



# 沉铂钯后液中碲铋的分离与回收工艺

张林宝, 郑雅杰, 安小凯

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘要:**以铜阳极泥处理中的沉铂钯后液为原料, 经过氢氧化钠沉淀、酸浸沉淀渣、SO<sub>2</sub> 还原后, 得到碲粉和还原碲后液, 在还原碲后液中加入氢氧化钠沉淀后过滤得到氯氧铋, 在氯氧铋中加入氢氧化钠溶液脱氯制得氧化铋。结果表明: 加入氢氧化钠调节沉铂钯后液 pH 为 6、反应温度 20~25 °C、反应时间为 1 h 时, 沉铂钯后液中碲和铋沉淀率分别达到 99.91% 和 99.96%; 沉铂钯后液得到的沉淀渣混酸浸出适宜条件是 3 mol/L 盐酸和 1.5 mol/L 硫酸体积比为 2:1, H<sup>+</sup>浓度为 3 mol/L, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 2 h, 铋和碲的浸出率分别为 99.93% 和 98.21%; 在富集碲铋的浸出液中通入 SO<sub>2</sub> 还原, 当 SO<sub>2</sub> 流量为 0.25 L/min、反应温度为 70 °C、反应时间为 50 min 时, 碲的还原率为 96.59%, 还原碲粉中碲含量达到 79.45%, 铋和铊含量仅为 0.003% 和 0.067%(质量分数); 在 SO<sub>2</sub> 还原碲后液中加入氢氧化钠调节溶液 pH 值为 2, 过滤后得到氯氧铋; 在氯氧铋中加入 6 mol/L 氢氧化钠溶液, 当液固比为 3:1、反应温度为 80 °C、反应时间为 2 h 时, 所得氧化铋产物中氧化铋含量达到 93.80%。

**关键词:**碲; 铋; 沉淀; 酸溶; 还原

文章编号: 1004-0609(2018)-08-1660-09

中图分类号: TF803.2

文献标志码: A

碲、铋具有很多优良的性能, 在冶金、光敏材料、制冷、太阳能、化工、医药等领域具有广泛用途<sup>[1-3]</sup>, 其需求量与日剧增。由于碲、铋的资源量有限, 碲、铋的回收具有重要价值。由于碲矿物资源少, 直接从矿物中提取碲研究甚少, 碲主要来源于铜阳极泥和铅阳极泥。铋以与多金属伴生, 可采用矿浆电解法从低品位的多金属铋矿中提取铋<sup>[4]</sup>, 铜和铅冶炼的副产物也是提取铋的主要原料。铜阳极泥和铅阳极泥是含碲铋的物料, 从其阳极泥中回收碲和铋的方法因原料成分不同而各异, 回收碲主要采用的方法有碱电解和铜粉还原法等<sup>[5-7]</sup>, 采用工艺有碱浸碲-氧化焙烧-酸浸或氧化浸出-还原-置换等<sup>[8-11]</sup>。回收铋主要采用火法工艺, 火法处理所需的矿量较大, 不适宜小规模碲铋的回收。从含碲铋的溶液中回收碲铋的处理方法较多, 有溶剂萃取法、SO<sub>2</sub> 还原法、沉淀法、置换法等<sup>[12]</sup>, 这些回收碲和铋的方法具有生产成本低、流程繁琐等缺点。铜阳极泥经过氯化分金-还原金-锌粉还原铂钯得到的沉铂钯后液中含有一定量的碲、铋, 具备一定的回收价值, 工业上处理沉铂钯后液一般采用 NaOH 沉淀后加入过量的碱溶解得到 Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> 溶液, Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> 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低<sup>[14-15]</sup>。本文作者以铜阳极泥的沉铂钯后液为原料, 采用氢氧化钠使沉铂钯后液中碲和铋共沉淀, 利用混酸溶解碲和铋, 碲和铋分别从 1.40 g/L、6.72 g/L 提高到 12.05 g/L、56.33 g/L, 在溶液中碲和铋分别富集了 8.59 倍和 8.39 倍。然后采用二氧化硫还原使碲铋分离, 氢氧化钠沉淀和脱氯分别得到含量为 79.45% 粗碲粉和纯度为 93.80% 氧化铋, 碲和铋总回收率分别达到 96.44% 和 93.41%<sup>[16]</sup>。该工艺与其他分离回收碲、铋方法相比具有富集效果好、回收率高、工艺简单, 适合于工业生产。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验原料为铜阳极泥氯化分金后锌粉置换铂钯后得到的沉铂钯后液, pH 值为 0.02, 经 ICP 检测其成分如表 1 所列。

由表 1 可知, 沉铂钯后液中主要成分为碲、铋和铊, 其含量分别为 1402 mg/L, 6731 mg/L、1588 mg/L。

基金项目: 广东省教育部产学研重大项目(2013A090100013)

收稿日期: 2017-06-12; 修订日期: 2017-10-08

通信作者: 郑雅杰, 教授, 博士; 电话: 0731-88836285; E-mail: ZYJ@csu.edu.cn

表1 沉铂钯后液元素含量

Table 1 Element components of precipitating platinum and palladium solution (mg/L)

Ca	Fe	Cu	Zn	As	Te	Bi
77	984	9.29	121	1588	1402	6713

## 1.2 实验步骤

取一定量的沉铂钯后液置于三颈瓶中, 启动搅拌并加热, 加入浓度为 2.5 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH, 反应时间为 1 h, 过滤、烘干得到沉淀渣。取上述沉淀渣, 放入三颈瓶中, 按液固比(mL:g)为 6:1 加入所需的混酸或者盐酸, 启动搅拌, 在一定的反应温度与反应时间下, 反应完成后过滤得到富集碲铋的浸出液。

将得到的富集碲铋的浸出液倒入三颈瓶中加热并启动搅拌, 通入 SO<sub>2</sub>, 在一定温度下反应后过滤、洗涤并烘干得到碲粉和还原碲后液。将还原碲后液倒入三颈瓶中, 加入浓度为 5 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 值, 在反应时间为 2 h、反应温度为 50 °C 条件下沉淀铋后过滤得到氯氧铋, 将所得到的氯氧铋进行脱氯后过滤、烘干得到三氧化二铋。

## 1.3 工艺流程

根据上述实验过程, 绘制其工艺流程如图 1 所示。

## 1.4 分析与检测

采用美国热电元素公司的 Intrepid II XSP 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析溶液成分, X 射线荧光光谱仪(XRF)定性半定量分析固体物质成分, 日本理学 D/max-TTR III 型 X 射线衍射仪(XRD)分析固体物质物相, 日本电子株式会社 JSM-6300 型扫描电镜(SEM)观察固体产物微观形貌。

## 2 结果与讨论

沉铂钯后液中回收碲铋, 除主要研究碲和铋的分离和回收规律外, 由于沉铂钯后液中砷为主要成分之一, 因此砷的沉淀与分离也进行了研究。

### 2.1 pH 值对沉铂钯后液中砷、碲、铋沉淀率的影响

将 200 mL 沉铂钯后液加入三颈瓶中, 启动搅拌后加入浓度为 2.5 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 值, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 1 h, pH 值对沉铂钯后液中砷、碲、铋沉淀率的影响如图 2 所示。

由图 2 可知, pH 值从 2 增加到 13 时, 铋沉淀率基本不变。pH 值为 2~6 时, 碲的沉淀率随着 pH 值的增加而增加, pH 值为 6~9 时碲的沉淀率随着 pH 值的增加基本不变, pH 值 > 9 时碲的沉淀率随着 pH 值的增加而逐渐降低。由于碲水解生成氢氧化碲沉淀, 继续加入氢氧化钠时, 使氢氧化碲沉淀发生溶解生成 Na<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub>, 因此碲的沉淀率下降<sup>[15]</sup>。pH 值为 2~9 时, 砷的沉淀率随着 pH 值的增加而增加; pH 值 > 9 时砷的沉淀率随着 pH 值的增加而降低, 其沉淀规律与碲相似。沉铂钯后液中, 砷主要以 As(V)价态存在, 以 H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等形态存在<sup>[17]</sup>。除产生砷酸铋沉淀外, 从砷与碲沉淀规律来, 砷的沉淀主要是由于氢氧化碲对砷的各种形态吸附产生的作用, 当 pH 值大于 9 时随着氢氧化碲溶解砷沉淀率发生下降。其相关反应如下:

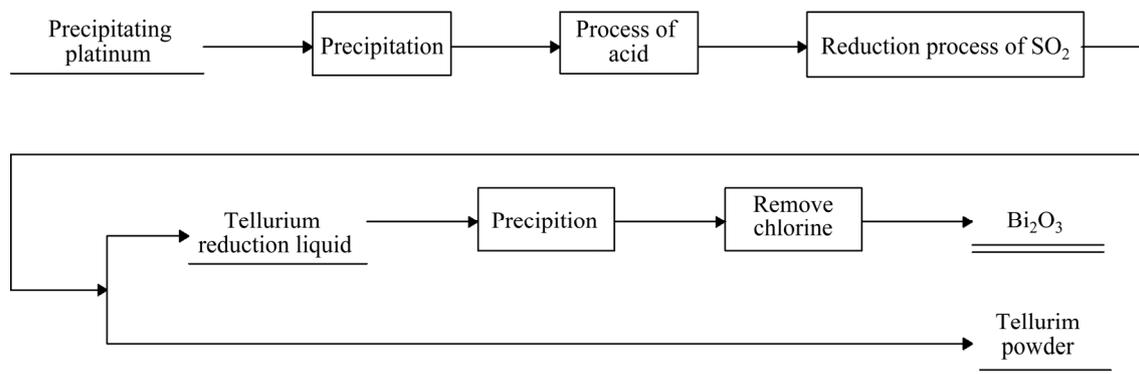
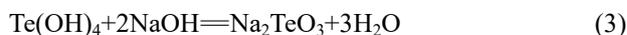
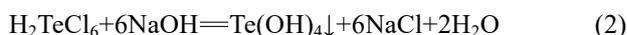
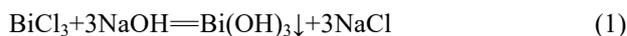


图1 沉铂钯后液碲铋的分离与回收工艺流程图

Fig. 1 Separation and recovery process of tellurium and bismuth flow diagram from precipitating platinum and palladium solution



在 pH 值为 6~9 时, 碲和铋的沉淀率都达到 99.10%, As 沉淀率从 33.53% 增加到 53.21%。取 5 L 沉铂钼后液进行放大实验, pH 值对沉铂钼后液中砷、碲、铋沉淀率的影响如图 3 所示。

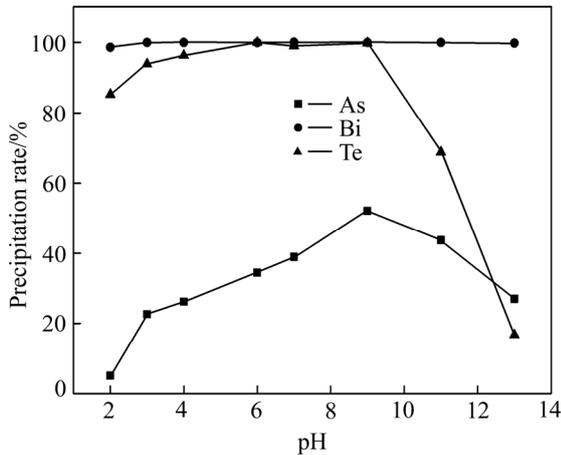


图 2 pH 值对砷、碲、铋沉淀率的影响

Fig. 2 Effects of pH value on precipitation rate of As, Te and Bi

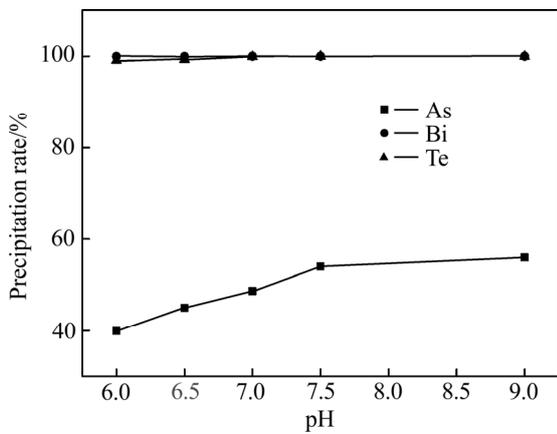


图 3 放大实验 pH 值对砷、碲、铋沉淀率的影响

Fig. 3 Effects of amplification experiment pH value on precipitation rate of As, Te and Bi

由图 3 可知, 当 pH 值从 6 增加到 7 时, 碲沉淀率从 99.08% 增加到 99.91%, 铋沉淀率从 99.92% 增加到 99.96%, 砷沉淀率从 39.99% 增加到 48.63%。pH 值继续增加时, 碲和铋的沉淀率不变, 而砷沉淀率继续增加, 放大实验结果与小实验结果一致。实验取 pH 值为 7 的沉淀渣经过 60℃ 真空干燥, XRD 实验结果如图 4 所示, 沉淀渣成分如表 2 所列。

由图 4 可知, 经过 60℃ 真空干燥后沉淀渣中铋以氧化铋存在。由表 2 可知, 沉淀渣中主要含有铋、碲、砷和锌。

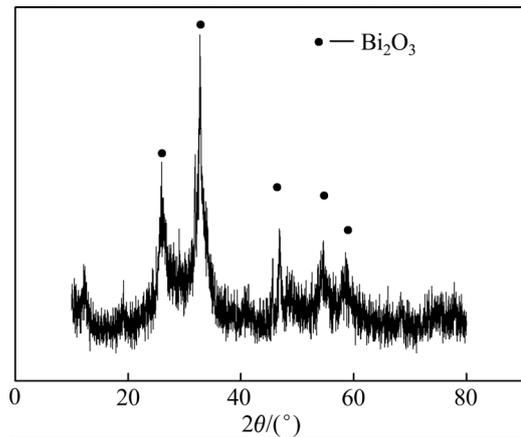


图 4 pH=7 时沉淀渣的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of precipitate at pH=7

表 2 沉淀渣化学成分(质量分数, %)

Bi	Te	As	Zn	Fe
36.02	7.84	6.14	1.29	0.72

## 2.2 沉淀渣酸浸溶解与碲铋的富集

### 2.2.1 盐酸浓度对碲铋溶解率的影响

取上述沉淀渣 100 g, 按液固比(mL:g)为 6:1 加入盐酸 600 mL, 启动搅拌, 当反应温度为 60℃、反应时间为 0.5 h 时, 盐酸浓度对砷碲铋浸出率的影响如图 5 所示。

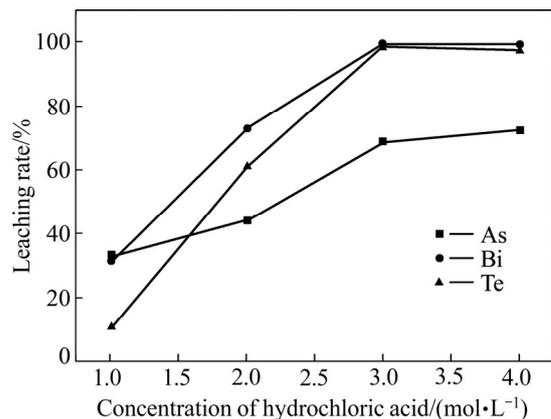


图 5 盐酸浓度对沉淀渣中砷、碲、铋浸出率的影响

Fig. 5 Effect of concentration of hydrochloric acid on leaching rates of As, Te and Bi in precipitate

由图 5 可知, 沉淀渣中碲、铋和砷的浸出率随着盐酸浓度的增加而增加, 当盐酸浓度为 3 mol/L 时, 碲铋的浸出率分别为 98.43%、99.35%, 砷浸出率仅为 66.32%, 浸出液中碲、铋和砷的浓度分别为 12.05 g/L、

56.33 g/L、6.341 g/L, 与沉铂钼后液相比较, 碲、铋分别富集了 8.59 倍和 8.39 倍。但是, 当盐酸浓度继续增加, 盐酸的挥发性逐渐增加<sup>[18]</sup>, 导致操作环境差, 且对碲铋的浸出率影响不大, 盐酸浸出过程的反应如下:



采用盐酸浸出时,  $\text{H}^+$ 浓度越高, 碲和铋浸出率越高。当碲铋接近完全浸出时, 盐酸浓度为 3 mol/L, 当液固比为 6:1 时,  $\text{H}^+$ 浓度为浸出碲和铋理论量的 2.25 倍。

### 2.2.2 不同体积比的混酸对浸出率的影响

由以上实验可知, 使用盐酸溶解沉淀渣, 其适宜的  $\text{H}^+$ 用量为浸出碲铋理论用量的 2.25 倍。在  $\text{H}^+$ 用量不变的条件下, 选取 3 mol/L 盐酸和 1.5 mol/L 的硫酸在不同体积比下进行浸出。当反应温度为 50℃, 液固比(mL:g)为 6:1, 反应时间为 2 h 时, 混酸浸出结果如表 3 所列。

由表 3 可知, 完全使用盐酸浸出时, 铋、碲、砷的浸出率分别为 99.38%、98.43%、67.21%; 完全使用硫酸溶解时铋、碲、砷的浸出率分别仅为 33.62%、33.57%、51.09%; 当盐酸与硫酸体积比分别为 2:1 和 1:2 时铋、碲、砷的浸出率分别为 99.93%、98.21%、65.99%和 89%、81.78%、30.77%。实验结果表明铋、碲、砷的浸出率随着硫酸用量增加而降低, 当盐酸和硫酸体积比为 2:1 时, 其浸出效果与完全使用盐酸浸出效果相当, 其碲铋浓度分别为 12.01 g/L、56.46 g/L。盐酸有利于沉淀渣中碲铋的浸出, 这是由于盐酸浸出时铋与氯离子可以形成络合物  $\text{BiCl}_x^{(3-x)}$  ( $x$  为 1~6), 碲与氯离子可以形成络合物  $\text{TeCl}_6^{2-}$  等<sup>[19]</sup>。

表 3 不同体积比的混酸对渣中砷、碲、铋浸出率的影响

Table 3 Effect of different volume ratio of mixed acid on leaching rate of As, Te and Bi in precipitate

Volume of hydrochloric acid/mL	Volume of sulfuric acid/mL	$\eta(\text{Bi})/\%$	$\eta(\text{Te})/\%$	$\eta(\text{As})/\%$
300	0	99.38	98.43	67.21
200	100	99.93	98.21	65.99
100	200	89.09	81.78	30.77
0	300	33.62	33.57	51.09

### 2.3 $\text{SO}_2$ 还原分离碲和铋

将上述酸浸液混合, 其溶液成分如表 4 所列。溶

表 4 富集碲铋的浸出液中砷、碲、铋浓度

Table 4 Concentration of As, Te and Bi in solution of enriching Bi and Te (g/L)

As	Te	Bi
6.341	12.05	56.33

液中含有  $\text{Cl}^-$ , 采用  $\text{SO}_2$  还原有利于碲、铋的分离<sup>[20]</sup>。

#### 2.3.1 反应温度对碲、铋、砷还原沉淀率的影响

实验取浸出液 300 mL, 通入流量为 0.25L/min 的  $\text{SO}_2$ , 当反应时间为 0.5 h 时, 反应温度对还原后碲铋砷沉淀率的影响如图 6 所示。

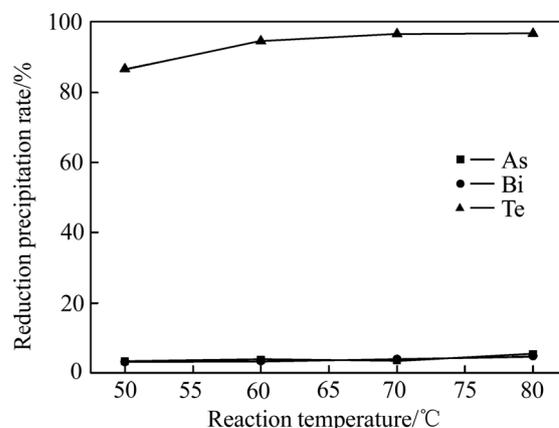


图 6 反应温度对砷、碲、铋还原沉淀率的影响

Fig. 6 Effect of on reduction precipitation rate of As, Bi and Te

由图 6 可知, 碲还原沉淀率随着反应温度的增加而增加, 当温度为 50℃增加到 70℃时碲还原沉淀率从 86.66%增加到 96.56%, 继续增加反应温度碲还原沉淀率没有明显增加。因此, 适宜的反应温度为 70℃。

#### 2.3.2 反应时间对砷、碲、铋还原沉淀率的影响

控制反应温度为 70℃, 其他实验条件不变, 反应时间对砷、碲、铋还原沉淀率的影响如图 7 所示。

由图 7 可知, 当反应时间达到 50 min 后, 碲的还原沉淀率为 96.59%, 继续增加反应时间碲的还原沉淀率不再增加。实验取  $\text{SO}_2$  流量为 0.25 L/min、反应温度为 70℃、反应时间为 50 min 的条件下得到的还原渣烘干后进行 XRD 和 SEM 实验, 实验结果如图 8 和 9 所示。

由图 8 可知, 采用  $\text{SO}_2$  还原得到的产物为单质碲; 由图 9 可知, 还原产物为细小粉末状。当  $\text{SO}_2$  流量为 0.25 L/min、反应温度为 70℃、反应时间为 50 min 的实验条件下得到的还原产物为单质碲, 其中碲含量为

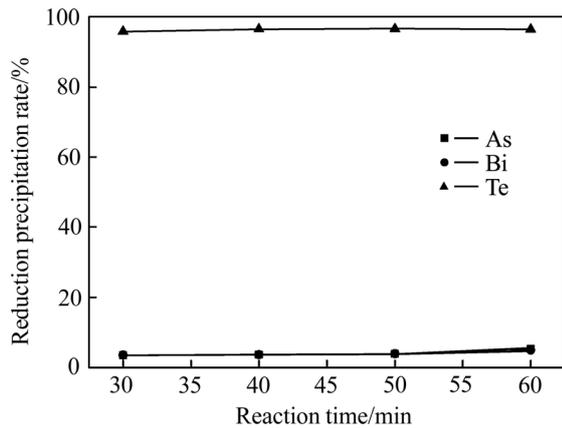


图7 反应时间对砷、碲、铋还原沉淀率的影响

Fig. 7 Effect of reaction time on reduction precipitation rate of As, Te and Bi

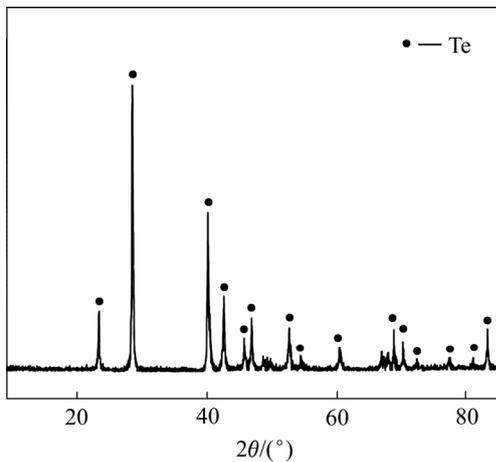


图8 还原沉淀渣的XRD谱

Fig. 8 XRD pattern of reduction precipitate

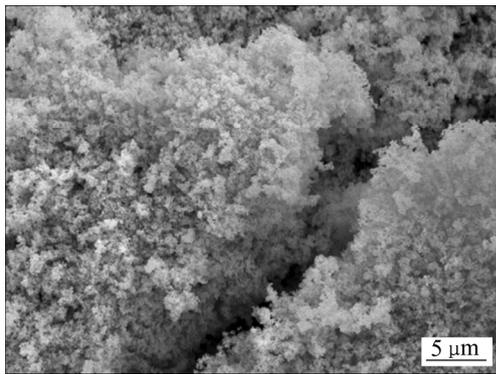


图9 还原沉淀渣SEM像

Fig. 9 SEM image of reduction precipitate

79.95%，铋和砷含量仅为0.067%和0.003%。经过沉淀，溶解与还原，碲总回收率为96.44%。

沉铂钯后液经过氢氧化钠沉淀和酸浸后得到富集碲铋的浸出液，浸出液中砷、碲、铋主要以 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 、

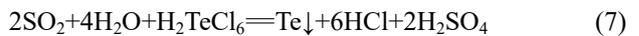
$\text{TeCl}_6^{2-}$ 、 $\text{BiCl}_n^{(n-3)-}$ 等形式存在<sup>[21-23]</sup>。 $\text{SO}_2$ 还原体系中，相关离子及其化合物标准电极电位如表5所列。

表5 相关电极反应及标准电极电势<sup>[24]</sup>

Table 5 Related electrode reaction and standard electrode potential

No.	Electrode reaction	$\phi^\theta / \text{V}$
1	$\text{H}_3\text{TeO}_3^+ + 3\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.5587
2	$\text{TeCl}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Te} + 6\text{Cl}^-$	0.630
3	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.158
4	$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0.199
5	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e} = \text{Bi}$	0.317
6	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.56
7	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.24

由表5可知， $\text{TeCl}_6^{2-}$ 的氧化电位最高，易被 $\text{SO}_2$ 还原。而 $\text{BiCl}_n^{(n-3)-}$ 的氧化电位与 $\text{SO}_2$ 还原电位相差不大，因此 $\text{BiCl}_n^{(n-3)-}$ 不被还原留在溶液中实现碲铋的分离， $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 的氧化电位比 $\text{SO}_2$ 的还原正， $\text{H}_3\text{AsO}_4$ 易被还原为 $\text{HAsO}_2$ 。 $\text{SO}_2$ 还原反应如下：



## 2.4 还原碲后液中铋的提取与回收

经过 $\text{SO}_2$ 还原，碲和铋得到分离，还原碲后液铋以 $\text{BiCl}_n^{(n-3)-}$ 形式存在。通过氢氧化钠调节pH值沉淀后得到氯氧铋，然后氢氧化钠脱氯得到氧化铋，实现铋的回收<sup>[25]</sup>。

### 2.4.1 pH值对铋的沉淀率的影响

实验取上述还原碲后液的混合溶液300 mL，其中砷、碲、铋浓度分别为5.778 g/L、0.3955 g/L、52.336 g/L，倒入三颈瓶中，加入5 mol/L的氢氧化钠溶液调节溶液的pH值，当反应温度为50 °C，反应时间为1.0 h时，pH值对砷、碲、铋沉淀率的影响如图10所示。

由图10可知，砷、碲、铋沉淀率随着pH值的升高而增加，当pH值 $\geq 5$ 时，铋的沉淀率达99.98%，碲的沉淀率 $\geq 99.94\%$ ；pH值从1增加到7，砷沉淀率从6.15%增加到63.28%。还原碲后液的砷主要以As(III)存在，pH值较低时As(III)主要以 $\text{AsO}^+$ 和 $\text{HAsO}_2$ 形态存在，随着pH值的升高，主要As(III)转化为 $\text{AsO}_2^-$ 形式， $\text{AsO}_2^-$ 与相关金属离子形成亚砷酸盐沉淀<sup>[17]</sup>。

为了验证小实验结果，取5 L还原碲后液进行放大实验。用氢氧化钠调节pH值为2，反应温度为50 °C，

反应时间 0.5 h 后过滤得到沉淀渣。经过 120 °C 烘干后进行 XRF 和 XRD 分析, 其实验结果分别如表 6 和如图 11 所示, 砷、碲、铋沉淀率和滤液残留浓度如表 7 所列。

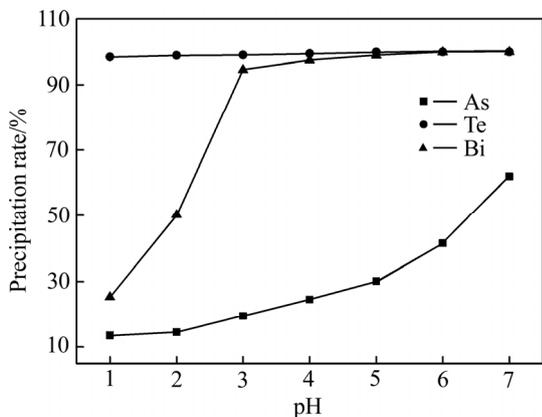


图 10 pH 值对砷、碲、铋沉淀率的影响

Fig. 10 Effect of pH value on precipitation rate of As, Te and Bi

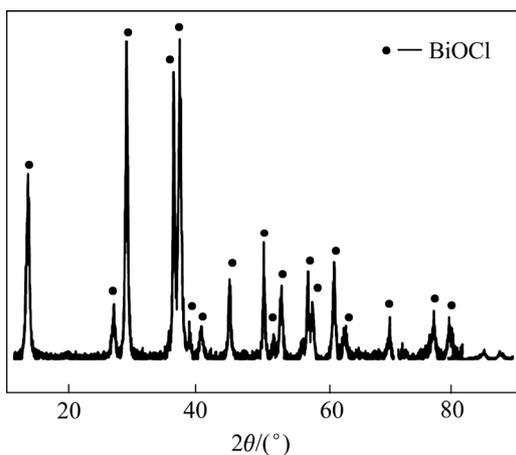


图 11 沉淀渣的 XRD 谱

Fig. 11 XRD pattern of precipitate

表 6 氢氧化钠沉淀产物化学成分(质量分数, %)

Table 6 Chemical components of bismuth chloride (mass fraction, %)

Bi	Cl	O	Na	S	As
69.17	13.04	10.13	2.94	2.02	1.42

由表 7 可知, pH 值为 2 时铋沉淀率达到 99.93%。由图 11 可知, 在 pH 值为 2 的实验条件得到的产物为氯氧铋, 其实验结果与盐酸溶解漂浮阳极泥后 NaOH 沉淀结果一致<sup>[25]</sup>。

由表 6 可知, 沉淀产物中氯、铋、氧的含量分别为 13.04%、10.13%、69.17%。整个流程中, 则铋的总

回收率为 93.41%。

实验采用氢氧化钠进行脱氯处理, 当氢氧化钠浓度为 6 mol/L、液固比为 3:1、反应温度为 80 °C、反应时间为 2 h 后过滤, 洗涤, 烘干后, XRD、SEM 和 XRF 实验结果分别如图 12、图 13 和表 8 所示。

表 7 放大实验砷、碲、铋沉淀率和滤液中残留浓度

Table 7 Precipitation rates of As, Te and Bi and residual concentration in filtrate

Element	Precipitation rate/%	Residual concentration/(mg·L <sup>-1</sup> )
Bi	99.93	3.24
Te	53.92	145.80
As	5.59	3952

表 8 脱氯渣化学成分(质量分数, %)

Table 8 Chemical components of dechlorination precipitate (mass fraction, %)

Bi	Cl	O	Na	S	As
74.60	0.11	16.37	6.38	1.31	0.99

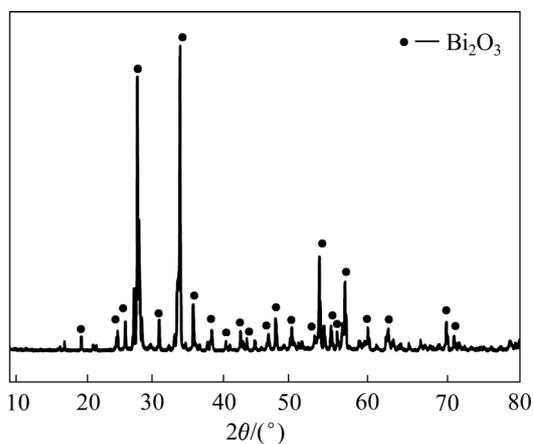


图 12 脱氯渣 XRD 谱

Fig. 12 XRD pattern of dechlorination precipitate

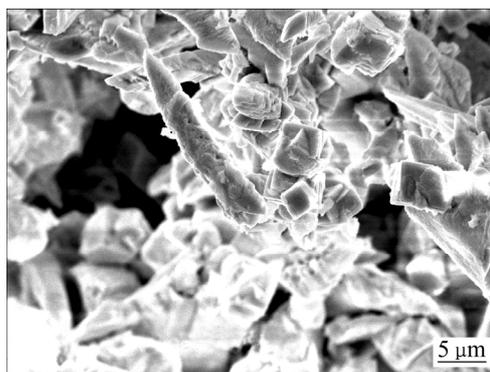


图 13 脱氯渣 SEM 像

Fig. 13 SEM image of dechlorination precipitate

由表 8 可知, 氢氧化钠转化脱氯后, 脱氯渣中铋含量为 74.60%, 氯含量仅为 0.11%, 实验表明氢氧化钠能够有效脱去 BiOCl 中的氯。图 12 可知, 晶型为单斜的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[24]</sup>。由图 13 可知, 烘干得到氧化铋形貌为纤维状。其反应原理如下:



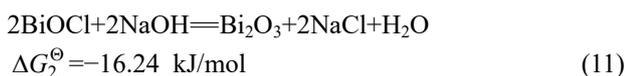
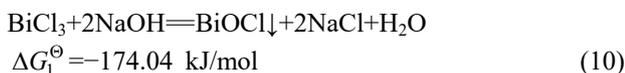
还原碲后液回收铋, 在 298.15 K 下 Bi-Cl-H<sub>2</sub>O 系中相关物质的吉布斯自由能如表 9 所列。

表 9 298.15 K 时 Bi-Cl-H<sub>2</sub>O 系中相关物质的标准吉布斯自由能<sup>[26]</sup>

Table 9  $G^\ominus$  values of the relative substances in Bi-Cl-H<sub>2</sub>O system at 298.15 K<sup>[26]</sup>

Substance	$G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
BiCl <sub>3</sub>	-315.1
BiOCl	-322.2
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-493.7
NaOH	-419.2
NaCl	-384.1
H <sub>2</sub> O	-237.14

根据表 9 计算, 相关氢氧化钠沉淀与脱氯转化相关反应自由能如下:



上述两个反应的  $\Delta G$  均小于 0, 表明还原碲后液中 BiCl<sub>3</sub> 转化为氯氧铋和氯氧铋转化为氧化铋在热力学上是可行的。

### 3 结论

1) 用 NaOH 溶液调节沉铂钯后液的 pH 值沉淀碲铋, 当 pH 值从 2 增加到 13 时铋沉淀率不变, 碲铋共沉淀适宜的 pH 值为 6~9, 碲和铋的沉淀率都高于 99.10%, 碲铋沉淀渣中碲、铋含量分别为 7.84%、36.02%。

2) 采用盐酸或盐酸和硫酸的混合液浸出碲铋沉淀渣, 当 H<sup>+</sup> 浓度为 3 mol/L, 反应温度为 50 °C, 反应时间为 2 h 时, 碲和铋浸出率分别达到 98.43% 和 99.35%, 浸出液中碲和铋浓度分别为 12.05 g/L 和

56.33 g/L, 与沉铂钯后液中碲铋浓度比较, 碲铋在溶液中分别富集了 8.59 倍和 8.39 倍。

3) 采用 SO<sub>2</sub> 还原富集碲铋的浸出液中的碲, 当反应温度为 70 °C、反应 50 min 后过滤得到碲粉和还原碲后液, 碲还原沉淀率为 96.59%, 还原产物中碲含量达到 79.45%, 其中砷、铋含量仅为 0.003% 和 0.067%。经过沉淀, 溶解与还原, 碲总回收率为 96.44%。

4) 氢氧化钠溶液调节还原碲后液 pH 值, 当 pH ≥ 5 时, 铋沉淀率大于 99.94%, 水解产物为 BiOCl。在所得 BiOCl 中加入 6 mol/L 的氢氧化钠溶液, 液固比为 3:1, 反应温度为 80 °C 时, 反应 2 h 后过滤、烘干得到氧化铋, 氧化铋含量达到 74.60%, 纯度为 93.80%, 整个流程铋的总回收率为 93.41%。

### REFERENCES

- [1] SARGAR B M, ANUSE M A. Liquid-liquid extraction study of tellurium(IV) with N-n-octylaniline in halide medium and its separation from real samples[J]. Tatanta, 2001, 55(3): 469-478.
- [2] JEON S J, OH M, JEON H, HYUN S, LEE H J. Effects of post-annealing on thermoelectric properties of bismuth-tellurium thin films deposited by co-sputtering[J]. Microelectronic Engineering, 2011, 88(55): 541-544.
- [3] SHIM M, KIM Y M, LEE H H, HONG S J, LEE H J. Separation behavior of impurities and selenium reduction by the reactive zone refining process using high-frequency induction heating to purify Te[J]. Journal of Crystal Growth, 2016, 455: 6-12.
- [4] 王成彦, 邱定蕃, 张寅生. 矿浆电解法处理铋精矿的研究[J]. 有色金属, 1992, 36(2): 8-12.  
WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, ZHANG Yin-sheng. Treatment of bismuth concentrate slurry electrolysis research[J]. Nonferrous metals, 1992, 36(2): 8-12.
- [5] 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.
- [6] GUO X, XU Z, LI D, TIAN Q, XU R, ZHANG Z. Recovery of tellurium from high tellurium-bearing materials by alkaline sulfide leaching followed by sodium sulfite precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 355-361.
- [7] HA Y C, SOHN H J, JEONG G J, LEE C K, RHEE K I. Lectrowinning of tellurium from alkaline leach liquor of emented Te [J]. Applied Electrochemistry, 2000, 30(3): 315-322.
- [8] 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]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(4): 917-924.
- [9] RHEE K, LEE C K, HA Y C, JEONG G J, KIM H S, SOHN H J.

- Tellurium recovery from cemented tellurium with minimum waste disposal [J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 53(2): 189–201.
- [10] YANG J G, TANG M T, TANG C B, LIU W. The solvent extraction separation of bismuth and molybdenum from a low grade bismuth glance flotation concentrate[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 96 (4): 342–348.
- [11] CHEN S L, GUO X Y, LIANG Y X. Remove of arsenic, antimony and bismuth from crude crystal copper sulfate[J]. *Journal of Central South University*, 2010, 41(4): 1251–1255.
- [12] 马 辉. 从碲渣中浸出和分离碲的工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 7–14.
- MA Hui. Studies on the technics for leaching and separation of tellurium from tellurium slag[D]. Changsha: Central South University, 2009: 7–14.
- [13] 乐红春. 中和渣中碲的提取及电解制备高纯碲研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 28–39.
- LE Hong-chun. Research on extraction of tellurium from neutralizationsludge and electrolytic preparation of high puritytellurium[D]. Changsha: Central South University, 2012: 28–39.
- [14] 赖建林, 钱 勇, 蔡春秀. 碲粉电解精炼过程中面积电流对电碲质量的影响[J]. *湿法冶金*, 2004, 23(3): 162.
- LAI Jian-lin, QIAN Yong, CAI Chun-xiu. The influence of area current on the quality of electric Te in the process of electrolytic refining of Te powder[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 23(3): 162.
- [15] 马玉天, 龚竹青, 武 俊, 陈文汨. 从高铅碲渣中浸出碲的热力学分析及实验[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 37(3): 499–503.
- MA Yu-tian, GONG Zhu-qing, WU Jun, CHEN Wen-mi. Thermodynamic analysis and experimental studies of leaching lead-rich tellurium slag[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 37(3): 499–503.
- [16] 郑雅杰, 张林宝, 李 伟, 安小凯, 吕重安. 一种从溶液中富集与分离回收碲铋的方法: 中国, 201610813922.3[P]. 2016–09–12.
- ZHENG Ya-jie, ZHANG Lin-bao, LI Wei, AN Xiao-kai, LÜ Zhong-ang. A method for the enrichment and separation of tellurium and bismuth from solution: China, 201610813922.3[P]. 2016–09–12.
- [17] 王 勇. 铜冶炼含砷废水处理新工艺及其基础理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 44–49.
- WANG Yong. Study on new treatment technology and fundamental theory of arsenic waste water produced in copper metallurgy[D]. Changsha: Central South University, 2009: 43–49.
- [18] 孙召明. 铜阳极泥中碲的回收与提纯及其基础理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 27–29.
- SUN Zhao-ming. Study on recovery and purification of tellurium from copper anode slime and relative fundamental theory[D]. Changsha: Central South University, 2012: 27–29.
- [19] 吴绍华, 刘春艳, 兰尧中. 铁粉置换沉淀海绵铋的动力学研究[J]. *湿法冶金*, 2007, 29(3): 140–142.
- WU Shao-hua, LIU Chun-yan, LAN Yao-zhong. Kinetic study on cementation of bismuth from solution using iron powder[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 29(3): 140–142.
- [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  $\text{SO}_2$  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): 903–905.
- MA Ya-zun, ZHENG Ya-jie, DING Guang-yue, WANG Jun-wen, DONG Jun-fei, ZHANG Fu-yuan. Precipitated gold solution reduced by  $\text{SO}_2$  under halogen ion composite catalyst and its thermodynamic characteristics[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 903–905.
- [21] SEBY F, POTIN-GAUTIER M, GIFFAUT E, BERGE G, DONARD O F X. A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25 °C[J]. *Chemical Geology*, 2001, 171(3/4): 173–194.
- [22] GRUNDLER P, BRUGGER J, ETSCHMANN B E. Speciation of aqueoustellurium(IV) in hydrothermal solutions and vapors and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 298–325.
- [23] MOKMELI M, DREISINGER D, WASSINK B. Thermodynamics and kinetics study of tellurium removal with cuprous ion[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, s147/148(8): 20–29.
- [24] 吴维昌, 冯洪清, 吴开冶. 标准电极电位数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- WU Wei-chang, FENG Hong-qing, WU Kai-ye. Standard electrode potential datasheet[M]. Beijing: Science Press, 1991.
- [25] 郑雅杰, 洪 波. 漂浮阳极泥富集金银及回收铋工艺[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(8): 2220–2226.
- ZHENG Ya-jie, HONG Bo. Enrichment of Au and Ag and recovery of Sb and Bi from floating anode slime[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2011, 42(8): 2220–2226.
- [26] J.A.迪安. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- DEAN J A. Lang's handbook of chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1998.

## Separation and recovery process of tellurium and bismuth from precipitating platinum and palladium solution

ZHANG Lin-bao, ZHENG Ya-jie, AN Xiao-kai

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Tellurium powder and tellurium reduction liquid were obtained through a sets of steps including precipitation process of NaOH, HCl leaching process of slag producing in the previous process, and the reduction process of SO<sub>2</sub>. The BiOCl was obtained after reduction tellurium liquid was precipitated using sodium hydroxide and then the slurry was filtered. The Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was obtained by using NaOH to remove chlorine from BiOCl. The results show that the precipitation rates of Te and Bi are 99.91% and 99.96%, respectively, using NaOH as pH regulator, when the pH value is 6, temperature is 20–25 °C and the reaction time is 1 h. The leaching rates of Te and Bi are 98.21% and 99.93%, respectively, when the volume ratio of 3 mol/L HCl to 1.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is 2:1, the concentration of H<sup>+</sup> is 3 mol/L, the reaction temperature is 50 °C and the reaction time is 2 h. The reduction rate of Te is 96.59%, and the contents of Te, As and Bi in the tellurium powder are 79.45%, 0.003% and 0.067% (mass fraction), respectively. The BiOCl is obtained by filtering when the pH of Te reduction solution is 2. Finally, the Bismuth content reaches 93.80% after adding 6 mol/L NaOH to the BiOCl when the ratio of liquid to solid is 3:1, the reaction temperature is 80 °C and the reaction time is 2 h.

**Key words:** tellurium; bismuth; precipitation; acid dissolution; reduction

**Foundation item:** Project(2013A090100013) supported by the Teaching and Research Program of Guangdong Province, China

**Received date:** 2017-06-12; **Accepted date:** 2017-10-08

**Corresponding author:** ZHENG Ya-jie; Tel: +86-731-88836285; E-mail: ZYJ@csu.edu.cn

(编辑 王超)