 262 - 266.
- [6] 张建中, 王凤跃, 伍绍中. 温差电材料研究的新动向 [J]. 电源技术, 2003, 27(1): 64 - 67.
- ZHANG Jiann-zhong, WANG Feng-yue, WU Shaor-zhong. New developing trend of thermoelectric materials [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2003, 27(1): 64 - 67.
- [7] 刘兴芝, 宋玉林, 武荣成, 等. 碲化铜法回收碲的物理化学原理 [J]. 广东有色金属学报: 稀散金属专辑, 2002, 12(S1): 55 - 58.
- LIU Xing-zhi, SONG Yu-lin, WU Rong-cheng, et al. Physicochemical principle for recovering tellurium by copper telluride method [J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals: Dissipated Metals Special, 2002, 12(S1): 55 - 58.
- [8] Hoffmann J E. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes [J]. The Journal of the Minerals Metals Material Society, 1989, 41(7): 33 - 38.
- [9] 周令治, 邹家炎. 稀散金属手册 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1983.
- ZHOU Ling-zhi, ZOU Ji-yan. Handbook of scattered metals [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1983.
- [10] Shibasaki T, Abe K, Takeuchi H. Recovery of tellurium from decopperizing leach solution of copper refinery slimes by a fixed bed reactor [J]. Hydrometallurgy, 1992, 29(1-3): 399 - 412.
- [11] Rhee K I, Lee C K, Ha Y C, et al. Tellurium recovery from cemented tellurium with minimum waste disposal [J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(2): 189 - 201.
- [12] Latimer W M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution [M]. New-York: Prentice-Hall Inc, 1952.
- [13] 钟竹前, 梅光贵. 化学位图在湿法冶金和废水净化中的应用 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986.
- ZHONG Zhu-qian, MEI Guang-gui. Application of diagrams of chemical potential in hydrometallurgy and purification of waste water [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1986.
- [14] Mcphail D C. Thermodynamic properties of aqueous tellurium species between 25 and 350 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(5): 851 - 866.