

文章编号: 1004-0609(2006)01-0189-06

从硫酸溶液中还原制取金属碲粉^①

马玉天^{1, 2}, 龚竹青¹, 陈文汨¹, 李宏煦³, 阳征会¹, 黄 坚¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 金川集团公司, 金昌 737100;

3. 北京科技大学 冶金生态学院, 北京 100083)

摘 要: 采用 SO₂ 作还原剂从含碲的硫酸溶液中制取碲粉, 并确定了 SO₂ 从硫酸溶液中还原碲的最佳条件: 反应温度 80 ℃, NaCl 浓度 1.2 mol/L, SO₂ 流量 0.1 m³/h, 反应时间 40 min, 碲的还原率达到 99.63%。还原所得粗碲粉经亚硫酸钠脱硒, 盐酸酸洗除杂处理, 硒、砷、锡、铜的脱出率分别达到 99%、93%、80%、87.5%, 得到含碲 99.669% 的金属碲粉。XRD 和 SEM 表征表明还原碲粉的形态为针状晶体。

关键词: 碲粉; 二氧化硫; 还原

中图分类号: TF 111.132

文献标识码: A

Preparation of powdered tellurium by reduction from sulfuric acid solution

MA Yu-tian^{1, 2}, GONG Zhu-qing¹, CHEN Wen-mi¹,
LI Hong-xu³, YANG Zheng-hui¹, HUANG Jian¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. Jinchuan Group LTD., Jinchang 737100, China;

3. School of Metallurgical and Ecological Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The powders of Te were prepared from sulfuric acid solution bearing Te with SO₂ as the reducing agent. The experiments show the optimum process parameters are as follows: reaction temperature 80 ℃, NaCl concentration 1.2 mol/L, SO₂ flow rate 0.1 m³/h, reaction time 40 min. Under the optimum condition, 99.63% Te is reduced. After the treatment with NaSO₃ and hydrochloric acid, 99% Se, 93% As, 80% Sn and 87.5% Cu are removed from the raw powdered tellurium, and the powders of 99.669% Te are prepared. The results of XRD and SEM indicate that the powdered tellurium is crystalline with needle form.

Key words: powdered tellurium; sulfur dioxide; reduction

碲属稀散元素, 其丰度几乎是所有金属及非金属中最小的。碲的用途十分广泛, 冶金、橡胶、石油、电子电器、颜料、玻璃陶瓷、医药等行业是其传统的应用领域, 军事、航天、计算机是其新的应

用领域。碲的化合物主要用于红外探测器、感光材料、温差发电材料、光储存材料等^[1, 2]; 碲的铋或锑的化合物是良好的致冷材料, 用于制作雷达、水底导弹等的特殊冷却器; 碲化铅和碲化铋用于制作

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204001)

收稿日期: 2005-04-26; 修订日期: 2005-07-19

作者简介: 马玉天(1971-), 男, 高级工程师, 博士研究生

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

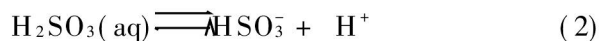
感光器和温差发电材料; 碲汞镉合金是红外发射体和探测器的最佳材料; 碲锑锗是制作可擦写存储光盘的主要材料。

碲一般是从提取硒过程中产生的废渣和废液中提取或回收。对于废渣中的碲多采用碱浸出、硫化物除杂、中和、电解的传统工艺提取^[2-4]。TBP、三辛胺、三异辛胺等萃取剂主要用于从盐酸、氯化物废液中回收碲^[5-8], 也有人研究了用液体表面活性膜从盐酸溶液中提取碲^[9]。从含碲的硫酸溶液中提取碲最常用的方法是用铜作还原剂, 将碲置换形成 CuTe 沉淀, 使碲得到富集, 再将 CuTe 用碱浸出, 硫化物除杂、中和和电解得到金属碲^[10-12]。该法工艺流程较长, 而且要消耗大量的铜和试剂。热力学计算表明, 采用 SO₂ 为还原剂, 可以一步从含碲的硫酸溶液中还原制得粗碲粉, 而且还原过程不会带入其它杂质元素, 碲的还原很彻底。通过实验验证了热力学分析结果, 将还原所得粗碲粉经脱硒除杂后, 可制得含碲 99.669% 的针形晶体状金属碲粉。

1 热力学分析

1.1 水溶液中 SO₂ 存在的形态

当气体 SO₂ 通入水溶液中首先生成 H₂SO₃, H₂SO₃ 进一步离解为 HSO₃⁻ 和 SO₃²⁻, 反应方程式如下^[13]:



溶液中 SO₂ 组分的总浓度 [SO₂]_T 为

$$[\text{SO}_2]_{\text{T}} = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (4)$$

在 SO₂ 分压 $p(\text{SO}_2) = 10^5 \text{ Pa}$, 大气压 $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$ 的条件下 ($[\text{H}_2\text{SO}_3] = 1.20 \text{ mol/L}$), 采用热力学数据^[13], 由式 (1) ~ (4) 分别计算求得 25 °C 和 75 °C 时溶液中 SO₂ 各组分浓度与 pH 的关系, 结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 在 pH < 0 的强酸性溶液中, SO₂ 溶解于溶液中完全以 H₂SO₃ 形态存在, 在弱酸及碱性溶液中以 HSO₃⁻ 和 SO₃²⁻ 形态为主, 溶液温度由 25 °C 升高到 75 °C, H₂SO₃ 稳定存在的 pH 值范围有所扩大。

1.2 SO₂ 还原的热力学分析

实验所用溶液的硫酸浓度为 4 mol/L, 溶液的主要成分如表 1 所列。溶液中 Te 以 Te⁴⁺ 存在, 加

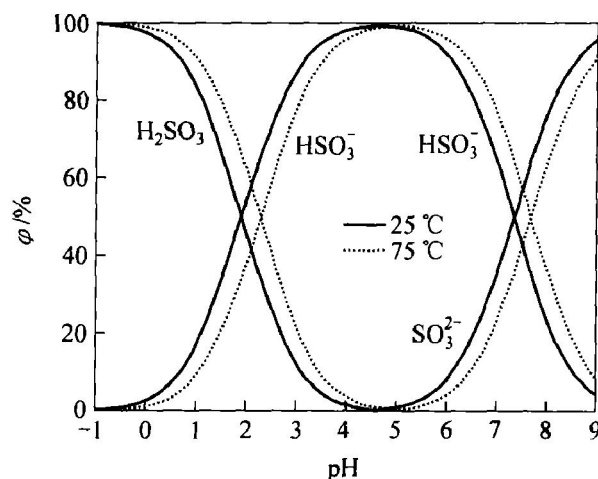


图 1 SO₂-H₂O 系组分-pH 图

Fig. 1 SO₂ in system of SO₂-H₂O-pH

入 NaCl 后形成配离子 TeCl₆²⁻, Se 以 H₂SeO₃ 存在, As 以 HASO₂ 和 AsO⁺ 存在, Sn 以 Sn²⁺ 存在, Cu 以 Cu²⁺ 存在。

表 1 溶液成分

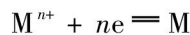
Table 1 Composition of solution (mol/L)

Te	Se	As	Sn	Cu
0.116 0	0.033 0	0.079 1	0.016 1	0.019 9

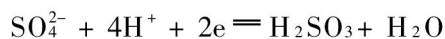
在硫酸浓度为 4 mol/L 的酸度条件下向溶液中通入 SO₂, 由上述的分析可知, 只发生式 (1) 的反应, SO₂ 从溶液中还原金属的反应如下:



半反应分别为



$$\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} = \varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg a_{\text{M}^{n+}} \quad (5)$$



$$\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3} = \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}^0 - \frac{2.303RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_3}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} - \frac{2.303RT \times 4}{2F} \text{pH} \quad (6)$$

显然, SO₂ 还原反应能够进行的热力学条件是 $\varphi_{\text{M}^{n+}/\text{M}} > \varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}$

两者电势差越大, 金属被还原的程度越高。从式 (6) 可以看出在 $a_{\text{H}_2\text{SO}_3}$ 一定时, $\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}$ 随 $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ 和溶液中 H⁺ 浓度而变化, 因此可以通过改变溶液酸度和 SO₄²⁻ 浓度来调节 $\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3}$ 的大小, 从而在一定的范围内可选择性的还原溶液中的金属离子。溶液中各金属离子可能存在的半反应及其 25 °C 的标准电极电位、以及按表 1 溶液成分计算的实验溶

液中各离子的电极电位列于表 2 中。

表 2 标准电极电位及实际电极电位^[1, 14]

Table 2 Standard and actual electrode potential				
No.	Electrode reaction	$\varphi_{M^{n+}/M}^{\ominus}$ V	$\varphi_{M^{n+}/M}$ V ^①	
1	$\text{SO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172	0.294 ^②	
2	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	- 0.136	- 0.189	
3	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.248	0.267 ^③	
4	$\text{AsO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.254	0.266 ^③	
5	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0.345	0.295	
6	$\text{TeCl}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Te} + 6\text{Cl}^-$	0.568	0.529 ^④	
7	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740	0.769	

① H_2SO_4 concentration 4 mol/L; ② $p(\text{SO}_2) = 10^5 \text{ Pa}$, $p^{\ominus} = 10^5 \text{ Pa}$;
③ $[\text{H}^+] = 4 \text{ mol/L}$, $\text{HAsO}_2 : \text{AsO}^+ = 11 : 39$; ④ $[\text{Cl}^-] = 1.2 \text{ mol/L}$.

从表 2 所列的金属离子的标准电极电位可以看出, 在酸性溶液中可以用 SO_2 来还原表中金属的先后顺序是: Se、Te、Cu、As, 而 Sn 不能被 SO_2 还原。表中所列溶液中离子的实际电极电位表明, 将 SO_2 通入表 1 所列成分的溶液中, Se、Te 可能基本还原, Cu 可能被部分还原, As、Sn 不被还原。

2 实验

实验所用原料为表 1 所列成分的溶液, 实验在 3L 的加热套中进行, 所用试剂 NaCl、 Na_2S 为分析纯, SO_2 纯度高于 99.99%。本实验选取反应温度、氯化钠浓度、反应时间、 SO_2 流量等因素进行实验, 考察这些因素对 Te 还原率的影响, 并对还原产物进行了脱硒除杂处理, 得到纯度高于 99% 的金属碲粉。采用美国 Baird 公司的 PS-6 真空型电感耦合等离子原子发射光谱(ICP)进行成分分析, 采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 采用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电镜(SEM)观察产物显微形貌。

3 结果与讨论

3.1 SO_2 还原

3.1.1 NaCl 浓度对 Te 还原的影响

图 2 所示为 NaCl 浓度对 Te 还原率的影响。从图 2 中可以看出, Te 的还原率随 NaCl 浓度增加而增加, 当 NaCl 浓度超过 1.2 mol/L 后, Te 的还原率随 NaCl 浓度增加而略有降低。这是由于溶液中大量过量的 Cl^- 使半反应 $\text{TeCl}_6^{2-} + 4\text{e} = \text{Te} + 6\text{Cl}^-$

的电极电位 $\varphi_{M^{n+}/M}$ 降低, 使得还原反应进行不彻底。当溶液中不加入 NaCl, 反应 60 min 后 Te 的还原率不超过 55%; 当加入少量 NaCl 后 Te 的还原率迅速提高, NaCl 加入溶液中后 Cl^- 与 Te^{4+} 形成配离子 TeCl_6^{2-} , 其电极电位 $\varphi_{\text{TeCl}_6^{2-}/\text{Te}} = 0.55 \text{ V}$ 小于 $\varphi_{\text{Te}^{4+}/\text{Te}} = 0.63 \text{ V}$, 所以 Cl^- 的加入并不是改变了溶液中 Te^{4+} 的电极电势而使还原反应得以进行, 而是 Cl^- 对 Te^{4+} 的还原可能具有催化作用, 但 Cl^- 在反应中的作用机理有待进一步研究。

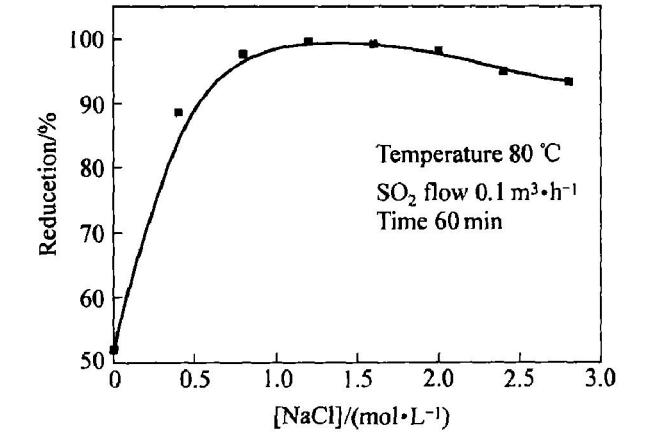


图 2 NaCl 浓度对 Te 还原率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of NaCl on reduction of Te

3.1.2 反应时间对 Te 还原的影响

实验条件: NaCl 浓度 1.2 mol/L, 温度 80 °C, SO_2 流量 $0.1 \text{ m}^3/\text{h}$ 。反应时间对 Te 还原的影响如图 3 所示。图中显示 Te 的还原率随反应时间的增加而不断升高, 40 min 后还原反应基本完成, Te 的还原率达到 99.63%。图中同样反映出溶液中金

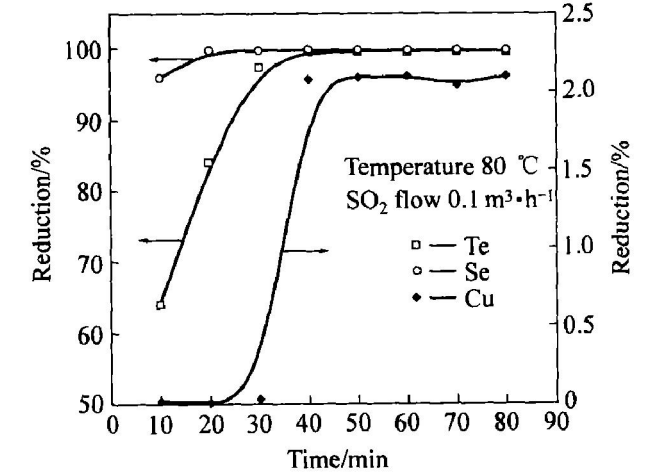


图 3 反应时间对 Te 还原率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on reduction of Te

属被还原的先后顺序是 Se、Te、Cu。Se 的还原很快, 在反应 20 min 时 Se 已基本全部被还原, 而 Cu 的还原反应开始于 Te 的还原将要完全结束时, 这与前面的热力学分析一致。

3.1.3 反应温度对 Te 还原的影响

实验条件: NaCl 浓度 1.2 mol/L, SO₂ 流量 0.1 m³/h。改变反应温度, 考察温度对 Te 还原的影响, 实验结果如图 4 所示。由图可见, 反应温度越高 Te 被还原的速度就越快, 反应基本完成需要的时间就越短。温度为 80 °C 时, 还原反应 40 min 后就已基本完成, Te 还原率达到 99.63%; 温度为 60 °C 时还原反应 80 min 后基本完成; 温度为 40 °C 时还原反应 80 min 后 Te 还原率为 99.20%。因此, 还原反应在 80 °C 以上的温度进行比较好。

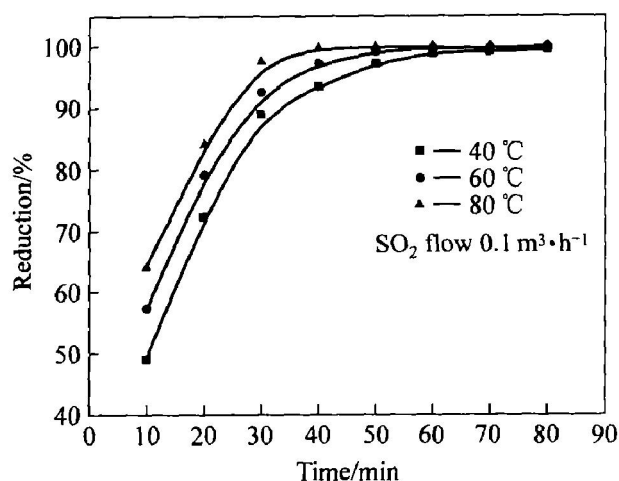


图 4 温度对 Te 还原率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on reduction of Te

3.1.4 SO₂ 流量对 Te 还原的影响

研究了 SO₂ 流量对 Te 还原率的影响, 实验结果如图 5 所示。由图可见, SO₂ 流量越大, 还原反应完成所需要的时间就越短。SO₂ 流量为 0.1 m³/h 时, 还原反应 40 min 后已基本完成; SO₂ 流量为 0.06 m³/h 和 0.02 m³/h 时, 还原反应分别进行 60 min 和 80 min 后才基本完成。SO₂ 流量对 Te 还原的影响只体现在还原速度上, 在保证有足够的通气和通气压力的条件下, 通入小流量的 SO₂ 同样能使 Te 达到较高的还原率。

综合实验得到 SO₂ 还原 Te 较合理的条件是: 温度 80 °C, NaCl 浓度 1.2 mol/L, SO₂ 流量 0.1 m³/h, 反应时间 40 min。采用此条件还原所得粗碲粉及还原后液成分如表 3 所列。

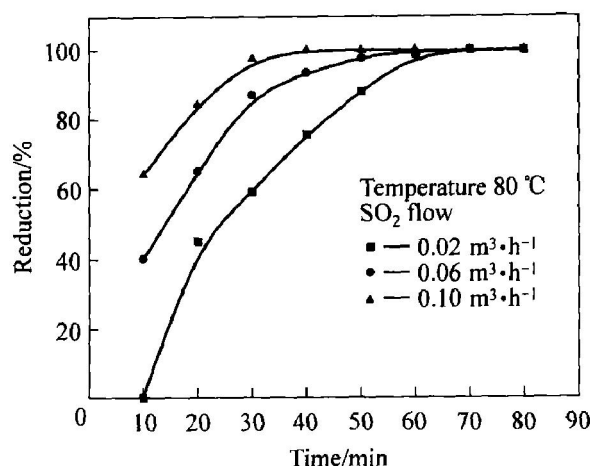


图 5 SO₂ 流量对 Te 还原率的影响

Fig. 5 Effect of flow rate of SO₂ on reduction of Te

表 3 粗碲粉及还原后液成分

Table 3 Compositions of raw powdered tellurium and spent liquor

Element	Mass fraction/%	Concentration in solution/(mol · L ⁻¹)	Concentration in spent liquor/(mol · L ⁻¹)	Extraction of metal/%
Te	84.935	0.116 0	0.000 4	99.63
Se	14.916	0.033 0	0.000 1	99.78
As	0.029	0.079 1	0.079 1	0.38
Sn	0.013	0.016 1	0.016 1	0.12
Cu	0.104	0.019 9	0.019 5	2.10

从表 3 可以看出, Te 和 Se 几乎全部被还原, Cu 少部分被还原。由前述热力学计算结果来看 As 和 Sn 未被还原, 粗碲粉中的 As 和 Sn 只是被表面积极大的粗碲粉吸附而已。

3.2 粗碲粉脱硒除铜

粗碲粉的 XRD 谱如图 6 所示, 由图可见, 在最强 Te 峰旁边有一较弱的 Se 峰, ICP 分析也表明粗碲粉中含有 14.916% 的 Se, 因此我们采用 Na₂SO₃ 进行了除 Se 实验。Na₂SO₃ 除 Se 是基于 Se 与 Na₂SO₃ 反应形成可溶性的 Na₂SeSO₃^[15], 而 Te 不溶于 Na₂SO₃, 从而使 Se 与 Te 分离:



还原所得粗碲粉用水洗涤到洗液 pH 接近于 7, 将洗涤后的粗碲粉按液固比 10:1 加入到浓度为 1 mol/L 的 Na₂SO₃ 溶液中, 控制温度高于 95 °C, 强烈搅拌反应 60 min, 过滤洗涤得脱硒碲粉。脱硒碲粉用水洗涤后按液固比 8:1 加入浓度为

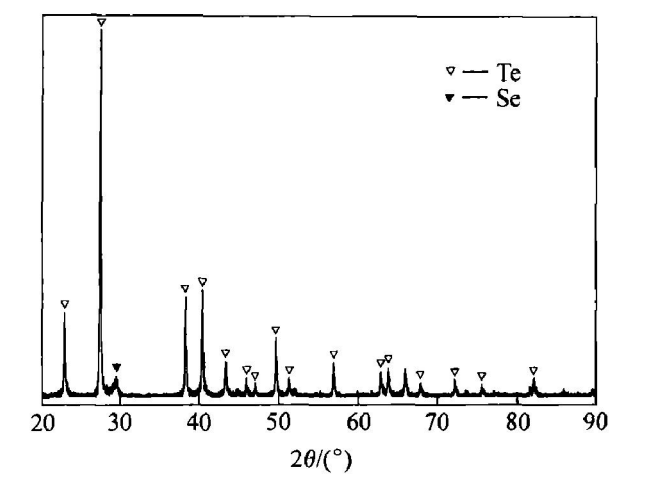


图 6 粗碲粉的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of raw powdered tellurium

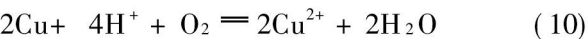
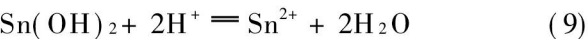
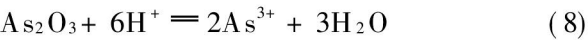
1 mol/L 的 HCl 溶液中, 80 ℃通空气反应 60 min, 过滤得脱铜碲粉。粗碲粉、脱硒除杂碲粉成分如表 4 所列。

表 4 碲粉成分

Table 4 Compositions of powdered tellurium (%)

Element	Raw powdered tellurium/ %	After removal of selenium by NaSO ₃ / %	After removal of impurity with hydrochloric acid/ %
Te	84.935	99.477	99.669
Se	14.916	0.319	0.304
As	0.029	0.030	0.002
Sn	0.013	0.015	0.003
Cu	0.104	0.152	0.019

从表 4 可见 Na₂SO₃ 脱 Se 的效果非常好, 脱 Se 率大于 99%, HCl 脱 Cu 过程也脱出了少量的 Se, 脱 Cu 后碲粉的 XRD 谱如图 7 所示。从图中可见, 在图 6 中最强 Te 峰旁边的 Se 峰已消失。从表中也可看出, HCl 脱 Cu 的同时也脱去了相当部分的 As 和 Sn, HCl 对 As、Sn、Cu 的脱出率分别为 93%、80%、87.5%。As 和 Sn 在粗碲粉中主要以水解形态 As₂O₃ 和 Sn(OH)₂ 存在, Cu 以单质存在。在盐酸溶液中分别发生如下的反应:



从而使杂质形成离子进入溶液, 达到脱出杂质的目的。

图 8 所示分别为不同放大倍数的碲粉 SEM 形貌。由图可见, 还原碲粉为规则的针状晶体, 其轴

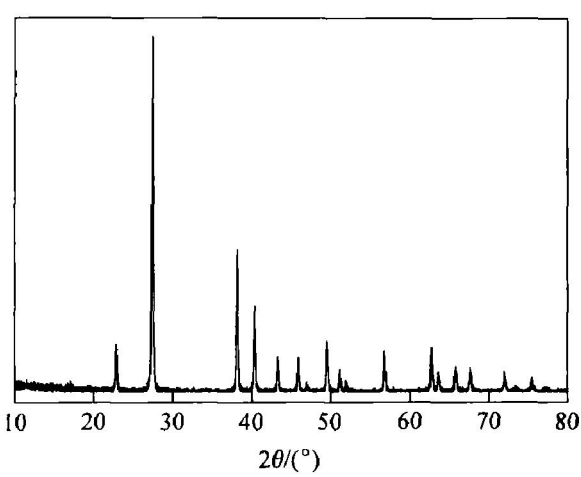


图 7 碲粉的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of powdered tellurium

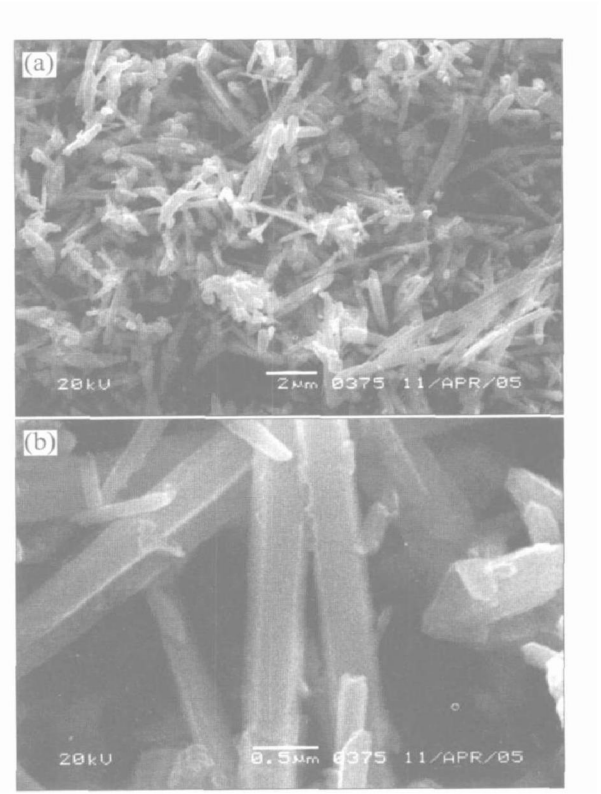


图 8 碲粉的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM photographs of powdered tellurium

径比约为 10:1。XRD 谱表明碲粉为六方针状晶体 (见图 7), 而不是文献[15]中所称的非晶形黑色物质。

4 结论

1) 在确定了 SO₂ 在溶液中的存在形态后, 对 SO₂ 在强酸性溶液中还原 Te 进行了热力学分析。热力学分析结果表明 SO₂ 能将溶液中的 Te、Se 基

本上全部还原, Cu 部分还原, 而 As、Sn 不被还原。

2) 通过实验验证了热力学分析的正确性, 并确定了 SO₂ 还原制取碲粉的合理条件是: 温度 80 °C, NaCl 浓度 1.2 mol/L, SO₂ 流量 0.1 m³/h, 反应时间 40 min。

3) 通过上述工艺制得的碲粉纯度达到 99.669%。

4) 碲粉的 XRD 分析和 SEM 观察结果表明, 还原碲粉为六方针状晶体, 其轴径比为 10:1 左右。

REFERENCES

- [1] 周令治. 稀散金属手册[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993. 372-374.
Zhou Ling-zhi. Handbook of Scattered Metals[M]. Changsha: Press of Central South University of Technology, 1993. 373-374.
- [2] Lijima T, Tanabe T, Funakoshi N. Crystallization characteristics of phase-change optical disks[J]. Jpn J Appl Phys, 1989, 28(11): L1985-L1987.
- [3] Rhee K, Lee C K, Ha Y C, et al. Tellurium recovery from cemented tellurium with minimum waste disposal[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(2): 189-201.
- [4] Handle B, Broderick G, Paschen P. A statistical response surface study of the tellurium electrowinning process[J]. Hydrometallurgy, 1997, 46(1-2): 105-120.
- [5] Chowdhury M R, Sanyal S K. Diluent effect on extraction of tellurium(IV) and selenium(IV) by tri-*n*-butyl phosphate[J]. Hydrometallurgy, 1994, 34(3): 319-330.
- [6] Bandyopadhyay M, Datta S, Sanyal S K. A mass transfer model for the hydrometallurgical extraction of Te(IV) by tri-*n*-butyl phosphate[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(1-3): 175-185.
- [7] 李永红, 刘兴芝, 铁梅. 三辛胺萃取碲的研究[J]. 辽宁大学学报(自然科学版), 1999, 26(4): 377-380.
LI Yong-hong, LIU Xing-zhi, TIE Mei. Studies on the extraction of tellurium with tri-*n*-octyl amine[J]. Journal of Liaoning University (Natural Sciences Edition), 1999, 26(4): 377-380.
- [8] Mandal D K, Bhattacharya B, Das D R. Recovery of tellurium from chloride media using tri-*n*-octylamine[J]. Separation Purification Technology, 2004, 40(2): 177-182.
- [9] Chakraborty R, Datta S. Extraction of Te(IV) by liquid surfactant membrane[J]. Hydrometallurgy, 1996, 43(2): 169-174.
- [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(3): 399-412.
- [11] Hoffmann J E. Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes[J]. The Journal of the Minerals Material Society, 1989, 41(7): 33-38.
- [12] 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, 2002(12): 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 Nonferrous Metals, 2002(12): 55-58.
- [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]. Changshan: Press of Central South University of Technology, 1986.
- [14] Latimer W M. The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solution[M]. Prentice Hall, 1952.
- [15] 上海市科学技术编译馆. 超纯金属与半导体材料(2)[M]. 上海: 上海市科学技术编译馆, 1965.
The Science and Technology Translation Institute of Shanghai. Super-purity Metal and Semiconductor Materials (2)[M]. Shanghai: The Science and Technology Translation Institute of Shanghai, 1965.

(编辑 何学锋)