



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105967153 A

(43)申请公布日 2016.09.28

(21)申请号 201610295603.8

(22)申请日 2016.05.06

(71)申请人 郴州市金贵银业股份有限公司

地址 423038 湖南省郴州市苏仙区白露塘镇郴州市有色金属产业园区福城大道一号

(72)发明人 蒋朝金 杨跃新 许孔玉 许军 王强

(51)Int.Cl.

C01B 19/04(2006.01)

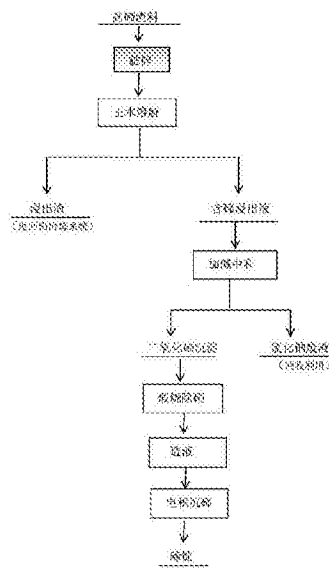
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种从高碲渣料中回收碲的工艺

(57)摘要

本发明提出了一种从高碲渣料中回收碲的工艺。包括以下步骤：①将高碲渣料破碎至粒度≤10mm；②将破碎的高碲渣料倒入反应罐内并缓慢加入王水进行氧化浸出；③待渣料溶解完全后，进行液固分离，主元素碲进入浸出液中，Pb、Ag有价金属进入渣中，铅银渣返回铅冶炼系统回收有价金属；④将片碱配制成溶液，缓慢加入含碲浸出液中，调节pH至5.0~6.0液；固分离后得到TeO2沉淀，TeO2经煅烧除硝后进行造液，返回电积工序直接回收金属碲。本发明具有工艺流程简单、所需设备少、生产成本低、综合回收程度高等特点，因此具有一定的应用前景。



1. 一种从高碲渣料中回收碲的工艺,其特征为:具体工艺主要包括以下步骤:

①将高碲渣料破碎至粒度 $\leq 10\text{mm}$;

②将破碎的高碲渣料倒入反应罐内并缓慢加入王水;并控制王水和高碲渣料的液固体积质量比为 $2.5\sim 4:1\text{L/kg}$ 进行氧化浸出,氧化浸出过程中应不断搅拌;利用王水的强氧化性将高碲渣料中的金属碲氧化成 Te^{4+} 选择性进入浸出液中,铅、银有价元素以氯化物的形式进入渣中;

③待渣料溶解完全后,主元素碲进入浸出液中, Pb 、 Ag 有价金属进入渣中;液固分离,得含碲浸出液和浸出渣,浸出渣返回铅冶炼系统回收有价金属;

④将片碱配制成溶液,缓慢加入含碲浸出液中,调节其终点 pH 为 $5.0\sim 6.0$ 以富集主元素碲;沉降固分离后得到 TeO_2 沉淀, TeO_2 沉淀经煅烧除硝脱硒,再进行造液, TeO_2 又变为亚碲酸钠,以便进入电积工序电积直接回收金属碲。

2. 根据权利要求1所述的一种从高碲渣料中回收碲的工艺,其特征为:所述 TeO_2 沉淀煅烧的优化条件为:控制温度 $350\sim 450^\circ\text{C}$,保温时间 $5\sim 8\text{h}$,煅烧的终点评判标志是二氧化碲呈白色。

3. 根据权利要求1所述的一种从高碲渣料中回收碲的工艺,其特征为:所述②步骤王水氧化阶段的反应原理是: $3\text{Te} + 16\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^- = 3\text{Te}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}\uparrow$;所述过程除杂阶段的反应原理是: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2\downarrow$ $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$;所述④步骤片碱中和阶段的反应原理是: $\text{Te}^{4+} + 4\text{OH}^- = \text{TeO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$;所述碱性造液阶段的反应原理是: $\text{TeO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

一种从高碲渣料中回收碲的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从高碲渣料中回收碲的工艺,属于有色金属湿法冶金领域。

背景技术

[0002] 在碲冶炼过程中会产生了一种含碲较高的渣料,其中的碲绝大部分以金属碲的形式存在,另含有部分铅、银、铋等有价元素,如碲铸型渣就是这样一种渣料。大部分企业通常是将此渣料直接返回银冶炼氧化精炼火法工序后期造碲渣阶段进行富集回收,由于碲金属在高温时极易挥发、分散的特性,若直接返回银冶炼火法工序其金属碲回收率达不到40%,不仅造成原材料浪费、回收率低等问题,同时此方法还存在工序长、生产成本低、操作条件恶劣经济效益差等缺点。

[0003] 2009年10月28日;中国发明专利申请公布号:CN101565174A,公开了一种从含碲冶炼渣中提取精碲的方法,包含以下步骤:1)、将碲渣按液固质量比2~6:1的比例加入水进行调浆,浆化后加入无机酸和氧化剂进行搅拌浸出;无机酸通常为硫酸和盐酸中的一种或两者的混合物,氧化剂为高锰酸钾、双氧水、氧化锰、过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵、氯酸钠、氯酸钾、次氯酸钠、次氯酸钾中的一种或其中两种或两种以上物质的混合物;2)、把无机酸浸出液放入置换槽中,挂入铜板置换,沉淀过滤后得贵金属精矿与置换后液;3)、往置换后液中加入饱和的 Na_2S 溶液沉淀铜,硫化铜渣可转铜回收工序;4)、沉铜后液中加入 Na_2CO_3 ,中和至 $\text{pH}=4.5\sim 6.0$,水解得到 TeO_2 沉淀,过滤得粗 TeO_2 ;5)、粗 TeO_2 的碱性浸出、 Na_2S 除杂;过滤除去滤渣得到亚碲酸钠溶液;6)、浓缩把亚碲酸钠溶液转入浓缩槽,加热至 $105\sim 115^\circ\text{C}$,浓缩至溶液中碲含量为 $120\sim 180$ 克/升得到浓亚碲酸钠溶液;7)、浓亚碲酸钠溶液转入电解槽,在槽电压 $1.5\sim 2.5\text{V}$,电流密度 $30\sim 60\text{A}/\text{m}^2$,使用不锈钢阴阳极进行电积,电积碲经洗涤干燥后在 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 温度条件下煅烧2-5小时,煅烧后的碲粉制成碲锭。该工艺步骤多,流程长,特别是因碲元素化学性质的稳定性,在无机酸的条件加入氧化剂碲元素的氧化速度极慢甚至不被氧化,因此,消耗化学药剂多,成本高。

[0004] 另外,世界有色金属第1期《含碲冶炼废渣直接高效回收新工艺》提到利用硝酸直接对碲铸型渣进行氧化浸出,浸出液加入硫化钠除杂,除杂后加片碱中和得二氧化碲,二氧化碲经造液返回电积工序。此工艺原理上可行,但碲金属较难被氧化,此工艺存在反应速度慢、周期长且除杂不彻底容易导致碲产品不合格等问题。因此开发一种从碲铸型渣中直接高效回收碲的工艺具有重要的现实意义。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的不足,本发明提供了一种从高碲渣料中回收碲的工艺。该技术具有流程简单、生长周期短、成本低、综合回收程度高、过程强化等特点。

[0006] 本发明的一种从高碲渣料中回收碲的工艺是:高碲渣料经破碎后倒入反应罐内,向反应罐内缓慢加入王水直接进行氧化浸出,待高碲渣料溶解完全后;进行液固分离得含碲浸出液和浸出渣;浸出渣返回铅冶炼系统回收Pb、Ag有价金属;向浸出液中加入中和剂,

通过中和调节pH至5.0~6.0富集主元素碲,达到中和终点后进行沉降分离,得到二氧化碲沉淀;二氧化碲沉淀经煅烧除硝脱硒,当二氧化碲呈白色时,方可进行氢氧化钠造液,二氧化碲又变为亚碲酸钠,以便进入电积工序电积。

[0007] 具体工艺主要包括以下步骤:

①高碲渣料破碎至粒度 $\leq 10\text{mm}$;

②将破碎的高碲渣料倒入反应罐内并缓慢加入王水;并控制王水和高碲渣料的液固体积质量比为2.5~4:1L/kg进行氧化浸出,氧化浸出过程中应不断搅拌;利用王水的强氧化性将高碲渣料中的金属碲氧化成 Te^{4+} 选择性进入浸出液中,铅、银有价元素以氯化物的形式进入渣中;

③待渣料溶解完全后,主元素碲进入浸出液中,Pb、Ag有价金属进入渣中;液固分离,得含碲浸出液和浸出渣,浸出渣返回铅冶炼系统回收有价金属;

④将片碱配制成溶液,缓慢加入含碲浸出液中,调节其终点pH为5.0~6.0以富集主元素碲;沉降固分离后得到 TeO_2 沉淀, TeO_2 沉淀经煅烧除硝脱硒,再进行造液, TeO_2 又变为亚碲酸钠,以便进入电积工序电积直接回收金属碲。

[0008] 上述 TeO_2 沉淀煅烧的优化条件为:控制温度350~450 $^{\circ}\text{C}$,保温时间5~8h,煅烧的终点评判标志是二氧化碲呈白色。

[0009] 上述过程中涉及的反应原理如下:

②步骤王水氧化阶段: $3\text{Te} + 16\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^- = 3\text{Te}^{4+} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}\uparrow$

过程除杂阶段: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2\downarrow$ $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$

④步骤片碱中和阶段: $\text{Te}^{4+} + 4\text{OH}^- = \text{TeO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$

碱性造液阶段: $\text{TeO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

[0010] 本发明利用王水直接进行氧化浸出,解决了现有技术使用无机酸条件下,加入氧化剂碲元素的氧化速度极慢甚至不被氧化的问题。本发明具有工艺流程简单、所需设备少、对原料适应性强、生产成本低、综合回收程度高、过程强化等特点,因此具有显著的经济效益及一定的应用前景。

附图说明

[0011] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0012] 实施例1:将5000 g高碲渣料(Te73.18%,3659g;Pb0.64%,32g;Ag0.055%,2.75g)破碎至粒度 $\leq 10\text{mm}$,将事先配好的16L王水溶液缓慢加入反应罐内并不断搅拌,待反应完全后进行液固分离得含碲浸出液及浸出渣,浸出渣返火法炼铅系统回收Ag、Pb等有价元素。浸出液用氢氧化钠溶液进行中和至终点pH为6,液固分离后得到二氧化碲沉淀,经煅烧除硝脱硒后得到二氧化碲重4665.85g,取样分析碲含量77.3%(碲金属量3606.7g),其碲回收率高达98.57%,银回收率 $> 99.4\%$,铅回收率 $> 97.6\%$ 。所得二氧化碲进入常规造液、电积工序。

[0013] 实施例2:将5000 g高碲渣料(Te71.08%,3554g;Pb0.79%,39.5g;Ag0.062%,3.1g)破碎至粒度 $\leq 10\text{mm}$,将事先配好的12L王水溶液缓慢加入反应罐内并不断搅拌,待反应完全后进行液固分离得含碲浸出液及浸出渣,浸出渣返火法炼铅系统回收Ag、Pb等有价元素。浸

出液用氢氧化钠溶液进行中和至终点pH为6,液固分离后得到二氧化碲沉淀,经煅烧除硝脱硒后得到二氧化碲重4598.7g,取样分析碲含量74.12%(碲金属量3408.56g),其碲回收率达95.91%,银回收率>99.0%,铅回收率>98.1%。所得二氧化碲进入常规造液、电积工序。

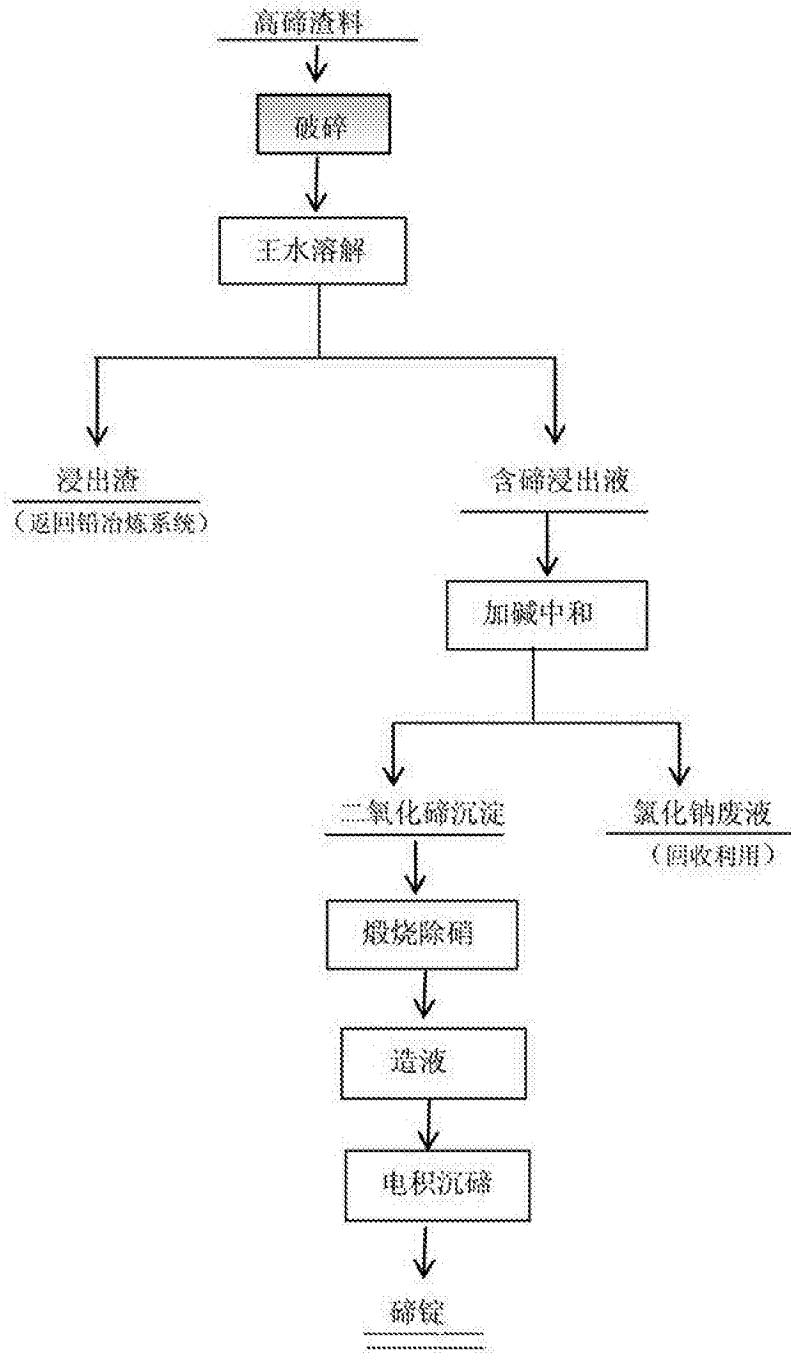


图1