

# 从碲锌镉中回收碲工艺研究

李秋旭, 程 晨, 席珍强

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用水热氧化-酸浸-还原的方法对碲锌镉中的碲进行回收,通过控制其他条件不变,改变水热温度、硫酸浓度、液固比、亚硫酸钠的加入量来考察碲的回收率。结果表明,回收碲的最佳实验条件为:水热氧化温度为180℃,硫酸浓度为8 mol/L,液固比为12:1,重量比 $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}=10$ 。在该条件下,碲的回收率可高达77.15%。

**关键词:** 碲锌镉; 水热氧化; 酸浸; 还原; 回收

**中图分类号:** TF111

**文献标志码:** A

## 0 引 言

碲是一种稀散元素<sup>[1-2]</sup>,其丰度几乎是所有金属和非金属元素中最小的,但碲的用途却十分广泛。碲被广泛应用于现代工业、国防、科技等领域,尤其在现代高科技领域中起着重要且不可取代的作用。因此从含碲的废料中回收碲具有十分重要的意义。

目前,工业上回收碲<sup>[3-9]</sup>的原料主要有含碲矿、含碲的阳极泥和含碲化物废料等。从含碲化物废料中提取碲越来越受到人们的关注。蒋玉思等<sup>[10]</sup>采用碱熔氧化浸出提取碲化铋中的碲,刘兴芝等<sup>[11]</sup>采用酸浸氧化和碱浸氧化浸出提取碲化铜中的碲,张呈乾等<sup>[12]</sup>研究了电解提取碲化镉中的碲。近年来,碲锌镉<sup>[13-15]</sup>( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ )受到人们的重视,它是一种具有多方面应用潜力的化合物半导体材料,其在薄膜衬底、红外激光窗口材料、核辐射探测器、太阳能电池以及光电调节器等方面均有重要的应用。碲锌镉被广泛应用的同时会产生大量含碲锌镉废料,这些废料不仅污染环境,而且浪费碲资源。但到目前国内外对碲锌镉中回收碲相关报道和研究还很少。

本实验制定了从碲锌镉中回收碲的工艺流程:水热氧化—酸浸—还原,并研究水热温度、硫酸浓度、液固比和亚硫酸钠<sup>[5-6]</sup>加入量对碲锌镉中碲回收率的影响。

## 1 实 验

实验采用的原料为碲锌镉( $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ )的切削废料。实验前对碲锌镉原料进行筛选,选取粒径为0.05~0.125 mm的碲锌镉,在60℃下进行烘干24 h。用30%  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{SO}_4$  为氧化剂,水热氧化12 h。水热氧化后,采用硫酸浸出,酸浸温度为95℃,酸浸时间为4 h,再用亚硫酸钠和氯化钠还原滤液中的碲,还原时重量比 $\text{NaCl}/\text{Te}=6$ ,还原温度为80℃,反应时间为1 h。本实验选取水热温度、酸浸时硫酸浓度、液固比、亚硫酸钠加入量四个因素进行实验,考察这些因素对碲锌镉中碲回收率的影响。本实验的工艺流程如图1所示。

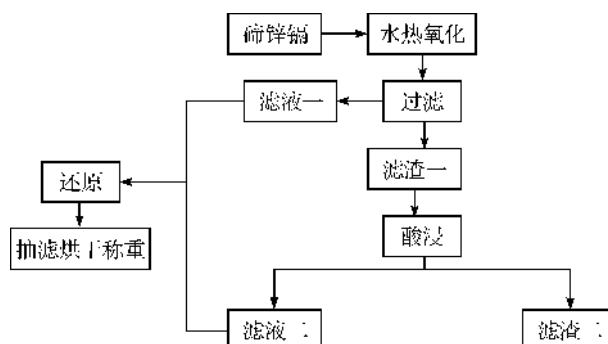


图1 碲锌镉中回收碲的工艺流程

收稿日期: 2014-06-27

作者简介: 李秋旭(1989—)女,湖南株洲人,硕士研究生,主要从事半导体材料与器件方面的研究。

通信作者: 席珍强, E-mail: zjuxzq@163.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 水热温度对碲的回收率的影响

碲锌镉原料的水热氧化是整个实验中非常关键的因素,氧化的好坏决定了碲的回收率的高低。在实验中酸浸硫酸浓度为 8 mol/L,液固比为 10:1,还原时重量比  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}=10$ ,其他条件不变,考察水热温度对回收率影响,结果如图 2。

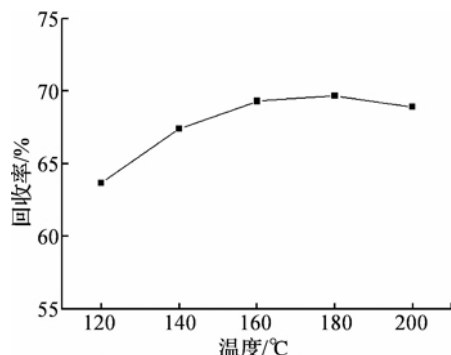
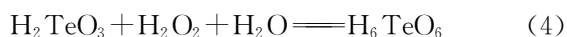
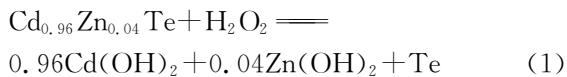


图2 水热温度与碲回收率关系曲线

碲锌镉原料不进行水热氧化,其他条件同上,得到碲的回收率为 42.32%。再结合图 2 可知,碲锌镉进行水热氧化比不进行水热氧化的碲的回收率高很多,显然水热氧化有利于碲锌镉中碲的回收。

图 2 表明碲的回收率随温度的升高而增加,但增加的幅度不大,温度从 160℃ 升高到 200℃,碲的回收率几乎没有变化,但是在温度 180℃ 时实验数据的稳定性高于温度 160℃ 的时候,故选择水热温度为 180℃。此时,碲的回收率为 69.66%。

碲的回收率随着水热温度的增加而增大。这是因为温度升高能加快碲锌镉氧化的反应速率,促进碲锌镉的氧化。当温度大于 180℃,碲的回收率趋于平缓。这是因为当温度大于 180℃ 时,碲锌镉已充分氧化,水热温度对碲回收率的影响不大。其主要反应<sup>[16]</sup>如下:



### 2.2 酸浸硫酸浓度对碲回收率的影响

水热氧化后滤渣中主要为正四价和正六价的碲。又因为正六价碲的碲酸钠难溶于强碱溶液中,碲残留在渣中,所以水热氧化后选择酸浸出。 $\text{HNO}_3$  具有强氧化性会使回收碲比较困难, $\text{HCl}$  与  $\text{Te}^{6+}$  反应会有氯气生成,故最终选择  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸出。

控制水热温度 180℃,改变酸浸时硫酸浓度,其他条件同上,考察硫酸浓度对碲的回收率影响,结果如图 3。

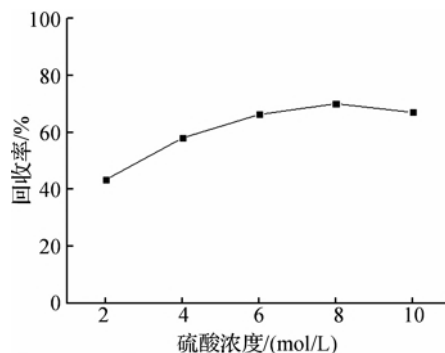


图3 硫酸浓度与碲回收率的关系曲线

从图 3 中可以看出碲的回收率随着硫酸浓度的增加而提高,硫酸浓度为 2~6 mol/L 之间,碲的回收率随着硫酸浓度的增加其增加的幅度较大;硫酸浓度大于 6 mol/L,碲的回收率增加得趋于平缓;硫酸浓度等于 8 mol/L,碲的回收率为 70.04%;硫酸浓度大于 8 mol/L,碲的回收率略有下降。因此,酸浸时硫酸浓度选择 8 mol/L。

碲的回收率随着硫酸浓度的提高而增加。这是因为随着硫酸浓度的增加,有更多的二氧化碲与硫酸反应而进入溶液。当硫酸浓度大于 8 mol/L,能够溶于硫酸溶液的  $\text{TeO}_2$  已基本反应完毕。硫酸浓度大于 8 mol/L,碲的回收率略有下降,这是因为硫酸浓度过高时溶液粘度增加,不利于后续试验的进行,从而导致碲的回收率的降低。其主要反应<sup>[17]</sup>如下:



### 2.3 酸浸时液固比对碲回收率的影响

实验中水热温度为 180℃,酸浸硫酸浓度为 8 mol/L,还原时重量比  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}=10$ ,其他条件不变,通过改变固液比,考察碲锌镉中碲回收率的变化,结果如图 4。

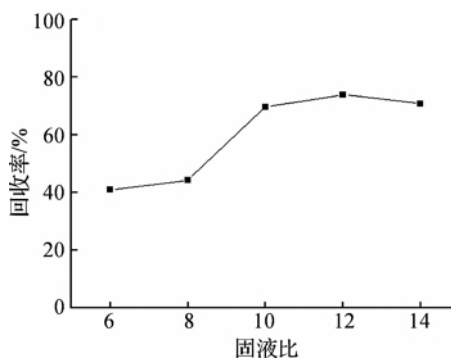


图4 液固比与碲回收率的关系曲线

从图4可以看出液固比对碲的回收率的影响较大,随液固比增加,碲的回收率提高。液固比为12:1反应基本达到平衡,这时碲的回收率为73.78%,液固比增加到14:1时,碲的回收率趋于平缓,因此选择液固比12:1。

随着液固比的增大,碲的浸出率提高,从而使碲的回收率提高。这是由于液固比增大,液固接触机会增多,反应速率提高。

#### 2.4 还原时亚硫酸钠加入量对碲回收率的影响

在酸性溶液中  $\text{SO}_2$  或  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  可以很容易将溶液中的碲还原成单质碲。由于  $\text{SO}_2$  不便于运送,并且对环境有一定的污染,故采用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  作为还原剂。控制水热温度  $180^\circ\text{C}$ , 酸浸液固比 12:1, 改变  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的加入量,考察  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的加入量对碲锌镉中碲的回收率的影响,结果如图5。

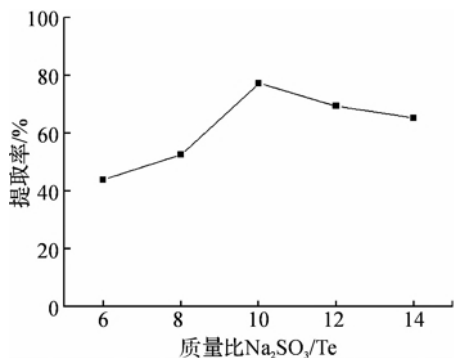


图5 亚硫酸钠加入量与碲回收率的关系曲线

从图5可以看出随  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  加入量的增加,碲锌镉中碲的回收率先增加后减少,当  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}=10$  时,碲的回收率最高,达到 77.15%,且纯度为 99.62%。当  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}>10$  时,碲回收率有所下降。故还原时选择  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}=10$ 。

当  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}>10$  时,碲回收率有所下降。这是因为  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的加入量过量,与酸反应会产生大量的  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  在溶液中的溶解度随着温度的升高而降低,大部分未参与反应的  $\text{SO}_2$  就从溶液逸出,冲破实验装置,从而降低碲的回收率。  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  加入重量是 Te 的重量的 10 倍时,碲的最高回收率为 77.15%。理论上还原 1 mol (127.6 g) 四价碲只需要 2 mol (252 g)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 还原 1 mol 六价碲只需要 1 mol (126 g)  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 而实际  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  加入量远大于理论值。这主要由两方面原因造成,一方面是反应是在较高温度下进行,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与溶液中硫酸反应生成  $\text{SO}_2$ ; 另一方面溶液中少量的杂质被还原,消耗部分  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 。

### 3 总 结

a) 实验表明用水热氧化—酸浸—还原的工艺流程来回收碲锌镉中碲是可行的。

b) 当控制其他条件不变,只改变水热温度、硫酸浓度、液固比以及亚硫酸钠的加入量,碲锌镉中回收碲的最佳实验条件为:水热温度  $180^\circ\text{C}$ , 硫酸浓度 8 mol/L, 液固比 12:1, 还原时重量比  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}=10$ , 此时,碲锌镉中碲的回收率为 77.15%。

#### 参考文献:

- [1] 沈华生. 稀散金属冶金学[M]. 上海: 上海人民出版社, 1976.
- [2] 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.
- [3] Sun Z M, Zheng Y J. Preparation of high pure tellurium from raw tellurium containing Cu and Se by chemical method[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 21(3): 665-672.
- [4] Mansour B. Electrical and thermoelectric properties of copper tellurides[J]. Phy Stat Sol, 1986, 95(2): 703-707.
- [5] 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.
- [6] 马玉天. 高纯铅碲渣中碲的提取工艺及光谱选择性碲膜制备的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- [7] 符世继, 李宗兴, 王少龙, 等. 从碱渣中提取碲的工艺研究[J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 124-129.
- [8] 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.
- [9] 张博亚, 王吉坤, 彭金辉. 铜阳极泥中碲的回收[J]. 有色金属再生与应用, 2005(5): 1-3.
- [10] 蒋玉思, 高 远, 张建华. 一种碲化铋基半导体制冷材料中回收碲的方法: 中国, 200610132393. 7[P]. 2007-07-11.
- [11] 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(21): 55-58.
- [12] 张呈乾, 黄群健, 张俊刚, 等. 从含碲化镉组件中回收碲的方法: 中国, 201010162679. 7[P]. 2013-03-06.
- [13] 巩 锋, 周立庆, 刘兴新, 等. 优质碲锌镉单晶的生长及性能测试[J]. 激光与红外, 2004, 34(5): 362-363.
- [14] 方维政. 碲锌镉单晶生长技术[J]. 红外, 2003(2): 23-32.
- [15] Gandhi T, Raja K S, Misra M. Templated growth of cadmium zinc telluride (CZT) nanowires using pulsed-potentials in hot non-aqueous solution[J]. Electrochimica

- Acta, 2006, 51(26): 5932-5942.
- [16] 刘登峰, 李园园, 汪晓芹, 等. CdZnTe 晶片 4 种化学钝化工艺效果的比较[J]. 材料保护, 2010, 43(5): 40-42.
- [17] Zheng Y J, Sun Z M. A novel technology for tellurium recovery from copper sulphate[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2010, 41(6): 2109-2114.

## A Study on Recovering Tellurium Technology from CdZnTe

LI Qiu-xu, CHENG Chen, XI Zhen-qiang

(Material Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this paper, tellurium was recycled from tellurium cadmium zinc by the method of hydrothermal oxidation, acid leaching and reduction. With other conditions unchanged, tellurium recovery rate was explored through changing hydrothermal temperature,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration, liquid-solid ratio and dosage of sodium sulfite. The results show that the optimum experimental conditions for tellurium recovery are as follows: temperature  $180^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration 8 mol/L, liquid-solid ratio 12 : 1, mass ratio  $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Te}$  10. Under such conditions, the recovery rate of tellurium can be up to 77.15%.

**Key words:** CdZnTe; hydrothermal oxidation; acid leaching; reduction; recovering

(责任编辑: 许惠儿)