

氧化碲粉催化还原制备精碲实验研究

叶钟林^{1,2}, 曹攀³, 范科彪³, 赵云龙³, 郑雅杰^{3*}

¹昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明

²云南铜业股份有限公司, 云南 昆明

³中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙

Email: *zyj@csu.edu.cn

收稿日期: 2020年11月27日; 录用日期: 2020年12月24日; 发布日期: 2020年12月30日

摘要

本文以铜阳极泥氧化酸浸工艺产生的氧化碲粉为原料, 通过盐酸浸出 - 催化还原 - 洗涤除杂 - 铸锭制备精碲。实验结果表明, 最佳浸出条件即温度为60℃、浸出时间60 min、液固比3:1和盐酸浓度9.4 mol/L时, 碲的浸出率为97.6%。催化还原时间为4 h时, 碲的还原率为99.9%, 该条件下碲的直收率达到97.5%, 高于电解法27%~37%。洗涤实验表明还原碲粉中钠, 铁和硅等杂质吸附在碲的表面, 可通过去离子水和氨水洗涤脱除。还原碲粉经过铸锭后达到牌号Te9999标准。该技术表明工艺简单, 碲的直收率高, 宜于大规模生产。

关键词

氧化碲粉, 二氧化硫, 催化还原, 精碲

Experimental Research and Scale Production of Refined Tellurium from Tellurium Oxide Powder by Catalytic Reduction Method

Zhonglin Ye^{1,2}, Pan Cao³, Kebiao Fan³, Yunlong Zhao³, Yajie Zheng^{3*}

¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

²Yunnan Copper Company Limited, Kunming Yunnan

³School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan

Email: *zyj@csu.edu.cn

Received: Nov. 27th, 2020; accepted: Dec. 24th, 2020; published: Dec. 30th, 2020

*通讯作者。

文章引用: 叶钟林, 曹攀, 范科彪, 赵云龙, 郑雅杰. 氧化碲粉催化还原制备精碲实验研究[J]. 冶金工程, 2020, 7(4): 232-244. DOI: 10.12677/meng.2020.74032

Abstract

In this paper, the tellurium oxide powder produced by the oxidation and acid leaching process of copper anode slime is used as raw material to prepare refined tellurium (Te9999) via a series of processes that hydrochloric acid leaching, catalytic reduction, washing and ingot casting, and industrial research. The experimental results show that the leaching rate of tellurium is 97.6% when the optimal leaching conditions are temperature of 60°C, leaching time of 60 min, liquid-to-solid ratio of 3:1 and hydrochloric acid concentration of 9.4 mol/L. Reduction rate of tellurium is 99.9% when the catalytic reduction time is 4 h. When the catalytic reduction time is 4 h, the reduction rate of tellurium is 99.9%, and the direct recovery rate of tellurium under this condition is 97.5%, which is 27% - 37% higher than the electrolysis method. Washing experiments show that impurities such as sodium, iron and silicon in the reduced tellurium powder are adsorbed on the surface of the tellurium and can be removed by washing with deionized water and ammonia water. The reduced tellurium powder reaches the Te9999 standard after ingot casting. This technology shows that the process is simple and the direct yield of tellurium is high, which is suitable for large-scale production.

Keywords

TeO₂, SO₂, Catalytic Reduction, Refined Tellurium

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碲是一种 P 型半导体材料, 属于稀散金属, 被誉为“现代工业、国防与尖端技术的维生素, 创造人间奇迹的桥梁”, “是当代高技术新材料的支撑材料” [1]。碲以其良好的金属性能广泛的应用于冶金、医药、玻璃陶瓷、石油化工以及新兴领域如太阳能、半导体和航空航天等领域, 且已经成为了重要的战略资源[2] [3]。然而, 碲作为半导体材料在新兴领域应用, 其半导体材料的性能取决于碲的纯度, 即使半导体材料中的杂质含量达到 ppm 级, 也可能产生高能级并影响高科技设备电子性能[4] [5]。因此, 近年来, 从不同原材料中提纯碲成为研究热点。

工业化生产的碲主要来自于铜电解精炼阳极泥, 碲含量通常在 2%~10%, 绝大多数以 Ag₂Te、Cu₂Te、Au₂Te 等形式存在[6]; 其他少量来源于铅精炼产生的碱浮渣、碲铋金矿、硫酸厂的泥浆以及硫酸厂和冶炼厂的烟尘等。目前国内外从铜阳极泥中提取碲的方法主要有纯碱焙烧法、硫酸化焙烧法、氧化酸浸法、氧化碱浸法、氯化法、萃取法等[7] [8] [9]。然而上述方法只能获得粗碲及氧化碲粉, 必须对该粗产品进行提纯。高纯碲是制备半导体化合物材料的重要原料, 其制备方法主要包括化学法、电沉积法、真空蒸馏法、水热合成及区域熔炼法等[8] [10]-[16]。然而, 每种方法都有其自身的缺点, 例如, 气相沉积和喷雾热解可能会导致高能耗和高设备成本, 水热合成法很难进行大规模生产。再如电沉积法, 碲的年产量低、电流密度为 40 A/m² 且能耗高, 通常直收率仅为 70% [7]。基于本课题组前期研究[17], 为了提高碲的回收率及生产效率, 降低高纯碲的生产成本, 本文采用二氧化硫还原工艺, 以氯离子作为催化剂, 进行了氧化碲粉催化还原制备精碲的研究及工业生产。工业实践表明碲的直收率达到 97.5% 以上, 与电沉积相比人力成本减少 80%, 宜于大规模生产。

2. 实验

2.1. 实验原料

盐酸(分析纯 AR, 36%~38%)由成都市科隆化学品有限公司提供, 氨水(分析纯 AR, 25%~28%)购买于湖南汇虹实际有限公司, 二氧化硫(纯度为 99.99%)购置于湖南茂盛化工新科技有限公司, 去离子水为中南大学自制。

实验所用氧化碲粉由某公司提供, 其主要化学成分如表 1 所示。由表 1 可知, 氧化碲粉中碲含量为 62.66%, 杂质 Na、S 含量较高, 分别为 3.95%、2.13%, 其它元素含量均小于 1%。此外对原料进行 XRD 分析, 其结果如图 1 所示, 由图 1 可知, 除氧化碲外未检测出其它物质的特征衍射峰。

Table 1. Chemical composition of tellurium oxide (wt.%)

表 1. 氧化碲化学成分组成(wt.%)

元素	Te	Na	S	Mg	Si	Cu	Fe	Se	Al	Pb	Bi	As
含量	62.66	3.95	2.13	<0.001	0.17	0.013	0.019	0.032	0.0035	0.017	<0.001	0.16

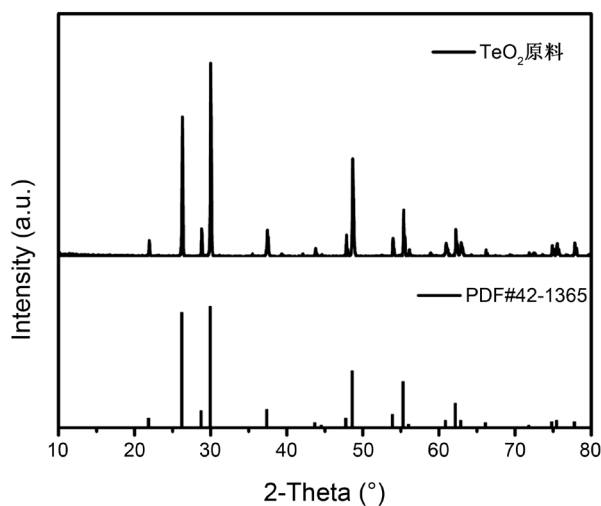


Figure 1. XRD pattern of tellurium oxide sample

图 1. 氧化碲原料 XRD 谱图

2.2. 实验步骤及工艺流程

2.2.1. 盐酸浸出

将一定浓度盐酸溶液倒入圆底烧瓶, 按一定液固比进行反应, 在搅拌速率为 300 r/min 条件下浸出, 经过滤获得 TeCl_4 溶液, 分别考察浸出温度、时间、液固比以及盐酸浓度对碲浸出效果的影响[18]。

2.2.2. 催化还原

取一定量 TeCl_4 溶液置于圆底烧瓶并加热至 85°C , 在搅拌速率为 300 r/min 条件下将 SO_2 气体按体积流量为 1 L/min 通入上述溶液, 研究还原时间对碲还原率的影响。

2.2.3. 洗涤除杂

还原碲粉经去离子水洗涤 3 次(液固比 3:1, 时间为 20 min/次)。水洗后碲粉采用氨水洗涤, 分别研究洗涤时间、温度以及氨水浓度对杂质去除的影响。

2.2.4. 铸锭

还原碲粉经过洗涤除杂后于中频炉内铸锭。分段控制中频炉温度，升温 100℃~120℃，当水蒸气蒸发后继续升高温度，在铸锭温度为 590℃，铸锭时间 1 h。铸锭后除去表层氧化碲，即为合格碲锭。

2.2.5. 氧化碲粉制备精碲实验流程图

以氧化碲粉为原料制备精碲实验流程如图 2 所示：

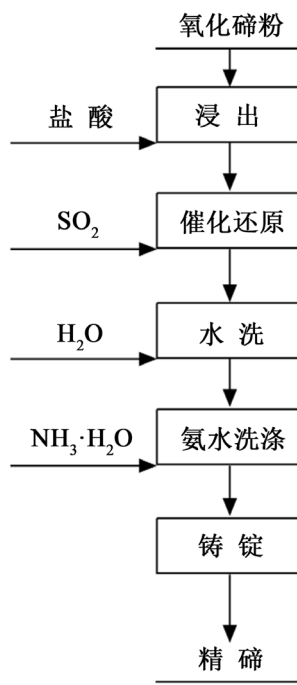


Figure 2. Test flow chart for tellurium ingot (Te 99.99%)

图 2. 碲锭(Te 99.99%)制备试验流程图

2.3. 分析与检测

氧化碲粉样品经酸溶解，采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES, IRIS Intrepid II XSP)分析样品主要化学成分。采用日本理学 D/max-TTR III型 X 射线衍射仪(XRD)分析固体物相。固体样品微观形貌通过日本电子株式会社 JSM-6300 型场发射电镜(SEM)观察。精碲样品质量检测按照国内行业标准 YS/T 222-2010 采用差减法计算分析。具体分析如下，碲粉经 ICP-MS 分析杂质元素含量，碲粉总质量减去杂质含量即为碲粉质量如(1)计算：

$$Wt_{(Te. \%)} = (m_{\text{总}} - m_{\text{杂质}}) / m_{\text{总}}$$

其中： $Wt_{(Te. \%)}$ 为碲粉质量， $m_{\text{总}}$ 为碲粉总质量， $m_{\text{杂质}}$ 为碲粉中 11 种所要求元素总质量。

3. 结果与讨论

3.1. 盐酸浸出

3.1.1. 浸出温度对碲浸出效果的影响

盐酸浓度为 9.4 mol/L、浸出时间为 60 min 和液固比为 4:1 的条件下，浸出时间对碲浸出率的影响如图 3 所示。

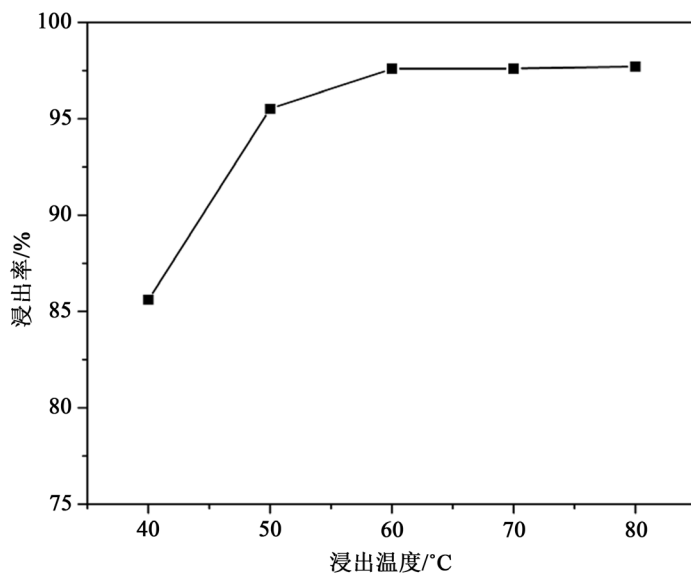


Figure 3. Influence of leaching temperature on leaching effect

图 3. 浸出温度对浸出效果的影响

由图 3 可知,浸出温度从 40°C 升高到 60°C 过程中,碲的浸出率呈现明显增长趋势,从 85.6% 升高至 97.6%。浸出温度的升高,有利于固液相传质传热加快,提高氧化碲浸出率。浸出温度进一步提高至 80°C,碲的浸出率未发生明显的变化。温度升高,反应能耗增加且盐酸挥发量增加,因此,浸出温度选择 60°C 为宜。

3.1.2. 浸出时间对碲浸出效果的影响

浸出温度 60°C、液固比 4:1、盐酸浓度 9.4 mol/L 的条件下,浸出时间对浸出效果的影响如图 4 所示。由图 4 可知,浸出时间由 30 min 延长至 60 min 过程中,碲的浸出率由 86.7% 升高至 97.6%,这表明 60 min 是氧化碲氯化浸出所必需的反应时间。进一步延长浸出时间至 150 min,碲的浸出率呈现小幅度波动,由 97.6% 降低至 97.0%。从碲浸出率及节能方面考虑,浸出时间选择 60 min 为宜。

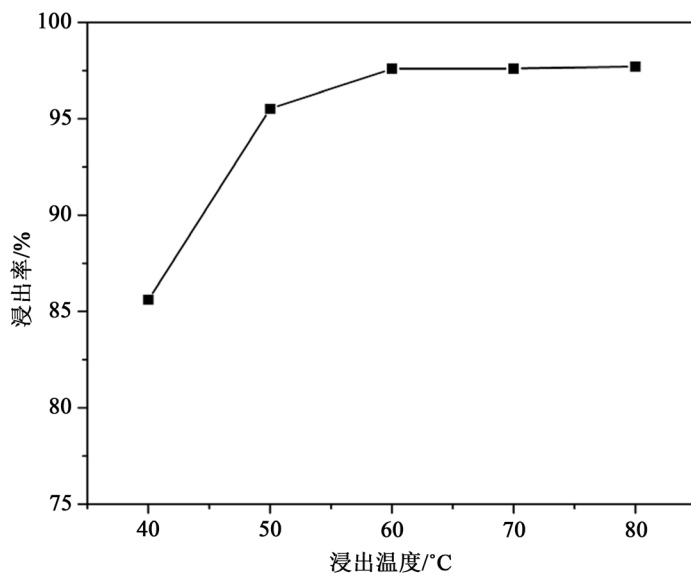


Figure 4. Influence of leaching time on leaching effect

图 4. 浸出时间对浸出效果的影响

3.1.3. 液固比对碲浸出效果的影响

浸出温度 60℃、浸出时间 60 min、盐酸浓度 9.4 mol/L 的条件下，液固比对浸出效果的影响如图 5 所示。图 5 显示，液固比由 1:1 升高到 3:1 的过程中，碲的浸出率由 70.5% 提高到 97.6%；继续增大液固比，碲的浸出趋于稳定。液固比的增加，促进了固相氧化碲与液相盐酸的传质能力，有利于反应的正向进行；但液固比过大，浸出液产生量将增加，综合考虑，液固比选择 3:1 为宜。

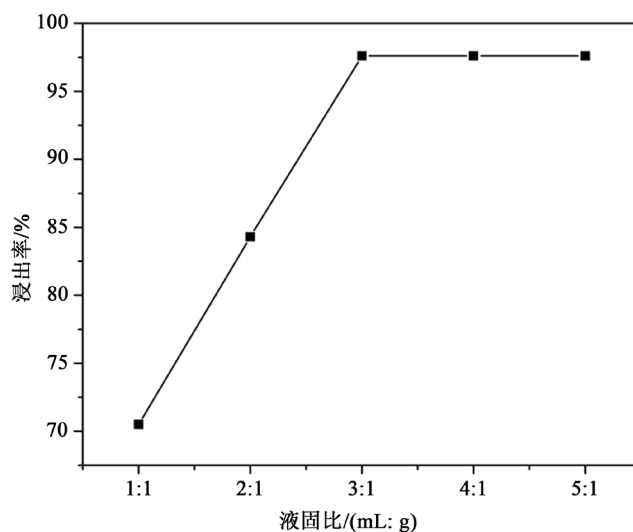


Figure 5. Influence of liquid to solid ratio on leaching effect
图 5. 液固比对浸出效果的影响

3.1.4. 盐酸浓度对浸出效果的影响

浸出温度 60℃、浸出时间 60 min、液固比 3:1、盐酸浓度对浸出效果的影响如图 6 所示。由图 6 可见，盐酸浓度由 3 mol/L 升高至 9.4 mol/L，碲的浸出率由 84.6% 提高到 97.6%；随着盐酸浓度进一步升高到 12 mol/L，碲的浸出率基本维持不变，其原因是盐酸浓度过高，HCl 挥发量增加，盐酸损失较大，氧化碲的浸出效果减弱。综上所述，盐酸浓度选择 9.4 mol/L 为宜。

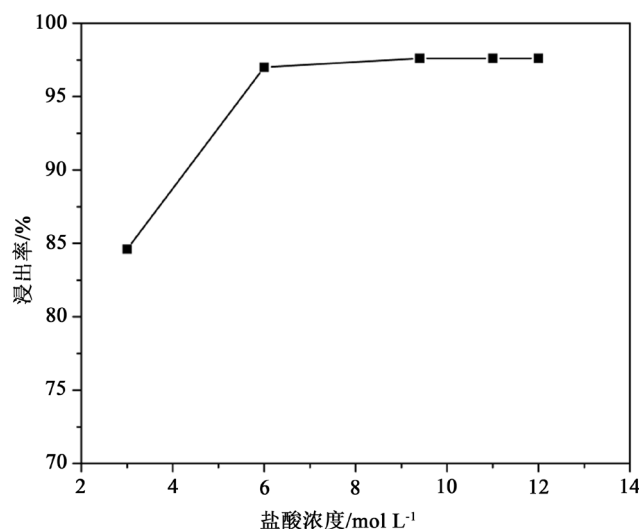
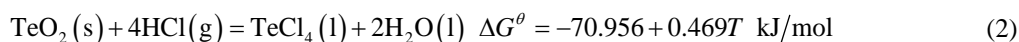
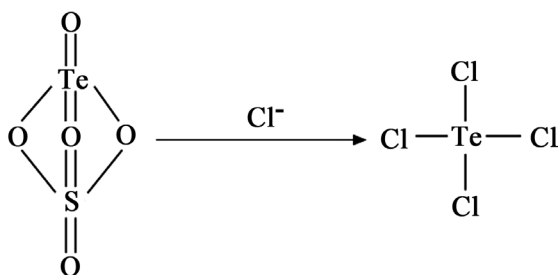


Figure 6. Influence of hydrochloric acid concentration on leaching effect
图 6. 盐酸浓度对浸出效果的影响

本实验中盐酸具有双重作用, 首先其作为提取剂溶解氧化碲粉, 通过过滤除去不溶性物质。氧化碲与盐酸反应生成可溶性四氯化碲如方程(2)所示, 反应方程吉布斯自由能与温度函数如图 7 所示。



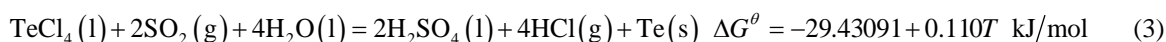
其次, 盐酸中氯离子具有催化作用[19], 催化二氧化硫还原单质碲。在硫酸体系中, 碲以硫酸氧碲的形式存在。Cl⁻的催化作用在于改变溶液中离子的存在形态, 当体系中有氯离子存在时, 溶液中的碲发生如下变化[20]:



Cl⁻的存在破坏了碲氧双键的稳定性, 同时消除了硫酸根离子的阻隔效应, 从而降低反应的活化能, 有利于还原反应的进行。

3.2. 催化还原

在盐酸体系中, 二氧化硫还原反应如方程(3)所示[21]:



反应式(1)与反应式(2)的标准吉布斯自能与温度关系如图 7 所示。由图 7 可知, 氧化碲的溶解以及碲的还原均是吉布斯自由能增加的反应, 升高温度不利于反应正向进行, 且碲的还原反应受温度影响较大。因此本实验中选择盐酸代替硫酸作为提取剂用于碲的回收。

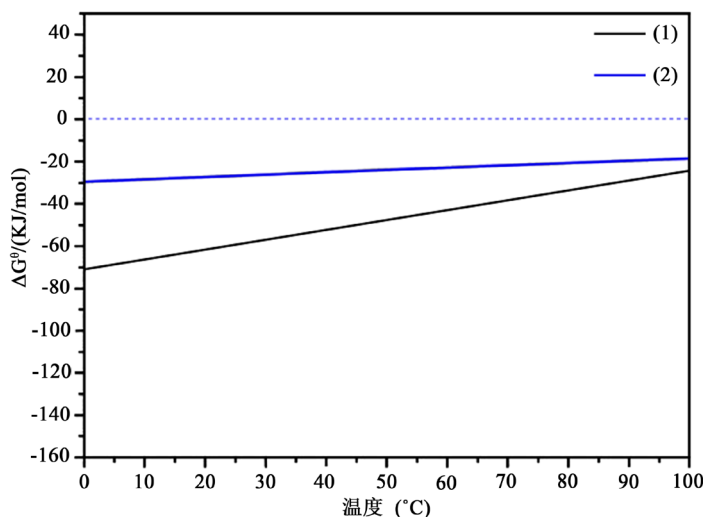


Figure 7. Standard Gibbs free energy of reaction (1) and (2)

图 7. 反应式(1)与反应式(2)的标准吉布斯自能

由上述热力学计算可知, 85°C下氯离子催化二氧化硫还原单质碲的实验是可行的。因此, 碲的催化

还原实验在反应温度 85℃, 搅拌速率为 300 r/min 条件下通入 SO₂ 还原盐酸浸出液实现的。实验中 SO₂ 通气量为 1 L/min, 研究还原时间对碲还原率的影响如图 8 所示。

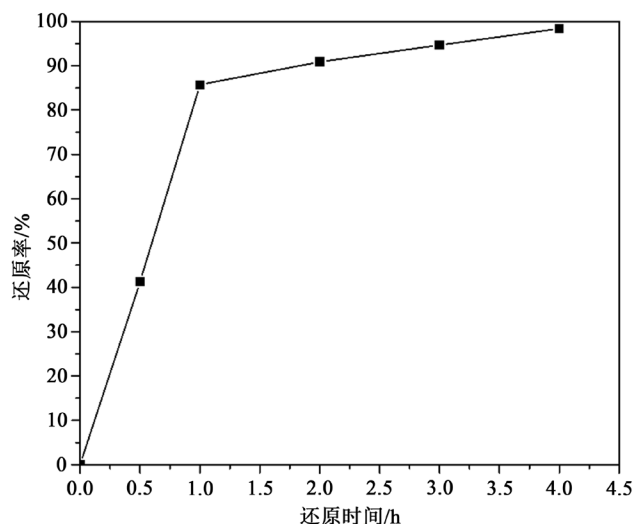


Figure 8. Influence of reaction time on tellurium reduction rate
图 8. 还原时间对碲还原率的影响

由图 8 可知, 当反应时间从 0 h 增加到 1 h 时, 碲的还原率迅速增加到 88.56%。随后碲的还原率增加缓慢, 在 4 h 时达到 99.9%。产生该现象的主要原因为溶液中 Te⁴⁺ 的浓度显著降低, 溶液中二氧化硫的溶解度处于饱和平衡, 这会导致碲的还原速率显著降低, 同时造成二氧化硫浪费。该过程同时产生盐酸和硫酸, 造成还原后液 pH 降低, 此时二氧化硫的还原电势升高不利于碲的还原, 从而降低碲的还原速率。然而本实验从最佳还原率考虑, 选择还原时间为 4 h, 其还原碲粉质量检测如表 2 所示, 其还原碲直收率如表 3 所示。还原碲粉 XRD 和 SEM 图如图 9 所示。

由图 9(a)可知, 氨水洗涤后碲粉 XRD 衍射峰与碲的标准卡片(PDF#36-1452)完全吻合且没有其它杂峰出现, 说明所得碲粉纯度高结晶性好[22]。图 9(b)为碲粉的 SEM 图, 由图可知, 碲微米颗粒形状规整约为 5~10 μm, 结晶性好, 该结果与 XRD 物相结果一致。由于碲微米颗粒形状规整, 说明还原过程中碲的还原结晶为连续过程, 杂质硅难以进入到碲粉颗粒内部, 从而容易脱出杂质硅。

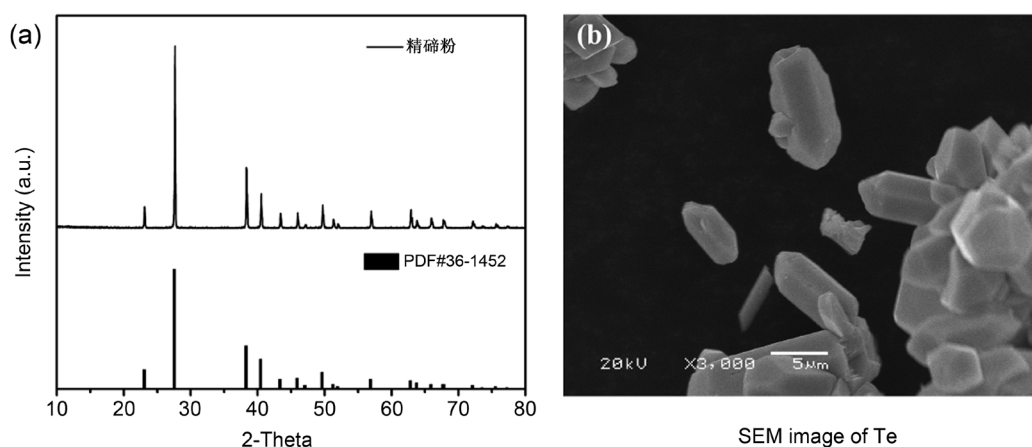


Figure 9. (a) XRD pattern of refined tellurium powder; (b) SEM image of refined tellurium powder
图 9. (a) 精碲粉 XRD 图谱; (b) 精碲粉的 SEM 图

由表 2 可知, 还原碲粉中铁、钠、硫、硅杂质元素含量超过了 YS/T222-2010 碲锭中 Te9999 标准, 由于碲粉粒度 <100 目, 杂质吸附夹杂碲粉表面, 可通过洗涤去除。表 3 显示, 二氧化硫还原氧化碲浸出液, 碲的还原率达到 99.9%, 碲的直收率为 97.50%。

Table 2. Chemical composition of reductive tellurium powder

表 2. 还原碲粉成分分析

元素	Al	As	Bi	Cu	Fe	Mg
还原碲粉	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.00052	0.0057	0.00067
Te _(4N) 标准	0.0009	0.0005	0.0009	0.002	0.0009	0.0009
元素	Pb	S	Se	Si	Na	-
还原碲粉	0.0011	0.99	<0.001	0.0063	<0.12	-
Te _(4N) 标准	0.002	0.001	0.002	0.001	0.003	-

Table 3. Reductive rate and recovery rate of tellurium

表 3. 碲还原率及直收率

浸出液碲含量/(g/L)	还原后液碲含量/(g/L)	碲还原率/%	碲直收率/%
169.53	0.0093	99.9	97.5

在湿法冶金过程中, 特定的反应条件下, φ -pH 图能直观地反应各物种稳定存在的区域和电极电位, 为浸出提供热力学上的依据。Te-H₂O 体系中可能发生的反应及其在 298.15 K 下体系中各反应的 φ -pH 表达式如表 4 所示[23]。

Table 4. Thermodynamic relations of Te-H₂O system

表 4. Te-H₂O 系的热力学关系式

	电极反应方程式	电位-pH 方程
a	$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	$\varphi = -0.0592\text{pH}$
b	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.229 - 0.0592\text{pH}$
c	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = -0.126 - 0.1182\text{pH}$
1	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{Te}$	$\varphi = -0.739 - 0.0592\text{pH}$
2	$\text{HTe}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{Te}$	pH = 2.82
3	$\text{Te}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HTe}^-$	pH = 11.0
4	$\text{Te} + \text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HTe}^-$	$\varphi = -0.8174 - 0.0296\text{pH}$
5	$\text{Te} + 2\text{e} = \text{Te}^{2-}$	$\varphi = -1.143$
6	$\text{Te}^{4+} + 4\text{e} = \text{Te}$	$\varphi = 0.568$
7	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.521 - 0.0592\text{pH}$
8	$\text{TeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.827 - 0.08875\text{pH}$
9	$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	pH = 10.36
10	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Te}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	pH = -0.79
11	$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 6\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Te}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.92 - 0.1775\text{pH}$
12	$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.020 - 0.0592\text{pH}$
13	$\text{HTeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 1.202 - 0.08875\text{pH}$
14	$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi = 0.892 - 0.0592\text{pH}$
15	$\text{TeO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HTeO}_4^-$	pH = 10.49
16	$\text{HTeO}_4^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{TeO}_4$	pH = 5.62

图 10 为标准大气压温度为 298.15 K 时(所有物质活度均为 1) Te-H₂O 系电位 pH 图, 图中虚线 a、b 之间为水的热力学稳定区域[24], c 为 SO₂ 的 φ -pH 曲线。水溶液中单质 Te 可以稳定存在。当单质 Te 被还原时, 不同 pH 条件下, 还原产物不同, pH < 2.82 时, Te 被还原为 H₂Te; 2.82 < pH < 11 时, Te 被还原为 HTe⁻; 11 < pH < 14 时, Te 被还原为 Te²⁻。由图可知正价态的 Te 易被二氧化硫还原, 且 Te⁴⁺ 的还原电位高于 +4 的硫, 然而氯离子体系中碲的还原会产生硫酸和盐酸, 造成 pH 下降。该结果导致二氧化硫还原电势升高, +4 价的硫容易被还原, 不利于碲的还原。

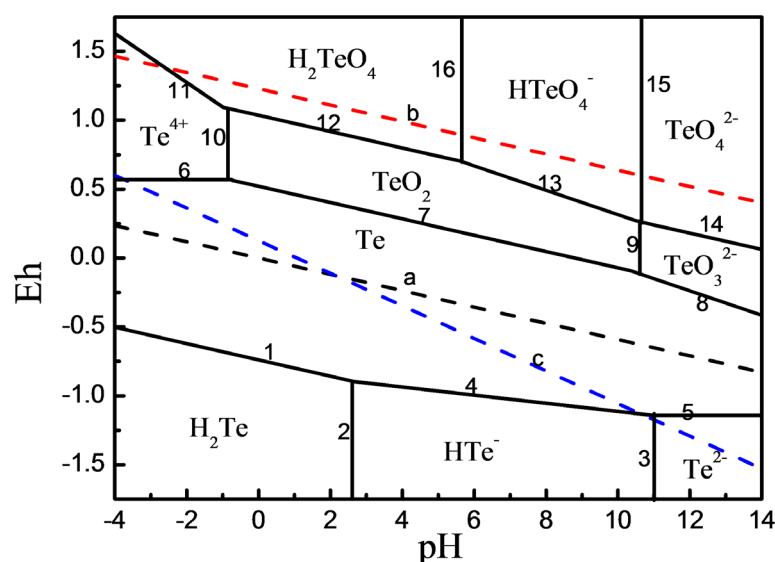


Figure 10. φ -pH diagram of Te-H₂O system (1 atm, 298.15 K, a = 1)

图 10. 标准大气压及 298.15 K 时(所有物质活度均为 1) Te-H₂O 系电位 pH 图

3.3. 还原碲粉洗涤除杂

还原碲粉中硫、钠、铁等杂质是以可溶性硫酸盐形式存在, 可通过水洗去除。在液固比 3:1、洗涤时间 20 min 和洗涤 4 次, 水洗后碲粉结果如表 5 所示。据表 2 与表 5 可知, 水洗可以有效去除碲粉中铁和钠杂质, 但杂质硫和硅仍超标。

由于还原碲粉中硅杂质主要以硅酸形式吸附在碲粉表面, 选择氨水可除去部分硅。本实验研究洗涤时间、温度以及氨水浓度对杂质去除的影响, 其氨水正交洗涤实验如表 6 所示。

Table 5. Influence of water washing and ammonia washing on tellurium quality

表 5. 水洗及氨水洗涤对碲粉质量的影响

元素	Al	As	Bi	Cu	Fe	Mg
水洗碲粉	0.00079	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.00052	0.00079
氨水洗涤	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.00048	0.00079
Te _(4N) 标准	0.0009	0.0005	0.0009	0.002	0.0009	0.0009
元素	Pb	S	Se	Si	Na	-
水洗碲粉	<0.001	0.0031	<0.001	0.0048	<0.001	-
氨水洗涤	<0.001	0.0029	<0.001	0.0009	<0.001	-
Te _(4N) 标准	0.002	0.001	0.002	0.001	0.003	-

表 6 正交实验可知,氨水洗涤后碲粉杂质硅含量从 0.0063% 下降至 0.00012%, 硅杂质下降率 98.1%, 硅指标符合 Te9999 标准。然而氨水浓度太高, 容易产生氨氮废气, 综合考虑氨水最佳洗涤条件为: 洗涤时间为 2 h、温度 45℃ 以及氨水浓度为 1 mol/L。氨水洗涤碲粉结果如表 5 所示。实验结果证明还原碲粉中杂质硅主要以硅酸形式吸附在碲粉表面, 碱性条件下原硅酸溶解, 原硅酸以硅酸根的形式进入到溶液中被脱出。

Table 6. Experiment results on impurities removal from reductive tellurium by ammonia washing
表 6. 还原碲粉氨水洗涤除杂试验结果

编号	洗涤温度/℃	氨水浓度/mol L ⁻¹	洗涤时间/h	硫含(wt.%)	硅含(wt.%)
1	25	1	1	0.013	0.0012
2	25	5	2	0.013	0.0005
3	25	10	4	0.015	0.0008
4	45	1	2	0.0081	0.0009
5	45	5	4	0.0107	0.0009
6	45	10	1	0.0091	0.00012
7	70	1	4	0.0077	0.00016
8	70	5	1	0.0071	0.00018
9	70	10	2	0.0068	0.00020

3.4. 铸锭

熔铸温度 600℃、恒温时间 60 min 的条件下, 铸锭结束后取样分析碲锭杂质元素含量, 并与 YS/T222-2010 碲锭标准中 Te9999 比较, 结果如表 7 所示。

Table 7. Impurity content in refined tellurium
表 7. 精碲杂质含量

元素	Al	As	Bi	Cu	Fe	Mg
碲锭	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0005	<0.0005
Te _(4N) 标准	0.0009	0.0005	0.0009	0.002	0.0009	0.0009
元素	Pb	S	Se	Si	Na	-
碲锭	<0.001	<0.001	<0.001	0.0009	<0.001	-
Te _(4N) 标准	0.002	0.001	0.002	0.001	0.003	-

由表 7 可知, 铸锭后碲锭中的杂质硫基本被除去, 杂质硅含量也<0.0009%, 所有杂质元素均符合 YS/T222-2010 碲锭标准中 Te9999 要求。

4. 结论

- 1) 最佳盐酸浸出条线下即浸出温度为 60℃、浸出时间为 60 min、液固比为 3:1、盐酸浓度为 9.4 mol/L 时, 碲的浸出率为 97.6%。
- 2) 搅拌速率为 300 r/min 和 SO₂ 通气量为 1 L/min 条件下, 85℃ 反应 4 h 碲的还原率达 99.9% 且碲的直收率为 97.5%。

3) 还原碲粉中铁、钠、硅和硫等杂质分别经水洗、氨水洗涤和铸锭脱除, 获得精碲产品符合 YS/T222-2010 标准中 Te9999 牌号。

基金项目

湖南省重点研发计划项目(项目名称: 碱渣砷酸钠安全处置与资源化关键技术研究, 项目编号: 2017SK2254)。

参考文献

- [1] Halpert, G. and Sredni, B. (2014) The Influence of the Novel Tellurium Compound AS101 on Autoimmune Diseases. *Autoimmunity Reviews*, **13**, 1230-1235. <https://doi.org/10.1016/j.autrev.2014.08.003>
- [2] Manjare, S.T., Kim, Y. and Churchill, D.G. (2014) Selenium- and Tellurium-Containing Fluorescent Molecular Probes for the Detection of Biologically Important Analytes. *Accounts of Chemical Research*, **47**, 2985-2998. <https://doi.org/10.1021/ar500187v>
- [3] 姜含璐, 代涛. 中国未来碲供需形势分析与对策建议[J]. 中国矿业, 2016, 25(10): 7-10.
- [4] Kavlak, G. and Graedel, T.E. (2013) Global Anthropogenic Selenium Cycles for 1940-2010. *Resources Conservation & Recycling*, **73**, 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.01.013>
- [5] Buhbut, S., Itzhakov, S., Oron, D., et al. (2015) Quantum Dot Antennas for Photoelectrochemical Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 1917-1924. <https://doi.org/10.1021/jz200518q>
- [6] Zhong, J., Wang, G., Fan, J., et al. (2017) Optimization of Process on Electrodeposition of 4N Tellurium from Alkaline Leaching Solutions. *Hydrometallurgy*, **176**, 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.011>
- [7] Li, H.-G. (1990) Rare Metal Metallurgy. Metallurgical Industry Press, Beijing, 10-12.
- [8] 郑雅杰, 陈昆昆, 孙召明. SO₂ 还原沉金后液回收硒碲及捕集铂钯[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2258-2264.
- [9] 张林宝, 郑雅杰, 安小凯. 沉铂钯后液中碲铋的分离与回收工艺[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 176-184.
- [10] Zhang, H. and Swihart, M.T. (2007) Synthesis of Tellurium Dioxide Nanoparticles by Spray Pyrolysis. *Chemistry of Materials*, **19**, 1290-1301. <https://doi.org/10.1021/cm062257n>
- [11] Guo, X., et al. (2017) Recovery of Tellurium from High Tellurium-Bearing Materials by Alkaline Sulfide Leaching Followed by Sodium Sulfite Precipitation. *Hydrometallurgy*, **171**, 355-361. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.06.010>
- [12] Feng, H., Wu, C., Zhang, P., Mi, J. and Dong, M. (2015) Facile Hydrothermal Synthesis and Formation Mechanisms of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ Nanowires. *RSC Advances*, **5**, 100309-100315. <https://doi.org/10.1039/C5RA20014H>
- [13] Ma, Y.T., Gong, Z.Q., Chen, W.M., et al. (2006) Preparation of Powdered-Tellurium by Reduction from Sulfuric Acid Solution. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **16**, 189-194.
- [14] Mohamad, R., Khalad, Z., Abdallah, Z., Yasser, M. and Makram, H.A. (2006) Study of Segregation Process of Impurities in Molten Tellurium after One Pass of Three Conjoint Zones in Zone Refining. *Journal of Crystal Growth*, **289**, 260-268. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.11.002>
- [15] Prasad, D.S., Munirathnam, N.R., Rao, J.V. and Prakash, T.L. (2006) Influence of Multi-Pass, Zone Length and Translation Rate on Impurity Segregation during Zone Refining of Tellurium. *Materials Letters*, **60**, 1875-1879. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.041>
- [16] Kovalevsky, S.V. and Shelpakova, I.R. (2000) High-Purity Zinc, Cadmium, Tellurium, Indium and Gallium: Preparation and Analysis. *Chemistry for Sustainable Development*, **8**, 85-87.
- [17] 郑雅杰, 陈昆昆. 从溶液中回收稀贵金属的一种方法[P]. 中国, CN2010102666790. 2010.
- [18] Zheng, Y.-J., Sun, Z.-M., Wang, B., Teng, H. and Hong, B. (2008) The Pretreatment of Copper Refinery Slime and the Method of Recovery Rare Elements. CN, 200810032022.0.
- [19] Sun, Z.M. and Zheng, Y.J. (2011) Preparation of High Pure Tellurium from Raw Tellurium Containing Cu and Se by Chemical Method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 665-672. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60763-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60763-2)
- [20] 马亚赞, 郑雅杰, 丁光月, 王俊文, 董俊斐, 张福元. 卤素离子催化作用下 SO₂ 还原沉金后液及其热力学特征[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 901-907.
- [21] Dong, H.J., et al. (2014) Study of Crude Tellurium Reduction Precipitation by Sulfur Dioxide. *Nonferrous Metals (Ex-*

tractive Metallurgy), No. 9, 55-58.

- [22] Liu, Y., Zheng, Y.-J. and Sun, Z.-M. (2014) Preparation of High-Purity Tellurium Powder by Hydrometallurgical Method. *Rare Metals*, **33**, 479-484. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0338-8>
- [23] Séby, F., Potin-gautier, M., Giffaut, E., Boreg, G. and Donard, O.F.X. (2001) A Critical Review of Thermodynamic Data for Selenium Species at 25 °C. *Chemical Geology*, **171**, 173-194. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00246-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00246-1)
- [24] 彭映林, 马亚赞, 张福元, 郑雅杰. 双氧水氧化碱浸分离铂钯精矿中硒碲热力学及实验研究[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(2): 430-438.