

碲的提取研究现状

程籽毅, 朱勋梅, 曾英, 谢鸿观, 周堃

成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059

中图分类号: TF843.5; TD955 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0076-14
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.010

摘要 碲是一种具有特殊物化性能的稀散元素, 被广泛应用于多个领域, 特别是在新能源、新材料、国防与尖端技术等领域中显示出不可替代性, 并随着应用范围日益扩大, 用量大幅度增加。但由于碲资源的伴生属性, 产量受矿种生产制约。对当前碲的主要提取原料—铜阳极泥、铅精炼的中间产物、碲铋矿、碲金矿提碲工艺技术现状进行归纳总结和概述, 以期对相关科研工作者提供参考。

关键词 碲; 碲铋矿; 铜阳极泥; 铅精炼; 碲金矿; 提取

引言

碲是一种重要的战略稀散金属, 在现代工业和国防建设中有着广泛的应用, 被誉为“现代工业、国防和尖端技术的维生素”和“当代高科技先进材料的配套材料”。碲在冶金、化学、催化剂、电子、太阳能电池板、半导体等领域发挥着重要作用^[1-2]。特别是碲近年来广泛应用于拓扑绝缘体材料(Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Ag_2Te 等)和CdTe薄膜太阳能电池的生产^[3-4], 全球对碲的需求迅速增加^[5]。从含碲、含铋矿石或冶金副产品中提取回收碲越来越受到重视。1991年在中国四川石棉县发现世界上唯一的碲独立矿床^[6]后, 从碲矿石中提取和利用碲逐渐成为研究的热点。

1 碲的概况

1.1 碲的性质与用途

碲的性质与硒和硫相似, 碲在加热时可与金属或非金属形成碲化物, 许多碲化物具有半导体特性。碲与氧作用可以形成 TeO 、 TeO_2 及 TeO_3 。 TeO 仅在高温(1 000 °C以上)时以气相形式存在。 TeO_2 是碲最稳定的氧化物。碲的含氧酸有亚碲酸和碲酸两种。亚碲酸 H_2TeO_3 是一种弱酸, 在水溶液中比较稳定, 一旦离开水溶液, 稍微高于室温就脱水变成 TeO_2 。 H_2TeO_3 可被

SO_2 还原为Te。三氧化碲、碲酸钠和碲化铜不溶于水, 亚碲酸钠在水里的溶解度很高^[7]。

碲主要用于生产薄膜太阳能电池的碲化镉(CdTe)。美国First Solar公司在碲化镉薄膜太阳能电池的研究和产业化方面进展飞速, 最新报道CdTe转换效率已达22.1%^[8]。碲的另一个重要用途是生产BiTe、PbTe、AgSbTe等半导体材料, 用于温差发电、光存储、空调制冷、静电复印等领域。碲作为钢合金添加剂在不降低电导率的基础上改善切削加工性能, 碲可用作橡胶加工的硫化剂和促进剂, 碲也在合成纤维催化剂、感光器、热电装置、爆破帽、玻璃和陶瓷的颜料等领域广泛使用^[9]。

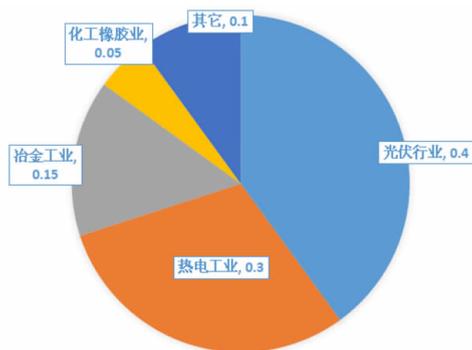


图1 2019年全球碲消费量行业占比
Fig. 1 Industry share of global tellurium consumption in 2019

收稿日期: 2020-09-07

作者简介: 程籽毅(1996-), 男, 四川德昌人, 硕士研究生, 主要从事矿产资源综合利用研究与固废资源化, E-mail: 1175340716@qq.com。

通信作者: 周堃(1981-), 男, 天津人, 博士, 副教授, 主要从事矿产资源开发与利用、分离与纯化技术, E-mail: kunzhou925@163.com。

据美国地质调查局 (USGS) 统计,2019 年全球碲消费量占比估计为:光伏行业 40%,热电生产工业 30%,冶金工业 15%,化工橡胶业 5%,其它 10% (图 1)^[9]。

1.2 碲的资源分布

碲在地壳中的平均丰度很低 (6×10^{-6})。根据美国地质调查局统计,全球碲总储量估计为 3.1 万 t,碲资源主要区域储存量分布见图 2^[9]。此外,2017 年有报道在加纳利群岛海岸 500 km 处的海底山脉中发现储量丰富的海底碲矿,预计达 2 670 t 碲,占目前世界总储量的 5%^[10]。中国是碲资源储量大国,中国已探明的伴生碲储量位于世界第三位,保有储量近 1.4 万 t^[11]。

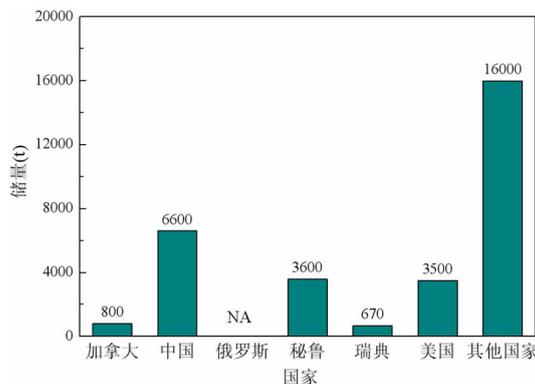


图 2 碲资源主要区域储存量
Fig. 2 Main regional reserves of tellurium resources

表 1 各种矿物中碲的含量^[14-16]

Table 1 Tellurium content of various minerals

矿物	结构式	最大含量/%
方铅矿	PbS	0.37
二硫化铜	MoS ₂	0.04
黄铜矿	CuFeS ₂	0.05
黄铁矿	FeS ₂	0.1
硫镍铁矿	(FeNi) ₉ S ₈	0.0016
磁黄铁矿	FeS	0.0056
胶黄铁矿	Fe ₅ S ₇	0.043
辉铋矿	Bi ₂ S ₃	0.53
砷黄铁矿	FeAsS	0.223
铜蓝矿	CuS	0.043
黄锡矿	Cu ₂ FeSnS ₄	0.0015
锡矿	SnO ₂	1.42
硫砷铜矿	Cu ₃ FeS ₄	0.004
斜方砷铁矿	FeAs	0.024
钼钨钙矿	CaMoO ₄	0.0032
黄钾铁矾	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	0.033
硅镁铀矿	Mg(UO ₂) ₂ Si ₂ O ₇ ·6H ₂ O	3
线铜矿	Cu ₄ Al ₂ [(OH) ₁₂ SO ₄]·2H ₂ O	0.011
钼钙矿	CuSO ₄ ·3Cu(OH) ₂	0.033
钴华矿	Co ₂ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	0.001
氢氧化铁	Fe(OH) ₃	0.0027
菱锌矿	ZnCO ₃	0.0011

碲的矿物分布主要有独立矿床和伴生矿床两种。目前世界上的独立矿床仅有四川省石棉县大水沟的独立碲矿床一处,此矿床远景储量在 2 kt 以上^[12]。若按矿种划分,碲的主要伴生矿床类型有以下几种:(1)斑岩铜矿和铜钼矿床及铜镍硫化物矿床;(2)含铜黄铁矿矿床和黄铁矿多金属矿床;(3)层状砂岩铜矿床;(4)贵金属矿床;(5)锡石硫化物矿床;(6)热液铀矿床;(7)碳酸盐岩中的层控铅锌矿床;(8)低温汞、铋矿床^[13]。各种矿物中碲的含量见表 1。

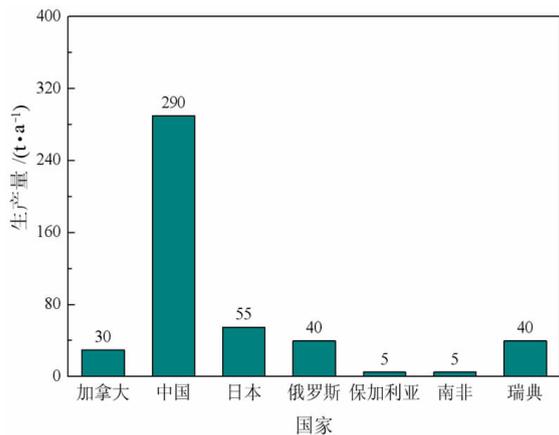


图 3 2019 年主要碲生产国产量
Fig. 3 Domestic production of main tellurium in 2019

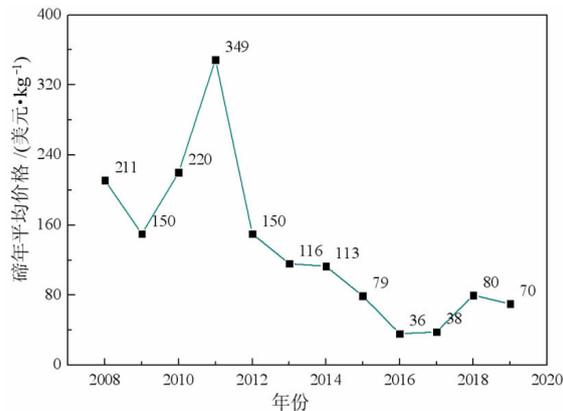


图 4 2008 ~ 2019 年碲价格走势图
Fig. 4 Trend chart of tellurium price in 2008—2019

1.3 碲的产量与价格

2019 年主要碲生产国产量见图 3^[9],2019 年全球碲产量约为 470 t。中国也是碲生产大国和出口大国,2019 年中国碲的产量 290 t。碲的价格每年都有波动,2008—2019 年碲年平均价格走势见图 4^[9]。由图可知,2012 年开始近年来碲(99.95%)的价格呈下降趋势。2012—2013 年,太阳能光伏系统出现并网各种延迟现象,一些 2010 年安装的设备到 2011 年,2012 年也未能并网,并且太阳能发电上网电价补贴政策项目的大量减少,光伏市场在

高速发展后出现回落^[17],导致光伏电池产能严重过剩,多家太阳能电池制造商申请破产或减产,碲价格下跌。近年来,铜铟镓硒薄膜太阳能电池增长迅速,又进一步挤压了碲化镉薄膜太阳能电池的市场空间,对碲化镉、碲的价格都有影响。碲的价格从2011年最高349美元/kg,降到2016年36美元/kg。碲价格也呈现季节性波动,由于中国对热电产品的需求增加,碲的价格在夏季出现峰值^[9]。随着高收率、低污染的提碲工艺研发和应用,及碲日益增长的需求,预计碲在未来数年仍具有较大的经济潜力。

表2 碲及其化合物的反应方程

Table 2 Reaction equations of tellurium and its compounds

处理方法	化学反应方程式	参考文献
氧化/还原浸出	$\text{Te}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TeO}_2(\text{s})$	Chizhikov and Shchastlivyi (1970) ^[14]
	$\text{TeO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Te}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$	
	$2\text{Te} + 4\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{Te} + \text{Na}_2\text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Davey (1980) ^[18]
	$x\text{Te} + \text{Na}_2\text{Te} = \text{Na}_2\text{Te}_{x+1}$	
	$\text{AuTe}_2(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Au}(\text{s}) + 2\text{TeO}_2(\text{s})$	Zhang et al. (2010) ^[19]
	$\text{Cu}_2\text{Te}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	张博亚(2008) ^[20]
	$2\text{Cu}_2\text{Te}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{TeO}_4 + 4\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 5\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}_2\text{Te} + 3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	田中秀明, 清水文彦(1986) ^[21]
	$\text{BiTe}_2\text{S} + 14\text{Fe}^{3+} = 2\text{Bi}^{3+} + 2\text{Te}^{4+} + 14\text{Fe}^{2+} + \text{S}$	刁江(2020) ^[22]
	$\text{BiTe} + 7\text{Fe}^{3+} = \text{Bi}^{3+} + \text{Te}^{4+} + 7\text{Fe}^{2+}$	
	$\text{FeS}_2 + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	
	$2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{S}$	
生物浸出	$\text{FeS}_2 + \frac{7}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{细菌参与}} \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	冯振华(2012) ^[23]
	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$	
	$\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{细菌参与}} \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{MeS} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Me}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+$	
硫酸化焙烧	$\text{TeO}_2(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) = \text{Te}(\text{s}) + 2\text{SO}_3(\text{g})$	Chizhikov and Shchastlivyi (1970) ^[14]
	$\text{Te}(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{TeSO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	$\text{Cu}_2\text{Te}(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{SO}_4(1) = \text{TeSO}_3(\text{s}) + 2\text{CuSO}_4(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O}(1)$	
	$\text{AuTe}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(1) = 2\text{TeSO}_3 + \text{Au}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	$2\text{TeSO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(1) = (\text{TeO}_2)_2 \cdot \text{SO}_3(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	$(\text{TeO}_2)_2 \cdot \text{SO}_3(\text{s}) = \text{TeO}_2(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$	
苏打冶炼和焙烧	$\text{Cu}_2\text{Te}(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4(1) = \text{TeO}_2(\text{s}) + 2\text{CuSO}_4(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Hoffmann (1989) ^[24]
	$2\text{NaOH} + \text{C}(\text{s}) + \text{Te}(\text{s}) = \text{Na}_2\text{Te}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Smirnov (1977) ^[25]
	$6\text{NaOH} + \text{C}(\text{s}) + \text{Te}(\text{s}) = 2\text{Na}_2\text{Te}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
	$\text{Cu}_2\text{Te}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{s}) + 2\text{CuO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	Cooper (1971) ^[15]
	$\text{Cu}_2(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Na}_2\text{TeO}_4(\text{s}) + 2\text{CuO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	
	$\text{Cu}_2\text{Te}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{s}) + 2\text{CuO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	
$\text{Na}_2\text{TeO}_4(\text{s}) = \text{Na}_2\text{TeO}_3(\text{s}) + 0.5\text{O}_2(\text{g})$	Chizhikov and Shchastlivyi (1970) ^[14]	

2 铜阳极泥提碲工艺现状

铜的电解精炼是将火法精炼的铜浇铸成阳极板,用

1.4 提取回收碲的主要原料

目前,90%的碲是从电解铜精炼收集的阳极泥中生产,其余来自冶炼和精炼铅的中间产物。含碲金矿以及冶炼铋、镍和铜矿时产生的烟道粉尘^[7]。对含碲铜矿进行浮选,约90%的碲残留在尾矿中,因此硫化铜精矿浮选只能提取少量的碲^[14],碲一般从铜阳极泥中回收。碲的潜在来源包括碲化铋和碲化金矿石。对各原料中碲进行提取,碲及其化合物在提取过程发生的反应方程式如表2所示。

纯铜薄片作为阴极片,用硫酸铜和硫酸的水溶液作电解液。在直流电的作用下,阳极上的铜和电极电位比铜的金属溶解进入电解液。在阴极,铜离子得到电子结晶析

出,得到产品纯铜。电极电位比铜正的贵金属、铂族金属、稀散金属,不能溶解而落于电解槽底形成铜阳极泥^[26]。铜阳极泥的物相组成较为复杂,其中碲主要以 Ag_2Te 、 Cu_2Te 、 $(Au, Ag)Te_2$ 、 Te 的形式存在,碲含量为2%~10%^[27]。

从阳极泥中提取碲常采用火法和湿法处理相结合 的工艺。先对阳极泥火法冶金处理,对阳极泥中碲进行氧化或还原,以获得所需的价态,将碲氧化为碲酸盐和亚碲酸盐,或将其还原为碱性碲化物^[14-15],随后再进行湿法冶金处理。

2.1 氧压酸浸法提碲

铜阳极泥可通过氧压酸浸的方法实现碲与硒的分离。图5给出了铜阳极泥卡尔多炉火法处理工艺流程图^[28],图6为肯尼科特全湿法处理工艺流程图^[29],都采用阳极泥氧压酸浸—碲化铜法分离碲。目前,瑞士波立

登隆斯的卡尔冶炼厂开发的卡尔多炉火法工艺成为主流的铜阳极泥处理工艺之一,因具备原料适应性强、处理量大等优点,被中国铜陵有色稀贵金属分公司、祥光铜业、金川公司、紫金铜业,波兰KGHM,俄罗斯Norilsk,墨西哥Nacozari等10余家国内外大型冶炼企业所采用。肯尼科特全湿法工艺主要为美国Kennecott公司阳极泥处理工艺^[28]。

阳极泥氧压酸浸—碲化铜法过程中发生的反应如表2所示。 Cu_2Te 、 Ag_2Te 与氧气、硫酸发生氧化反应,可溶性的碲以 H_2TeO_4 和 H_2TeO_3 状态存在于氧压酸浸出液中。金属碲化物转化为亚碲酸钠和碲酸钠取决于焙烧条件和阳极泥成分^[30]。浸出液用铜沉淀置换法得碲化铜,未进入浸出液的碲随脱铜阳极泥进入卡尔多炉熔炼或者被 $NaClO_3$ 、 HCl 或 H_2O_2 等氧化剂进行氯化浸出回收金、银、硒。

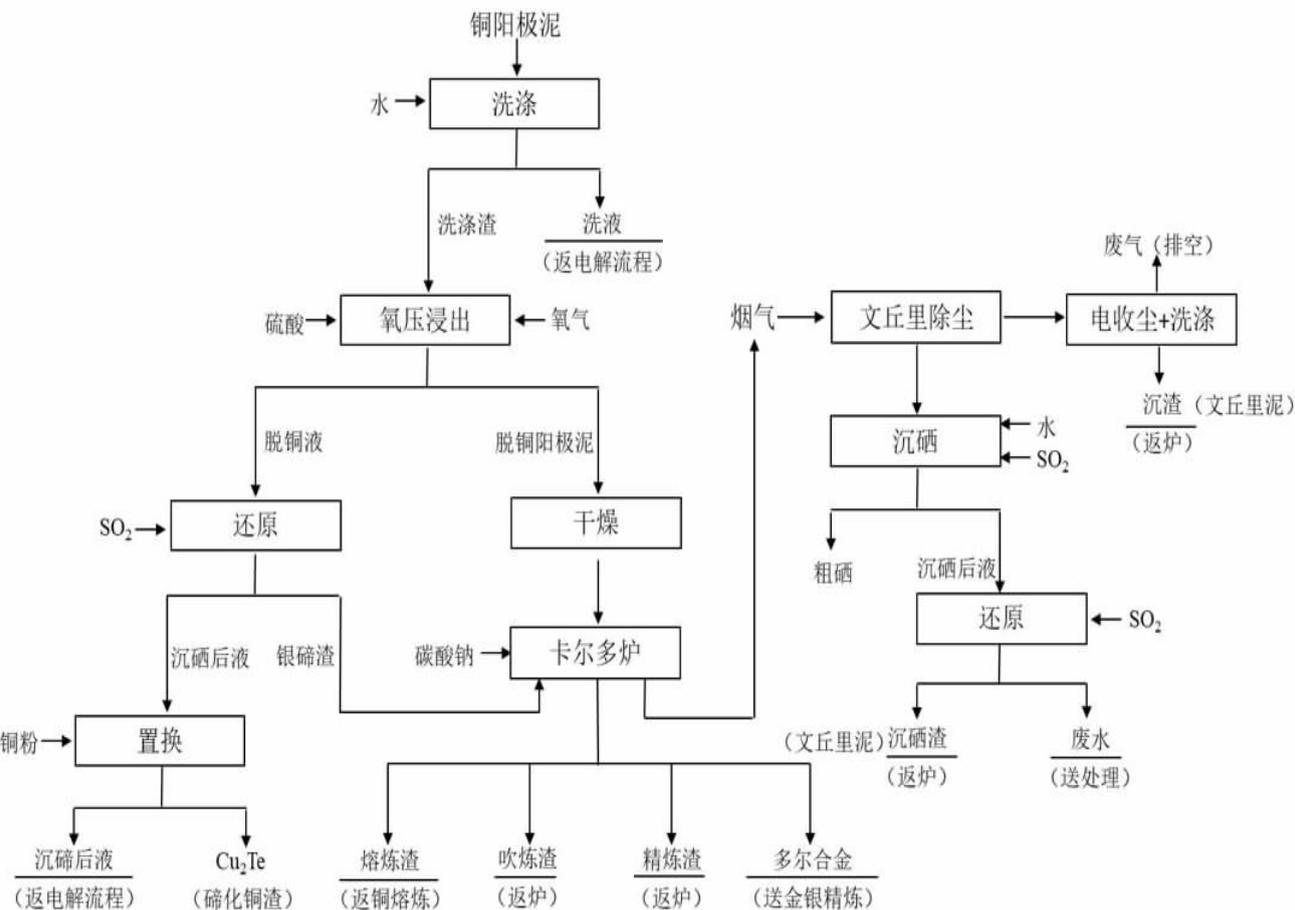


图5 铜阳极泥卡尔多炉火法处理工艺流程^[28]

Fig. 5 Engineering flow sheet of caldo furnace fire method for copper anode slime^[28]

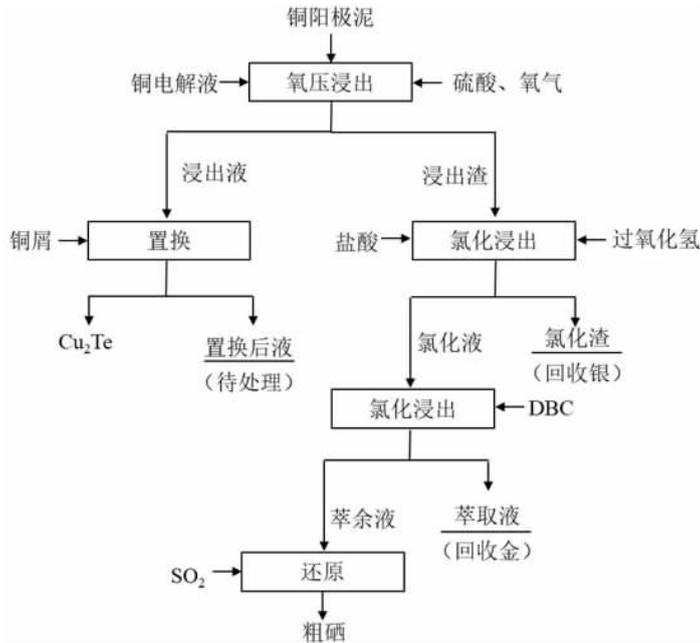


图6 肯尼科特全湿法处理工艺流程^[29]

Fig. 6 Engineering flow sheet of Kennecott Wet process for tellurium recovery from copper anode slime^[29]

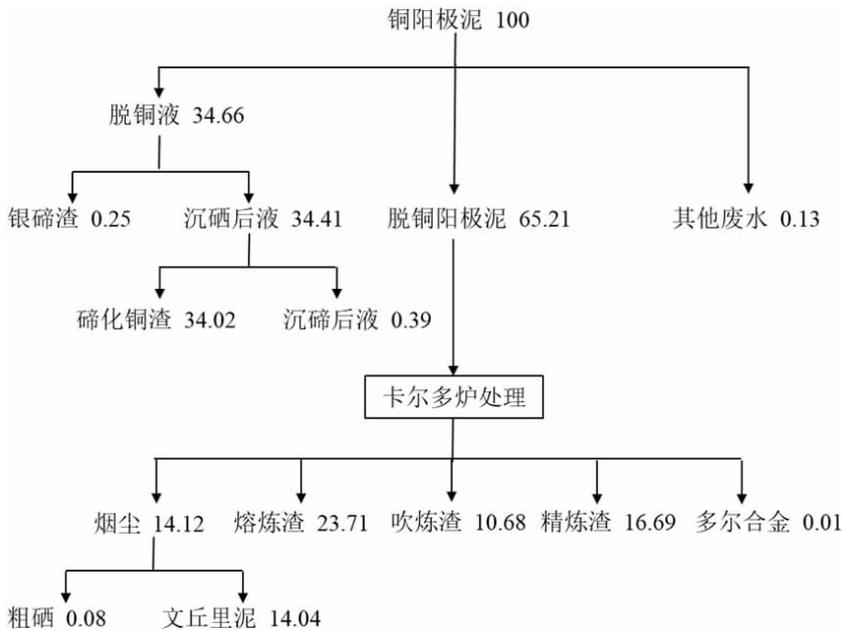


图7 阳极泥卡尔多炉火法工艺中碲的主要分布^[31]

Fig. 7 Main tellurium distribution in copper anode slime Cardo furnace process^[31]

2.1.1 卡尔多炉火法工艺回收碲

卡尔多炉火法工艺铜阳极泥中碲大部分进入氧压酸浸出液中,浸出液用铜沉淀置换得碲化铜。近年有许多卡尔多炉火法工艺中间产品回收碲的相关报道,卡尔多炉火法工艺中碲的主要分布如图7^[31],在处理过程中,碲主要存在于碲化铜渣、文丘里泥、及卡尔多炉渣(熔炼渣、吹炼渣和精炼渣)中,其含量分别为34.02%、

14.04%、51.08%,剩余的碲随金、银等主金属进入下一生产环节,或者进入生产废水、废渣中被深度还原返回大系统进行冶炼,中间产品是进一步回收碲的原料。

(1) 碲化铜提碲

图5工艺流程中将铜阳极泥在常温常压条件下水洗脱除可溶性铜,洗涤渣采用压力泵送入压力釜,加氧、加压浸出,浸出液送入碲化银沉淀池,采用SO₂还原出银碲渣,还原液再用铜粉置换沉淀出Cu₂Te^[32]。碲化铜

渣中碲主要以 Cu_2Te 形式存在。

多数铜冶炼厂(尤其是中国)选择以相对较低的价格堆积或出售碲化铜,张焕然等^[33]对紫金铜业稀贵厂的碲化铜渣进行回收设计,在现有生产基础上进行设备选型与工业化设计,预计年处理 110 t 碲化铜渣。通过经济效益分析表明,碲化铜处理制备二氧化碲同时回收铜、金、银,比碲化铜渣直接外售经济收益提高 6.43 万元/年,并且项目投资小,投资回收期短。

Xu 等^[34]在 2020 年提出一种碲化铜有效回收碲和铜的新工艺。该工艺包括两个湿法冶金步骤:常压常温碱浸分离铜和碲,再用硫酸沉淀 TeO_2 回收碲。浸出率可达 91% 左右。此外,进行了机械化学辅助浸出试验,在 180 r/min 下球磨 5 h,将 Te 浸出率提高到 93% 左右。在 Te 浸出后,用 H_2SO_4 调节含 Te 浸出液的 pH 值至 4.5,进行 TeO_2 沉淀,回收 TeO_2 的结晶,碲的总回收率接近 90%。Xu 等^[35]还提出加压条件下碱浸分离铜和碲的工艺。在系统压力为 0.7 MPa 条件下,碲化铜中 95% 以上的碲被选择性地溶解在溶液中,铜主要以铜氧化物的形式富集在固相中。此方法碲和铜总回收率高达 91% 和 98%。

(2) 文丘里泥提取碲

卡尔多炉熔炼产生的烟气首先经文丘里收尘器收尘,再经湿式收尘器和洗涤塔洗涤后排放。文丘里烟尘进入循环水沉淀池,池内进行底流压滤后滤渣返炉,滤液通入 SO_2 还原获得品位 99.5% 的粗硒,再用 SO_2 还原沉硒后液,过滤出沉硒渣^[28]。湿式收尘器和洗涤塔所获得的渣及沉硒渣为文丘里泥,文丘里泥中碲主要以 TeO_2 、碲酸盐的形式存在。处理工艺流程见图 5。

熊家春^[30]采用氢氧化钠浸出文丘里泥, TeO_2 以 Na_2TeO_3 形式浸出,一段浸出后碲、铅含量分别为 9.286 g/L、8.76 g/L;但铅含量略高,利用铅羟配离子水解的原理抑制铅的浸出,采用二段浸出工艺,降低浸出液中铅含量,同时,对碲、硒进行富集,碲二段浸出后浸出率达到 96.60%,铅浸出率低至 3.73%。利用硫与铅亲和力大于硫与碲、硒亲和力的原理,采用硫化钠选择沉淀二段碱浸液中的铅等杂质,达到净化除杂的目的。熊家春也对文丘里泥处理进行了扩大试验。扩大试验结果表明,通过采用二段碱浸工艺处理文丘里泥工艺简单可行,但产品附加值较低。熊家春又在二段碱浸工艺处理后进行电解,得到纯度为 99.76% 的阴极碲产品。

(3) 综合渣提取碲

铜阳极泥分铜渣回收碲过程中产生的碱浸渣、净化渣、碲电积阳极泥的混合渣料,混合渣料中碲主要以 Cu_2Te 、 Ag_2Te 形式存在。混合渣料常规酸浸工艺难以获得满意的碲浸出率,姜国敏等^[36]采用以硫酸为浸出剂、 KMnO_4 为氧化剂的氧化酸浸工艺,碲的浸出率达到

90.09%,同时可使渣中 97.81% 的铜被浸出,浸出液可进一步提取碲和铜。

目前对卡尔多炉火法工艺中间产物的研究,文丘里泥回收处理后,卡尔多炉入炉返料量减少至原处理量 50% 左右^[30],一定程度上提高了卡尔多炉处理效率,但并未完全解决返料量大的问题。卡尔多炉工艺其它渣中碲、铅、铋、金、银等金属的综合回收利用研究报道很少,进一步解决卡尔多炉返料量大的研究有重大意义。

2.1.2 肯尼科特全湿法工艺回收提取碲

美国肯尼科特公司处理铜阳极泥规模为 3 000 t/a^[29],近年有报道郑雅杰等人对肯尼科特全湿法工艺的沉金后液、沉铂钯后液高效回收提取碲做了大量工作。

(1) 沉金后液提取碲

肯尼科特全湿法工艺流程图 6 中,铜阳极泥经氧压浸出脱铜,再经氯化处理分离金、银;随后用亚硫酸钠从含金溶液中沉淀出金,得到的溶液为铜阳极泥沉金后液^[37]。郑雅杰等^[38]以沉金后液为原料,通过 SO_2 直接还原回收硒碲和捕集铂钯。Se 和 Te 回收率分别为 99.5% 和 96.64%,Pt 和 Pd 回收率均达到了 100%,所得黑色还原产物中硒、碲、铂和钯的质量分数分别为 28.06%、52.3%、0.084% 和 0.588%,产物中硒和碲均以单质态形式存在,其形貌为球状体和柱状体。郑雅杰等^[39]还研究了从沉金后液中回收硒、碲的高效还原剂。沉金后液中 Te 主要以 Te_3^{2-} 、 HTeO_3^- 、 H_2TeO_3 、 H_3TeO_3^+ 形式存在^[37]。以 $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为沉金后液还原剂,将碲以单质态 Te 的形式还原出来, Cu^{2+} 还原为 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$,碲的回收率为 97.81%。进一步在 $\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系中加入 HONH_3Cl , HONH_3Cl 用量为 1.511 6 mol/L 时,Te 的回收率为 100%。此方法能有效地从沉金后液中提取碲。

(2) 沉铂钯后液提取碲

沉铂钯后液提取碲,铜阳极泥经过氯化分金—还原金—锌粉还原铂钯后,过滤得沉铂钯后液,工业上处理沉铂钯后液一般采用 NaOH 沉淀,再加入过量的碱溶解得到 Na_2TeO_3 溶液, Na_2TeO_3 溶液经过反复沉淀与碱浸提纯后,电解制备单质碲,该工艺流程繁琐且生产成本高^[40]。

沉铂钯后液经过氢氧化钠中和,得到含碲的中和渣,中和渣中含 Te 为 11.24%,Na 为 18.70%,Zn 为 18.44%,Cu 为 9.06%,Cl 为 7.29%,S 为 5.11%,Te、Cu、Zn 以无定型氢氧化物形态存在^[41]。郑雅杰等^[40]采用硫酸浸出—二氧化硫还原方法将中和渣中氢氧化物形态的碲还原成单质碲,硫酸浸取碲浸出率为 99.99%。二氧化硫还原酸浸液中的碲,采用盐酸为催化剂,碲回收率达到 99.84%,碲粉形貌为针形。郑雅

杰等^[42]2018年提出新的方法处理氢氧化钠中和后的中和渣,将中和渣在混酸(3 mol/L 盐酸和 1.5 mol/L 硫酸体积比为 2:1)、反应温度为 50 ℃ 的条件下浸取,碲的浸出率 98.21%;在碲铋的酸浸出液中通入 SO₂ 还原,碲总回收率为 96.44%,此方法比直接用硫酸浸出,药剂用量减少,SO₂ 还原反应时间缩短。

2.2 硫酸焙烧—酸浸—电解提碲

加拿大铜精炼公司^[43]、中国江西铜业、大冶有色

等公司^[29]都采用硫酸焙烧、后续碱浸的方法回收铜阳极泥中的碲,其采用的提碲工艺流程如图 8 所示。加拿大铜精炼公司的阳极泥成分为 Se 20%、Te 3%、Cu 37%、Ag 15.4%,属高硒高银的阳极泥^[43],中国江西铜业、大冶有色公司的阳极泥成分 Se 4%、Te 3.42%、Cu 19.2%、Ag 5.08%^[44]。

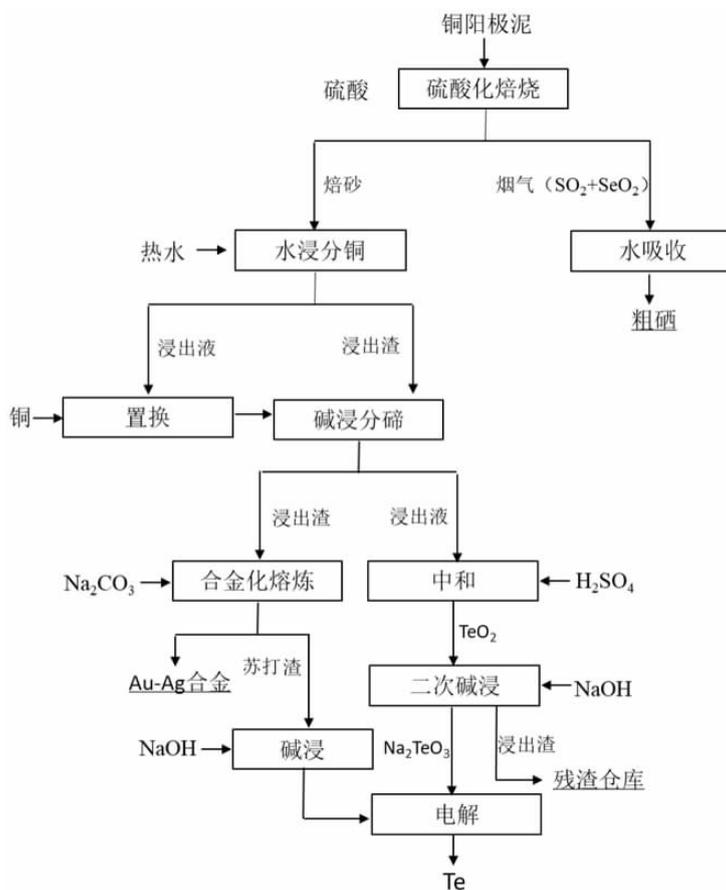


图 8 铜阳极泥硫酸焙烧—酸浸—电解提碲工艺流程^[43]

Fig. 8 Engineering flow sheet of sulfuric acid roasting - acid leaching - electrolytic tellurium extraction from copper anode slime^[43]

Hoffmann^[24]采用硫酸焙烧—酸浸—电解工艺提碲,将铜阳极泥在 500 ~ 600 ℃ 下加入浓硫酸焙烧,挥发出 SeO₂,而碲则保留在泥焙砂中。焙烧使用硫酸作为氧化剂,将碲或碲化物转化为各元素的 +4 氧化物。硫酸焙烧的化学反应列于表 2。硫酸焙烧后水浸分铜,再 NaOH 浸出,此时碲转入碱浸液,用 H₂SO₄ 调节至 pH 为 3.8,碲便以 TeO₂ 形态沉出,TeO₂ 沉淀再碱溶,电解得纯碲。

吴展等^[45]介绍了中国大冶有色金属集团控股有限公司从铜阳极泥中分金液回收碲,在确保不影响金、铂、钯回收的前提下用改进的碲粉工艺路线和二氧化碲工艺路线有效回收碲,这两个工艺将分金液通过二

氧化硫控电位还原,产出粗金、粗铂钯。碲粉工艺将沉铂钯后液再补充盐酸,调整体系酸度和氯离子浓度,在 Na⁺ - Cr 催化体系下通入二氧化硫气体还原产出碲粉。二氧化碲将沉铂钯后液加入片碱调节至适当的 pH 值,再加入一定过量的亚硫酸钠,碲大部分还原为二氧化碲进入还原渣中,再进行碱浸、中和、造液,形成碲电积液。

2.3 选冶联合工艺提碲

选冶联合工艺^[46]为云南铜业阳极泥处理工艺,于 1979 年建成,历经三十多年的完善优化。选冶联合工艺流程主要包括脱铜、脱硒、浮选、火法粗炼、银电解精

炼、氯化金精炼。该流程特色在于浮选工序,通过浮选, Au 和 Ag 的富集比高,银的品位可达到 50% 以上^[47],有效缩短了传统火法冶炼需炉时长。该工艺阳极泥中的 Au、Ag、Se、Te 回收率分别为 98.36%、98.35%、85%、40%,具有原料适应性强、生产成本低、生产组织灵活等优点。

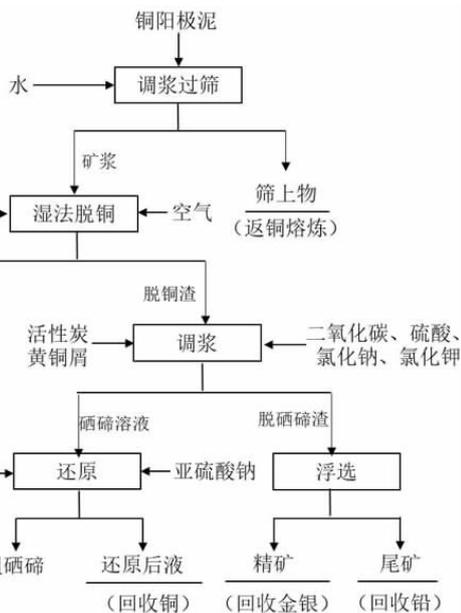


图9 铜阳极泥选冶联合工艺提碲工艺流程^[46]
 Fig. 9 Engineering flow sheet of tellurium extraction from copper anode slime by combined process of beneficiation and metallurgy^[46]

2.4 苏打焙烧工艺提碲

日本别子炼铜厂采用苏打焙烧工艺处理来自多个厂的铜、铅阳极泥。该厂将阳极泥配入 Na₂CO₃ 与 PbO 后,直接投入电炉内进行苏打熔炼。产出的贵铅(金银合金)经灰吹处理除铋后,转入氯化炉内,在通入氯气的条件下,使贵铅中的铅形成 PbCl₂ 而与金银合金分离;脱铅后的金银合金转入氧化炉,在加入苏打和其它熔剂进行氧化熔渣造渣,在此过程中碲转入苏打渣中,然后从此渣中回收碲^[43]。

3 铅精炼提碲工艺现状

铅冶炼过程中碲的主要来源是浮渣(漂浮在熔融金属上的大量固体杂质)、碱性残渣和富银渣等中间产物^[14]。在将粗铅锭精炼成高纯度铅金属的过程中,碲在这些副产物中积累。表1给出了各种矿物中碲的含量。方铅矿是碲含量高的矿物之一(0.37% Te),然而并不是所有方铅矿都含有碲。Chizhikov 和 Shchastlivyi (1970)报告了多金属矿浮选过程中碲的分布情况,其中 Te 分布在铅精矿(32%)、铜精矿(8%~10%)和黄铁矿精矿(18%)^[14]。铅精矿提碲,虽然铅精矿中碲含

量高,但只有一小部分碲可以从冶炼硫化铅矿石中回收。硫化铅精矿经过焙烧后,其中 92%~98% 的碲残留在烧结物中,3%~7% 进入在冶金粉尘中。在鼓风炉烧结后,烧结物中碲 30%~40% 到铅锭中,8%~10% 在冰铜中,25% 在炉渣中,25% 在炉尘中^[14],如图 11。

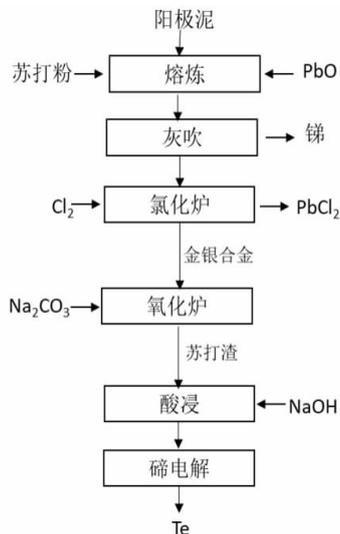


图10 铜阳极泥苏打焙烧提碲工艺流程^[43]
 Fig. 10 Engineering flow sheet of tellurium extraction from copper anode slime by soda roasting^[43]

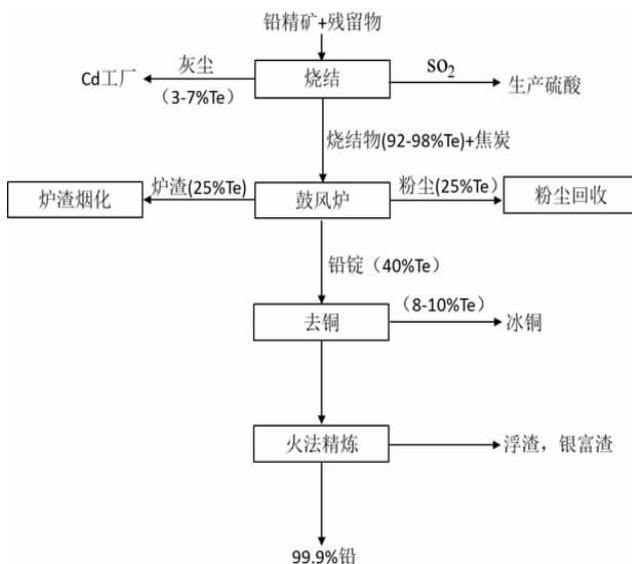


图11 含碲铅精矿的通用铅生产流程^[14]
 Fig. 11 Generalized lead production flowsheet with tellurium distribution^[14]

3.1 渣和浮渣

在碱法精炼铅锭时,碲在铋酸钠矿渣、碲化钠矿渣以及银矿渣中积累^[14]。碲可从铅矿除去铋的铋酸钠矿渣中提取。在电炉中还原熔炼铋酸钠矿渣,以获得

金属锑和碲化钠矿渣(0.5% ~ 1.3% Te)。在 950 °C 下,加入用被压碎至 0.2 mm 的木炭和 10% 的氯化钠熔炼的锑酸钠炉渣,是将碲转化为碲化钠矿渣的最佳条件^[14]。在这种条件下,钠与碲反应生成碲化钠金属化合物(Na_3Te_7 、 Na_2Te_2 和 Na_2Te)。Smirnov, Margulis and Zaitsev 还描述了一种以碲化钠的形式从铅锭中回收碲的工艺。铅锭回收碲的流程见图 12^[25,48]。在这个过程中,将金属钠或者含 3% 钠的铅钠合金,加入精炼炉中,钠与碲选择性反应,形成碲化钠(Na_2Te)的金属化合物。高熔点(953 °C)、低密度的碲化钠会以固体的形式浮到熔化液体铅的表面,再加入氢氧化钠,一层氢氧化钠熔体维持在铅熔体的表面,在氢氧化钠熔

体表面收集含有泡沫的碲。该过程在 400 ~ 450 °C 下进行,速度快,大约需要 5 ~ 10 min。搅拌和短时间的静置可以保证碲全部到浮渣中^[25,48],浮渣在 340 ~ 370 °C 熔化以去除夹带的铅,然后冷却、粉碎并进行水浸。对浆料进行过滤,得到固体残渣(15% ~ 30% Te)和碲化物(Na_2Te_6)溶液(20 ~ 35 g/L Te)。随后采用空气氧化法从碲化物溶液中回收碲,对固体残渣进行浸取处理,进一步提取碲,工艺流程见图 12。Davey^[18]提出当碲在铅锭中含量超过 0.01% 时,在没有氧化条件下,通过与氢氧化钠的反应,在砷、锡和锑之前将碲去除。但是一些砷和锑也被氧化,所得碲熔体是一种污染物。Davey(1980)描述的反应方程如表 2 所示。

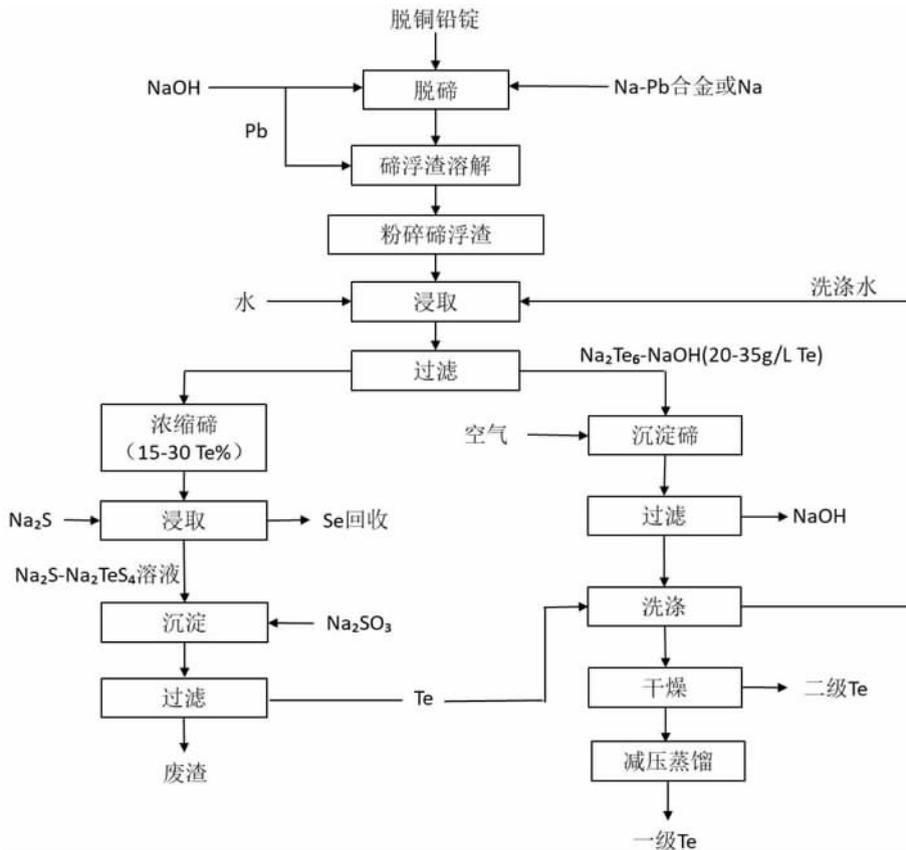


图 12 铅精炼浮渣中生产碲的流程^[25,48]

Fig. 12 Flowsheet for production of tellurium from lead refining dross^[25,48]

3.2 烟气粉尘

富锑冶金粉尘是在铅冶炼过程中产生的,如烧结、冶炼、烟化和铜-铅转炉过程中的烟尘。Chizhikov 等提出铅精矿中碲挥发成二氧化碲存在粉尘中,但工艺中气体流体有二氧化硫存在,导致二氧化碲被还原为

单质碲,如表 2 的反应所示^[14]。在湿法冶金提取粉尘中碲之前,有许多方法用于冶金粉尘的预处理。其中一种技术是硫酸盐焙烧^[14]。硫酸盐焙烧工艺分两个阶段进行,消化和焙烧。消化过程在低于硫酸沸点(330 °C)的温度下进行,焙烧过程在 330 °C 以上的熔炉中进行。根据焙烧的不同条件,碲化物被氧化转化

为亚硫酸碲(TeSO_3)和碱性碲盐 $[(\text{TeO}_2)_2\text{SO}_3]$ 或二氧化碲(TeO_2)。400 °C 的焙烧温度对碱性碲盐没有影响,然而 430 °C 以上的温度会导致碲盐分解为二氧化碲和三氧化硫。硫化反应列于表 2^[14]。碲以四价化合物的形式存在于这些化合物中,它们可溶于硫酸、水或碱性溶液。也有报道碱法湿法冶金工艺也被用于硫酸厂的干燥静电除尘器粉尘中提取碲^[14]。

4 碲矿提取碲工艺现状

4.1 碲铋矿提碲

中国四川省石棉大水沟碲铋原矿主要组成为:辉碲铋矿($\text{Bi}_2\text{Te}_{1.97-2.05}\text{S}_{1.03-1.21}$)、硫碲铋矿(Bi_4TeS_2)、叶碲铋矿($\text{BiTe}_{0.95-0.99}$)、磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)、黄铁矿(FeS_2)、白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 、石英(SiO_2)、黄铜矿(CuFeS_2)、方铅矿(PbS)等,原矿中碲、铋主要以硫化化合物的形式存在^[6],由 XRF 和 ICP-OES 检测大水沟采集的碲铋矿样品,原矿中碲含量在 3% ~ 4% 左右,铋占 4% ~ 8%,铁含量高达 21.22%^[49]。

冯海亮等^[50]和邓伟等^[51]研究了大水沟碲矿药剂浮选分离工艺,结果表明,碲铋矿中普遍含有形态各异的磁黄铁矿客晶,部分磁黄铁矿在磁性、可浮性与辉碲铋矿相似,导致该矿分选困难。目前从大水沟碲矿中提取碲的研究工艺有焙烧—酸浸—萃取工艺、氧化浸出—选择性还原法工艺、生物浸出—萃取工艺等。

4.1.1 焙烧—盐酸浸—萃取工艺

碲铋矿中的碲主要以 +4 价状态存在,用硫酸浸出浸出率不高,用硝酸浸出浸出率虽高,但产生的含氮气体对人体和环境危害较大^[52],考虑用盐酸将碲浸出。蒋新宇等^[52]通过试验发现 3.5 mol/L 盐酸加氧化剂 NaClO_3 以液固比 4 : 1 浸取碲铋矿,使碲以亚碲酸形式浸出,碲浸出率 99.4%。周堃等^[53]提出大水沟碲矿焙烧—盐酸浸—萃取工艺,其工艺流程如图 13 所示,其工艺为将原矿粉在焙烧炉中 450 °C 焙烧,除去原矿中的硫。焙烧后矿粉盐酸浸取,碲的浸出率达 97% 以上。周堃等^[52]酸浸后先采用 P507 萃取除铁,铁萃取率达 99% 以上,之后萃余液用 TBP 萃取碲,碲萃取率 99% ,

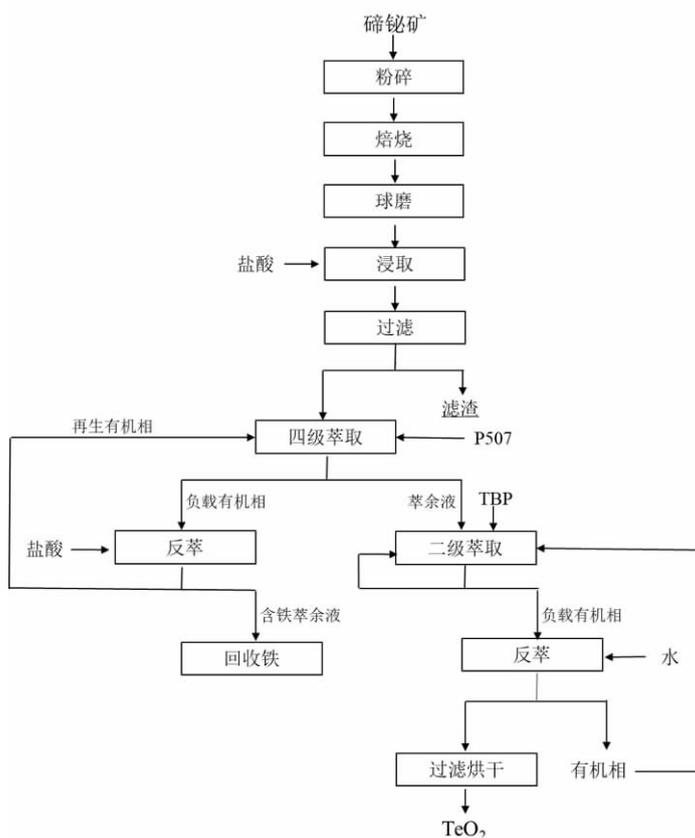


图 13 大水沟碲铋矿焙烧—酸浸—萃取工艺流程^[49]

Fig. 13 Dashuigou bismuth tellurium ore roasting - acid leaching - extraction engineering flow sheet^[49]

萃取油相用水进行反萃,过滤得到亚碲酸,将亚碲酸在 100 ℃ 条件下烘干,得到二氧化碲粗产品,得纯度为 99% 以上的 TeO_2 。李东灿等^[54]也用煤油中磷酸三丁酯(TBP)萃取分离盐酸介质中碲(IV),用氯化铵溶液作分离剂,萃取率达 99%,萃取过程碲以 $\text{TeCl}_3 - \text{TBP}$ 络合物形式存在油相,萃取过程为放热过程。

由于 TeO_2 在 450 ℃ 或者 790 ℃ 升华^[55],周堃等^[56]发明了焙烧粉尘提碲的方法,先将碲铋矿粉放入温度 500 ~ 600 ℃ 空气气氛下的管式炉中焙烧,焙烧出 SO_2 、 TeO_2 混合气体进入旋风分离器中分离,分离出混合气体中夹带的固体粉尘,混合气体输送到冷凝器中冷却,在冷凝管末端收集二氧化碲,碲收率 90%。但前面铅精炼粉尘介绍中提到,工艺中气体流体有二氧化硫存在,可能导致二氧化碲被还原为单质碲,如表 2 的反应所示^[14]。

4.1.2 氧化浸出—选择性还原法工艺

曾英等^[57]采用硫酸浸渍碲铋矿,获取硫酸浸取液调节酸度至 1 mol/L,浸出液中碲含量 1% 左右,硫酸浸取液除铁后加入氯化钠,使硫酸体系中碲与氯形成络合物,再采用 TBP(磷酸三丁酯)混合萃取碲,用水反萃,碲以亚碲酸的形式在水相中,将水相加热、烘干获得二氧化碲成品。成品纯度为 98% 的二氧化碲,收率 90% 以上。

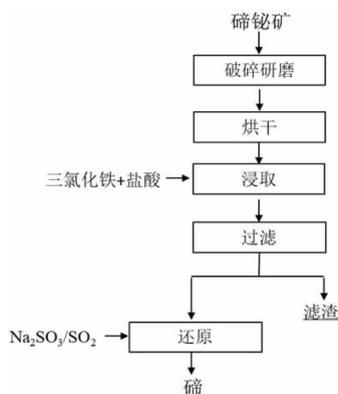


图 14 大水沟碲铋矿氧化浸出—选择性还原法工艺流程图^[58]

Fig. 14 Dashiugou bismuth tellurium ore oxidation leaching - selective reduction method engineering flow sheet^[58]

刁江等^[58]在 2020 年提出了大水沟碲铋矿提碲的新工艺,氧化浸出—选择性还原法,其工艺流程如图 14 所示。碲原矿进行破碎,用硫酸和三氯化铁制备的 $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质溶液进行浸出。随后,浸出所得残渣在 105 ℃ 下干燥除去水分。浸出过程碲可能发生的化学反应在表 2 中,碲矿石经 $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 浸出后,碲以 Te^{4+} 或 HTeO_2^+ 的形式存在浸出液中,硫以 SO_4^{2-} 离

子的形式存在浸出液中,或以元素硫的形式存在残渣中,不会产生有毒气体。此工艺得到碲的浸出率 95.61%。后续可采用 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{SO}_2$ 还原回收碲,此工艺适合于低品位高硫碲矿石的处理。

4.1.3 生物浸出—萃取法工艺

微生物浸出是利用微生物或其代谢产物所引起的生物或化学氧化对矿物(尤其是硫化矿物)进行氧化、还原,将矿物中的有价元素以离子的形式进入溶液的过程^[59]。

四川石棉大水沟碲铋矿矿物成分有:辉碲铋矿、磁黄铁矿、黄铁矿、铋碲矿等,利用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌对矿物中黄铁矿的有价元素进行浸出,浸出产生的硫酸和 Fe^{3+} 与硫化矿进行氧化反应,浸出作用以间接浸出方式进行,主要化学反应在表 2 中^[23](Me 可为碲铋元素)。

郭亚飞、谢鸿观等都在生物浸出方面考察了嗜酸性氧化亚铁硫杆菌,从低品位矿石中提取碲^[60]。谢鸿观等^[61]发明了一种微生物浸出方法。选用氧化亚铁硫杆菌与氧化硫硫杆菌的混合菌作为浸矿菌种,经扩大培养后接种入低品位碲矿矿样中,在控制 pH 值、接种量等条件的基础上经恒温振荡培养。培养 30 d 后,单独氧化亚铁硫杆菌浸碲率为 62.7% ~ 68.4%,混合菌浸碲率为 66.2% ~ 75.8%。

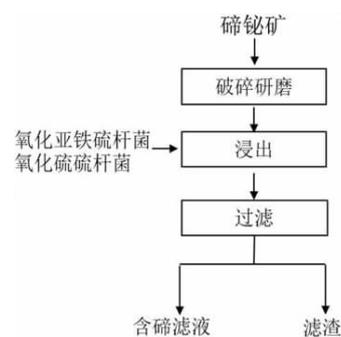


图 15 大水沟碲铋矿生物浸出分离提取碲工艺流程^[61]

Fig. 15 Engineering flow sheet of tellurium extraction by biological leaching separation from Dashiugou bismuth tellurium ore^[61]

谢鸿观等^[62]2013 年进一步用由保藏中心保藏的 SIC1.1290 一株沼泽红假单胞菌菌株和氧化亚铁硫杆菌菌液浸取碲,碲的回收率为 66.3% ~ 94.8%。生物浸出时间相对较长,但方法整体成本低,能兼顾资源与环境利益,对低品位、难处理的碲矿也具有相当好的应用前景。

4.2 含碲金矿提碲

碲金矿成分主要组成为碲金矿、斜方碲金矿、针碲

金银矿、碲金银矿、碲银矿、六方碲银矿、碲铅矿和碲汞矿等。其中黑龙江省三道湾子金矿矿物中 Au、Ag、Te 质量分数占比分别为 Au 30.20%、Ag 34.35%、Te 35.45%^[63]。

从碲化物型金矿中提碲采用的方法主要是浮选—碱浸法。董萍等^[64]采用氢氧化钠和硫化钠的药剂在热水中直接碱浸含碲金精矿,先浸出碲,然后浸出金银,碲的浸出率可达70%左右。含碲金矿石多直接回收碲,如斐济的帝国金矿^[65]和澳大利亚恩佩罗尔(Emperor)金矿^[66]采用浮选的方式从含碲金矿石中直接回收碲。

杨玮等^[67]采用“选冶联合”的方式从碲化物型含金矿中回收碲,将碲化物型含金原矿石磨碎后,采用NaOH调节矿浆pH为8,加入黄药类捕收剂、2#油,浮选富集得碲精矿。碲精矿加入一定量的助浸剂Na₂S等进行再磨后,加入浸出药剂,在60~90℃温度下浸出碲,碲的总回收率为70%左右。此工艺合理,易于操作实施,但药剂消耗大。王刚^[68]采用氧化焙烧—碱浸工艺从含碲金精矿氰化浸渣中浸出碲,含碲金精矿氰化尾渣碲的品位161.0 g/t,其中碲主要分布在PbTe中,比例占63.77%。含碲矿物的粒度均较细,都在18 μm以下。工艺焙烧温度530℃、调节矿浆pH值用Na₂S浸取,碲的浸出率为68.38%,相比直接碱浸碲的工艺,药剂消耗减少,浸出时间缩短,而碲的浸出率在43.72%上提高了24.66%。

5 总结与展望

碲主要从冶金过程的中间物料和副产物获得。近90%的碲是从铜阳极泥中提取得到,采用火法冶金和湿法冶金单元操作将碲化物转化为亚碲酸钠溶液,再电解回收碲。10%的碲也从铅冶炼过程中提取,主要来自冶金粉尘和铅精炼除铋后的铋酸钠矿渣和碲化钠碱性残渣。还原熔炼将含碲残渣中碲转化为碱性碲化物(Na₂Te),再用空气氧化法回收碲。成功提取碲需要将碲化物氧化成可溶于水和碱性介质的亚碲酸盐(TeO₃²⁻),或不溶于碱但可溶于酸的碲酸盐(TeO₄²⁻)。含碲原料提取碲采用的工艺有氧压酸浸法、硫酸焙烧—酸浸—电解法、选冶联合法、苏打焙烧法、焙烧—酸浸—萃取法、氧化浸出—选择性还原法和生物浸取法等。

超过90%的碲是从铜阳极泥中产生的,现主流铜阳极泥处理工艺是卡尔多炉火法工艺,但碲在卡尔多炉系统循环中只在氧压浸出工序获得开路,获得Cu₂Te产品,但Cu₂Te回收率仅为60%左右,余下的碲在系统里循环无法回收,卡尔多炉存在返料量大的问题,最近研究提出卡尔多炉综合渣、文丘里泥、碲化铜

渣提碲的方案,对进一步提取回收阳极泥中碲元素,解决卡尔多炉返料量大的问题有重大意义。

碲铋矿提取工艺目前大多数停留在实验研究阶段,并未进行放大试验。规模化碲铋矿提取碲仍然存在许多问题未解决。碲金矿提碲,相关工艺碲的浸出率低,提取产物杂质多。碲资源二次循环回收将会成为新的热点研究话题,随着碲化镉太阳能电池的广泛应用,废旧碲镉太阳能电池是世界上增长最快的电子废弃物之一,需加大碲资源循环回收利用的研究,例如产业链下游制造碲产品产生的边角料或废料以及终端产品寿命到期的各类含碲元件等,需要开发新的产业化工艺技术,完善碲资源循环利用产业链。

参考文献:

- [1] TURNER R J, BORGHESE R, ZANNOUI D, et al. Microbial processing of tellurium as a tool in biotechnology [J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 30: 954–963.
- [2] BA L A, DORING R, JAMIER R, et al. Tellurium: an element with great biological potency and potential [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2010, 8: 4203–4216.
- [3] ZWEIBEL K. The impact of tellurium supply on cadmium telluride photovoltaics [J]. *Science*, 2010, 328: 699–701.
- [4] ZHANG H, LIU C X, Qi X L, et al. Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface [J]. *Nature Physics*, 2009, 5: 438–442.
- [5] ROCCHETTI L, BEOLCHINI F. Recovery of valuable materials from end-of-life thin-film photovoltaic panels: environmental impact assessment of different management options [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 89: 59–64.
- [6] 银剑钊,周剑雄,杨百川,等.世界首例独立碲矿床:中国四川石棉县大水沟碲矿的矿床地质特征[J].*地质学前沿*,1994,4:241–243.
- [7] 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.
- [8] First solar achieves yet another cell conversion efficiency world record, thin film record 22.1 percent research cell continues performance advancement trend [EB/OL]. [http://www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en/Solar-Achieves-Cell-ConversionEfficiency-World-Record,\(2016-02-23\)\[2020-9-10\]](http://www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en/Solar-Achieves-Cell-ConversionEfficiency-World-Record,(2016-02-23)[2020-9-10]).
- [9] U. S. Department of the Interior U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries: tellurium [R]. 2010–2020.
- [10] British scientists find sub-sea minerals treasure trove [EB/OL]. (2017-04-13)[2020-9-10]. <http://www.mining.com/>.
- [11] 中国地质矿产信息研究院.中国矿产[M].北京:中国建材工业出版社,1993.
- [12] 吴萍.碲铋矿湿法冶金研究[J].*有色金属(冶炼部分)*,2013(5):30–32.
- [13] 银剑钊,陈毓川,周剑雄,等.全球碲矿资源若干问题综述—兼述中国四川石棉县大水沟独立碲矿床的发现[J].*河北地质学院学报*,1995,18(4):348–353.
- [14] CHZHIVIKOV DM, SHCHASTLIVYI VP. Tellurium and Tellurides [M]. Collet's London and Welling borough, 1970, 25–99.
- [15] COOPER W C (Ed.). Tellurium [M]. Noranda Research Centre, Pointe Clare, Quebec, 1971, 1–47.

- [16] SINDEEVA N D. Mineralogy and types of deposits of selenium and tellurium [M]. John Wiley & Sons Inc, 1964.
- [17] 黄洪浪. 太阳能光伏产业风险研究[R]. 2014.
- [18] DAVEY T R A. The physical chemistry of lead refining [J]. In: Cigan, J. M. (Ed.), Lead Zinc - Tin 80. TMS, Warrendale, PA, 1980, 477 - 507.
- [19] ZHANG J, ZHANG Y, RICHMOND W. Processing technologies for goldtelluride ores [J]. J Miner, Metall. Mater, 2010, 17, 1 - 9.
- [20] 张博亚. 铜阳极泥加压酸浸预处理工艺及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [21] 田中秀明, 清水文彦. 从铜电解阳极泥的浸出液中回收碲[J]. 国外稀有金属, 1986(2): 18 - 23.
- [22] SHAO LX, DIAO J, JI CQ, et al. A novel and clean process for extracting tellurium and bismuth from Dashuigou tellurium ore by oxidizing leaching [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105 - 205.
- [23] 冯振华. 碲铋矿湿法利用工艺研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2012.
- [24] HOFFMANN, J E. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes [J]. JOM 41 (7), 1989, 33 - 38.
- [25] SMIRNOV M P. The refining of lead and treatment of by - products [J]. 1977, 90 - 94.
- [26] 陈国发. 重金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.
- [27] HAIT J, JANA R K, SANYA S K. Mineralogical characteristics of copper electro - refining anode slime and its leached residues [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2004, 43: 2079 - 2087.
- [28] 董凤书. 波立登隆斯卡尔冶炼厂阳极泥的处理[J]. 有色冶炼: 贵金属, 2003(4): 25 - 27.
- [29] 胡一平. 铜阳极泥处理工艺的选择[J]. 云南冶金, 2015, 44(4): 34 - 38.
- [30] SENANAYAKE G, MAKUE F M. Extraction of tellurium from lead and copper bearing feed materials and interim metallurgical products - A short review [J]. Minerals Engineering, 2018, 115: 79 - 87.
- [31] 熊家春. 铜阳极泥卡尔多炉处理工艺中碲化铜渣及文丘里泥综合提取碲的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- [32] 涂百乐, 张源, 王爱荣. 卡尔多炉处理铜阳极泥技术及应用实践[J]. 黄金, 2011, 32(3): 45 - 48.
- [33] 张焕然, 张永锋, 王俊娥, 等. 碲化铜渣湿法处理制备二氧化碲工艺与工业化设计[J]. 中国有色冶金, 2019, 2(1): 64 - 67.
- [34] XU L, XIONG Y, ZHANG G, et al. An environmental - friendly process for recovery of tellurium and copper from copper telluride [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 272: 122723.
- [35] XU L, XIONG Y, SONG Y, et al. Recycling of copper telluride from copper anode slime processing: Toward efficient recovery of tellurium and copper [J]. Hydrometallurgy, 2020, 196: 105436.
- [36] 姜国敏. 铜阳极泥综合渣中碲的回收[J]. 金属矿山, 2008(6): 142 - 144.
- [37] 王吉坤, 张博亚. 铜阳极泥现代综合利用技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [38] 郑雅杰, 陈昆昆, 孙召明. SO₂ 还原沉金后液回收碲及捕集铂钯[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2258 - 2264.
- [39] ZHANG F Y, ZHENG Y J, PENG G M. Selection of reductants for extracting selenium and tellurium from degoldized solution of copper anode slimes [J]. 中国有色金属学报(英文版), 2017, 27(4): 917 - 924.
- [40] 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): 1660 - 1668.
- [41] 郑雅杰, 乐红春, 孙召明. 铜阳极泥处理过程中中和渣中碲的提取与制备[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2360 - 2365.
- [42] 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): 1660 - 1668.
- [43] 李永佳, 雷霆, 邹艳梅, 等. 稀散金属冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018, 547 - 508.
- [44] 周安梁, 谢永金, 贵治铜阳极泥处理工艺与扩能改造[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(10): 11 - 14.
- [45] 吴展, 李云峰, 王亚东, 等. 铜阳极泥回收碲的工艺优化研究[J]. 中国有色冶金, 2019, 6: 6 - 9, 22.
- [46] 沙梅. 铜阳极泥浮选处理工艺及实践[J]. 有色冶炼, 2003(5): 27 - 30.
- [47] 杨勇, 陈鹤群. 铜阳极泥选冶联合流程的特点与展望[J]. 昆明理工大学学报, 2002, 27(1): 31 - 34.
- [48] MARGULIS EV, ZAITSEV VY. The metallurgy of lead and zinc [M]. Moscow "Metallurgiya", 1985, 91 - 93.
- [49] 王珂. 大水沟碲铋矿湿法冶金工艺研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2018.
- [50] 冯海亮, 车小奎, 郑其, 等. 某难选贫辉碲铋矿的选矿工艺研究[J]. 稀有金属, 2016, 40(7): 687 - 694.
- [51] 邓伟, 舒超, 王昌良, 等. 四川某难选低品位碲铋矿的选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018, 3: 34 - 37.
- [52] 蒋新宇. 从碲铋矿中分离碲的新技术[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 141: 8 - 10.
- [53] 周堃, 曾英, 龙剑平, 等. 一种碲铋矿提取二氧化碲方法: 108217610A [P]. 2018 - 06 - 29.
- [54] LI D C, GUO Y F, DENG T L, et al. Solvent extraction of tellurium from chloride solutions using tri - n - butyl phosphate: conditions and thermodynamic data [J]. The Scientific World Journal, 2014.
- [55] JOHN A D. Lange's Handbook of Chemistry, 12ed [S]. New York: Me Graw - Hill, 1979.
- [56] 周堃, 曾英, 龙剑平, 等. 一种碲铋矿提取碲的方法: 108217609A [P]. 2018 - 06 - 29.
- [57] 曾英, 周堃, 龙剑平, 等. 一种碲铋矿硫酸浸液萃碲方法: 108328584A [P]. 2018 - 07 - 27.
- [58] SHAO L X, DIAO J, JI C Q, et al. A novel and clean process for extracting tellurium and bismuth from Dashuigou tellurium ore by oxidizing leaching [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105 - 205.
- [59] 杨显万, 沈庆峰, 郭玉霞. 微生物湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [60] GUO Y F, Deng T L, Zhang N, et al. Tellurium extraction from the unique independent tellurium ores in China by bioleaching [J]. Advanced Materials Research, 2012, 343 - 344: 625 - 630.
- [61] 谢鸿观, 雷宁菲, 侯立玮, 等. 一种低品位碲矿的生物浸出方法: 10220252A [P]. 2011 - 04 - 20.
- [62] 谢鸿观, 童晋, 雷宁菲, 等. 一种低品位碲矿生物浸出液中碲的微生物方法: 103288059A [P]. 2013 - 09 - 11.
- [63] 陈美勇, 刘俊来, 胡建江, 等. 大兴安岭北段三道湾子碲化物型金矿床的发现及意义[J]. 地质通报, 2008, 27(4): 584 - 587.
- [64] 董萍. 碲化物型难处理金矿综合回收碲金银的工艺研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [65] ZHANG J, ZHANG Y, RICHMOND W, et al. Processing technologies for gold - telluride ores [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2010, 17(1): 1 - 10.
- [66] 孙戡. 金银冶金(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

[67] 杨玮,董萍,王刚,等. 一种从碲化物型含金矿石中回收碲的方法: 108160309B [P]. 2020-01-07.

[68] 王刚. 从含碲金精矿氰化浸渣中浸出碲的工艺研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学,2019.

Research Status of Tellurium Extraction

CHENG Ziyi, ZHU Xunmei, ZENG Ying, XIE Hongguan, ZHOU Kun

College of Materials and Chemistry& Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: Tellurium is a rare metal with special physicochemical properties, which is widely used in many fields, especially in the fields of new energy, new materials, national defense and cutting-edge technology. With the application scope expands day by day, the dosage increases greatly. However, due to the associated properties of tellurium resources, the output is restricted by the main mineral production. This paper summarizes current main extraction and recovery raw materials of tellurium, outlines the current situation of tellurium extraction technology from copper anode slime, lead refining intermediate products, tellurium bismuth ore and tellurium gold ore.

Key words: tellurium; tellurium bismuth ore; copper anode slime; lead refining; tellurium gold mine; extraction

引用格式:程籽毅,朱勋梅,曾英,谢鸿观,周堃. 碲的提取研究现状[J]. 矿产保护与利用,2020,40(5):76-89.

Cheng ZY, Zhu XM, Zeng Y, Xie HG, and Zhou K. Research status of tellurium extraction[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 76-89.

投稿网址:<http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn