**行业标准《粗二氧化碲》**

**编制说明**

**（讨论稿）**

**紫金矿业集团股份有限公司**

**2020.07**

1. **任务来源**

根据《工业和信息化部2019年第一批行业标准制修订和外文版项目计划计划》工信厅科〔2019〕126号，《粗二氧化碲》标准正式立项(计划编号：2019-0462T-YS)，以及全国有色金属标准化技术委员会的标准制订工作安排，由紫金矿业集团和紫金铜业有限公司负责《粗二氧化碲》行业标准制订工作。本标准由全国有色金属标准化技术委员会技术归口，完成时间为2021年。

本标准参加起草单位：成都中建材有限公司、广东先导稀材股份有限公司、白银有色集团股份有限公司、湖南省金润碲业有限公司、贵溪三元金属有限公司、北矿检测技术有限公司、龙岩学院。

**2、立项依据**

碲是一种重要的稀有分散金属，在地壳中含量很低，碲很少有独立矿床，多伴生在铜、铅、铋等矿中或以杂质形式存在于其他矿中。因此工业上提取碲的主要原料是铜、铅电解阳极泥，其次为冶炼厂的烟尘和硫酸厂的泥浆等。

世界上获得的绝大多数碲，都是从冶炼过程中的阳极泥或酸泥等提取而来的，其中绝大多数为铜阳极泥。21世纪以来，卡尔多炉熔炼工艺由于原料适应性强、生产效率高等特点普遍应用于铜阳极泥处理领域。当前卡尔多炉熔炼工艺多配置文丘里洗涤系统进行烟气净化及硒回收。粗二氧化碲是文丘里泥经过碱浸及硫化除杂后得到的一种产品。该产品可作为碲精炼或碲化工产品的重要原料。

从铅阳极泥生产金银过程中回收碲，产品可以是氧化碲和精碲两种形式，而用于氧化碲生产精碲更有利润空间，可提高产品的附加值。铅阳极泥提取金银过程中产生的曹达渣和铋生产精炼过程中产出的碲渣，经过碱性浸出、溶液净化，中和沉淀产出粗二氧化碲。

粗二氧化碲是有色金属冶炼过程中的副产品，主成分为二氧化碲，含量在50%-99.5%之间，含有金、银、铜、铅、砷、锑、铋、硒等杂质元素。粗二氧化碲无论是主元素含量范围还是杂质元素的种类及含量范围，都与二氧化碲和粗碲有很大区别。目前缺少粗二氧化碲的产品标准，造成没有统一的标准可依。

从二次资源中综合回收有价金属，实现资源综合回收以及危险废物无害化处理，是有色金属冶炼工业发展的方向。在铜、铅、铋等有色金属冶炼的过程中，分离提取主成分金属后，会得到一种以铜为主体的多金属复杂物料阳极泥。其中除含有铜、铅、铋等有价金属外，还含有稀散金属碲，是作为提取稀散金属碲的重要原料。根据市场的即时价格计算各种有价成分的潜在价值，碲元素居第1 位。碲广泛应用于冶金太阳能电子电器、石油化工、军事航天等领域，主要伴生于铜、铅等重金属矿物中。工业上常以铜、铅阳极泥作为提碲的主要原料。

**3、主要工作过程**

接到标准制订任务后，2019年11月紫金矿业集团股份有限公司成立了标准起草小组，制订了标准项目推进计划。主要进行了如下工作：

2020年02月完成了《粗二氧化碲》标准初稿，公司组织了内部讨论会。

2020年03月初步落实项目参与单位。

2020年5月通过有色金属标准化化网站发出调查表，对同行业进行项目调研工作。

2020年7月汇总调查表相关资料，编写编制说明。

**4、标准编制的主要原则和主要内容**

本标准在编制时，对国粗二氧化碲产品组成及含量进行调研。综合各方面调研资料，确定以下主要原则：

适用性：以满足行业实际生产和市场需要为原则，提高标准的适用性。

规范性：本标准格式按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则 第一部分：标准的结构与编写规则》以及GB/T2001.1-2001《标准编写规则 第4部分:化学分析方法》的规定格式进行编写。

**5、标准主要内容**

5.1生产粗二氧化碲的工艺流程

5.1.1铜阳极泥中产生的文丘里泥生产粗二氧化碲工艺流程。

文丘里泥提粗二氧化碲工序主要分为碱浸作业、碱浸除铅、加酸中和沉碲。

碱浸：因文丘里泥中所含可溶性碲主要以亚碲酸钠及二氧化碲形态存在，加入液碱反应生成亚碲酸盐。碱浸过程中部分铅、硒、砷也被浸出。

碱浸除铅：文丘里泥碱浸液中加入硫化钠溶液，和溶液中的铅反应，生成硫化铅沉淀。

加酸中和：碱浸除铅的液体，在加热、搅拌的情况下加入硫酸进行中和反应生成二氧化碲。



5.1.2碲化铜渣生产粗二氧化碲工艺流程

****

碲化铜渣碱浸、酸碱中和生产二氧化碲发生如下反应：

（1）碲化铜渣碱浸反应

2Cu2Te+4NaOH+3O2=2Na2TeO3+2Cu2O+2H2O

当进一步氧化，亚碲酸钠生产难溶的碲酸钠，氧化亚铜氧化为氧化铜。

2Na2TeO3+O2=2Na2TeO4↓ 2Cu2O+O2=4CuO

为了尽量避免亚碲酸钠氧化为难溶的碲酸钠，要注意氧和反应时间的控制。

（2）碱浸液酸碱中和反应

Na2TeO3+H2SO4 =TeO2↓+Na2SO4+H2O

5.2范围

本标准规定了粗二氧化碲的要求、试验方法、检验规则、包装、贮存、质量证明书及合同（或订货单）等内容。

本标准适用于从冶炼电解阳极泥、冶炼渣料、含碲边角料等含碲物料富集中提取的粗二氧化碲。本产品主要用于碲精炼及碲化工生产的原料。

5.3化学成分的确定

根据行业数据范围以及紫金铜业数据做直方图确定标准中的化学成分。

1）二氧化碲的成份是粗二氧化碲有效成份的指标，品级不同，质量不同。

2）杂质铜、硒、锑、铋的成份辅助区别产品的品级，数值受生产控制影响。

3）元素砷、铅作为有害元素，以杂质形式列入海绵铜。

7）有价金属Au、Ag，故应报分析结果。

根据调查表的内容进行汇总统计分析

表1各厂家或使用商化学成分情况

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| TeO2（%） | 2017 | 39-96 | 93-97 | 　 | 　 |  |
| 2018 | 35-97 | 89-95 | 61-91（49-73（Te）） | 　 |  |
| 2019 | 30-90 | 70-80 | 70-90（56-72（Te）） | 81-94（65-75（Te）） | 60-70 |
| Cu（%） | 2017 | 0.01-0.28 | 0.05-0.10 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-1.78 | 0.05-0.10 | 0.06-0.22 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.01-0.6 | 0.10-1.00 | 0.07-0.4 | 0.1-0.2 | 0.05-0.1 |
| Pb（%） | 2017 | 0.1-47 | 0.05-0.30 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-43 | 0.05-0.30 | 0.3-0.9 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.03-52 | 0.05-2.00 | 0.1-0.5 | 0.1-0.3 | 0.02-0.04 |
| Sb（%） | 2017 | 0.01-5.0 | 0.05-0.10 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-4.0 | 0.05-0.50 | 0.05-0.15 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.01-0.7 | 0.05-2.00 | 0.08-0.17 | 0.1-0.5 | 1-1.2 |
| Bi（%） | 2017 | 0.01-1.0 | 0.05-0.10 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-1.8 | 0.05-0.50 | 0.05-0.3 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.01-0.3 | 0.05-2.00 | 0.06-0.07 | 0.1-0.8 | 0.03-0.05 |
| Na（%） | 2017 | 　 | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 　 | 　 | 0.09-0.42 | 　 | 　 |
| 2019 | 　 | 　 | 0.1-0.56 | 2.0-5.0 | 　 |
| As（%） | 2017 | 0.04-1.58 | 0.05-0.50 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.09-3.47 | 0.05-0.50 | 0.65-1.51 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.1-0.6 | 0.05-0.50 | 0.98-1.76 | 　 | 0.9-1.1 |
| Se（%） | 2017 | 0.1-7.8 | 0.05-0.30 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.11-7.35 | 0.05-0.30 | 0.35-1.10 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.7-12 | 0.05-1.00 | 0.62-0.72 | 0.5-1.0 | 0.3-0.9 |
| Au（g/t） | 2017 | 0.6-350 | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.3-358 | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.5-1500 | 　 | 　 | 　 | 　 |
| Ag（g/t） | 2017 | 3-7200 | 5-100 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 20-7800 | 5-100 | 　 | 　 | 　 |
| 2019 | 40-1800 | 5-2000 | 　 | 　 | 　 |

5.3.1粗二氧化碲品级

表2 粗二氧化碲成分汇总

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| TeO2（%） | 2017 | 39-96 | 93-97 | 　 | 　 |  |
| 2018 | 35-97 | 89-95 | 61-91（49-73（Te）） | 　 |  |
| 2019 | 30-90 | 70-80 | 70-90（56-72（Te）） | 81-94（65-75（Te）） | 60-70 |

表3：紫金铜业近三年生产二氧化碲统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <40 | 13 | 6.44  |
| 40-50 | 16  | 7.92  |
| 50-60 | 14  | 6.93  |
| 60-70 | 17  | 8.42  |
| 70-80 | 36  | 17.82  |
| 80-90 | 60  | 29.70  |
| >90 | 46  | 22.77  |

紫金铜业近三年的二氧化碲含量低于50%占14.36，50%-70%的占15.35%，大于80%的占52.47%。根据调研的数据除紫金铜业外，二氧化碲的品位在60%-97%之间，确定二氧化碲含量为4个品级，一级粗二氧化碲90%、二级粗二氧化碲80%、三级粗二氧化碲70%、四级粗二氧化碲50%、。

5.3.2粗二氧化碲中铜的确定。

表4 粗二氧化碲中铜

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| Cu（%） | 2017 | 0.01-0.28 | 0.05-0.10 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-1.78 | 0.05-0.10 | 0.06-0.22 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.01-0.6 | 0.10-1.00 | 0.07-0.4 | 0.1-0.2 | 0.05-0.1 |

表5：紫金铜业近三年生产二氧化碲中铜量统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <0.05 | 106 | 52.48  |
| 0.05-0.1 | 45  | 22.28  |
| 0.1-0.2 | 29  | 14.36  |
| 0.2-0.5 | 13  | 6.44  |
| 0.5-1.0 | 6  | 2.97  |
| 1.0-2.0 | 3  | 1.49  |

近三年紫金铜业生产的二氧化碲中铜量低于0.2%。调研分析粗二氧化碲中铜主要在0.01%-1%之间，建议随等级分别为：0.05、0.10、0.50、1.00.

5.3.3粗二氧化碲中铅的确定。

表6 粗二氧化碲中铅

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| Pb（%） | 2017 | 0.1-47 | 0.05-0.30 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-43 | 0.05-0.30 | 0.3-0.9 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.03-52 | 0.05-2.00 | 0.1-0.5 | 0.1-0.3 | 0.02-0.04 |

表7：紫金铜业近三年生产二氧化碲中铅量统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <0.10 | 25 | 12.38  |
| 0.10-0.50 | 22  | 10.89  |
| 0.50-1.0 | 14  | 6.93  |
| 1.0-2.0 | 23  | 11.39  |
| 2.0-5.0 | 25  | 12.38  |
| 5.0-10.0 | 18  | 8.91  |
| 10.0-30.0 | 47  | 23.27  |
| 30.0-50.0 | 27  | 13.37  |

除紫金铜业外其他企业粗二氧化碲中铅主要在0.05%-1%之间，可能原料不一样导致杂质含量的差异，或者是工艺过程中处理的差异。建议随等级分别为： 1.00、5.00、20.00.30.00

5.3.4粗二氧化碲中锑的确定。

表8 粗二氧化碲中锑

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| Sb（%） | 2017 | 0.01-5.0 | 0.05-0.10 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-4.0 | 0.05-0.50 | 0.05-0.15 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.01-0.7 | 0.05-2.00 | 0.08-0.17 | 0.1-0.5 | 1-1.2 |

表9：紫金铜业近三年生产二氧化碲中锑量统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <0.01 | 42 | 20.79  |
| 0.01-0.1 | 16  | 7.92  |
| 0.1-0.2 | 30  | 14.85  |
| 0.2-0.3 | 30  | 14.85  |
| 0.3-0.5 | 33  | 16.34  |
| 0.5-1.0 | 28  | 13.86  |
| 1.0-5.0 | 23  | 11.39  |

除紫金铜业外其他企业粗二氧化碲中锑主要在0.05%-2.00%之间，紫金铜业金三年生产二氧化碲中锑的含量主要在0.01%-5.00%之间，建议随等级分别为：0.10、0.30、1.00、5.00.

5.3.5粗二氧化碲中铋的确定。

表10粗二氧化碲中铋

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| Bi（%） | 2017 | 0.01-1.0 | 0.05-0.10 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.01-1.8 | 0.05-0.50 | 0.05-0.3 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.01-0.3 | 0.05-2.00 | 0.06-0.07 | 0.1-0.8 | 0.03-0.05 |

表11：紫金铜业近三年生产二氧化碲中铋量统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <0.01 | 34 | 16.83  |
| 0.01-0.05 | 68  | 33.66  |
| 0.05-0.10 | 42  | 20.79  |
| 0.1-0.3 | 45  | 22.28  |
| 0.3-0.5 | 6  | 2.97  |
| 0.5-2.0 | 7  | 3.47  |

根据紫金铜业及其他企业的数据，二氧化碲中铋主要在0.05%-2.00%之间，建议随等级分别为：0.05、0.30、0.50、2.00.

5.3.6粗二氧化碲中钠的确定。

表12粗二氧化碲中钠

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| Na（%） | 2017 | 　 | 　 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 　 | 　 | 0.09-0.42 | 　 | 　 |
| 2019 | 　 | 　 | 0.1-0.56 | 2.0-5.0 | 　 |

数据量较少，待确定是否考虑。

5.3.7粗二氧化碲中砷的确定。

表13粗二氧化碲中砷

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| As（%） | 2017 | 0.04-1.58 | 0.05-0.50 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.09-3.47 | 0.05-0.50 | 0.65-1.51 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.1-0.6 | 0.05-0.50 | 0.98-1.76 | 　 | 0.9-1.1 |

表14：紫金铜业近三年生产二氧化碲中砷量统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <0.10 | 13 | 6.44  |
| 0.10-0.20 | 66  | 32.67  |
| 0.20-0.30 | 36  | 17.82  |
| 0.30-0.50 | 43  | 21.29  |
| 0.5-1.0 | 32  | 15.84  |
| 1.0-4.0 | 12  | 5.94  |

从数据看粗二氧化碲中砷主要在0.1%-1. %之间，建议随等级分别为：0.20、0.50、1.00、4.00.

5.3.8粗二氧化碲中硒的确定。

表15粗二氧化碲中硒

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 紫金铜业有限公司 | 湖南金润碲业 | 成都中建材 | 白银有色-铜业公司 | 金堂阔山 |
| Se（%） | 2017 | 0.1-7.8 | 0.05-0.30 | 　 | 　 | 　 |
| 2018 | 0.11-7.35 | 0.05-0.30 | 0.35-1.10 | 　 | 　 |
| 2019 | 0.7-12 | 0.05-1.00 | 0.62-0.72 | 0.5-1.0 | 0.3-0.9 |

表16：紫金铜业近三年生产二氧化碲中硒量统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <0.50 | 11 | 5.45  |
| 0.50-1.00 | 32  | 15.84  |
| 1.00-2.00 | 58  | 28.71  |
| 2.00-3.00 | 36  | 17.82  |
| 3.00-5.00 | 42  | 20.79  |
| 5.00-10.00 | 23  | 11.39  |

粗二氧化碲中硒主要在0.05%-10%之间，建议随等级分别为：1.00、2.00、5.00、10.00.

5.3.9粗二氧化碲中金银的确定。

金银作为计价元素记性测定。

5.3.10粗二氧化碲水分的确定

表17 紫金铜业近三年生产二氧化碲中水分统计表及直方图

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 等级% | 数量(批次) | 占比（%） |
| <10.0 | 19 | 9.50  |
| 10.0-20.0 | 61  | 30.50  |
| 20.0-30.0 | 65  | 32.50  |
| 30.0-40.0 | 31  | 15.50  |
| 40.0-50.0 | 14  | 7.00  |
| >50.00 | 10  | 5.00  |

紫金铜业二氧化碲含水主要分布在10%-30%之间，水分高低虽然不是影响二氧化碲的优劣指标，含水过高时也影响正常运输，建议二氧化碲中水分（质量分数）应不大于30%。

**5.4试验方法**

表9分析方法汇总

|  |  |
| --- | --- |
| 企业名称 | 试验方法 |
| 紫金铜业 | 杂质：GB∕T 23607-2009；水分：GB/T14263-2010 |
| 湖南金润碲业 | 碲铅YS/T 227，铜硒YS/T745 |
| 成都中建材 | 碲YS/T 227；杂质YS/T 926-2013；水分：重量法 |
| 白银有色-铜业公司 | 碲重铬酸钾容量法；杂质：电感耦合等离子体原子发射光谱；水分：重量法 |
| 金堂阔山 | 光谱法；水分：重量法 |

二氧化碲杂质元素分析方法已在报批阶段，杂质元素的测定采用二氧化碲分析方法。

5.5外观质量

粗二氧化碲为白色或灰白色粉末，不应有可见夹杂物。

5.6检验规则

5.6.1 检查和验收

粗二氧化碲由供方质量检验部门按本标准的规定进行检验，供方应保证产品质量符合本标准及合同（或订货单）的规定，并填写质量证明书。

需方可对收到的产品按本标准的规定进行检验，如检验结果与本标准（或定货合同）的具体规定不符时，应在30d内向供方提出，由供需双方协商解决。供需仲裁，以仲裁结果为判定依据。

5.6.2 组批

粗二氧化碲应成批提交检验，每批应由同一品级的产品组成，一般情况下批重不大于5t；或由供需双方协商确定批重

5.6.3 取样和制样

粗二氧化碲取样按照双方约定的取样方法或参照GB/T 6679的规定进行取样，每个包装单元必须取样；将取出的样品全部或缩分部分置于烘箱安装双方约定或参照YS/T87中8.1～8.4规定进行水分测定，完成水分测定后磨碎烘干后的样品并且过0.15mm筛网，分取或缩分出4份分析试样，每份分析试样不少于150g。

5.7包装、运输、贮存和质量证明书

5.7.1 包装

 粗二氧化碲为袋装方式，采用同一规格带塑料内衬的包装袋；或者由供需双方协商其他包装方式。

5.7.2 运输

粗二氧化碲在运输过程中不得与带腐蚀性物质混装，应防止渗、防晒、防雨淋。在运输过程中，避免碰撞导致包装破损。

5.7.3 贮存

产品的贮存场地应为防腐蚀、防渗漏硬质地坪，不应与其它化学物质混贮。

5.7.4质量证明书：

a) 供方名称；

b) 产品名称；

c) 分析检验结果及检验部门印记；

d) 重量；

e) 出厂日期；

f) 本标准编号；

**6、 采用国际标准和国外先进标准的情况**

经查新，目前国内已制订有《粗碲》和《二氧化碲》产品标准，与该两类产品标准比较，粗二氧化碲产品在原料来源、主元素和共存杂质元素的组成成分及含量上有较大区别，属不同类别的产品。《粗碲》适用于冶炼电解阳极泥、冶炼渣料、含碲边角料等含碲物料富集中提取的粗碲，粗碲产品组成分为单质元素碲及铜、砷、镉、金、银等杂质，其中主要元素碲含量10%-90%，杂质元素铜含量高达50%。《二氧化碲》适用于以碲为原料经湿法或火法生产的二氧化碲，产品为纯二氧化碲，其含量为99.5%-99.99%。本次拟制订的《粗二氧化碲》产品标准组成分为二氧化碲，含量60%-99.5%之间，共存元素主要为铅、硒、铋、锑、铜、砷、金、银等杂质，其中铅含量高达40%，硒含量高达10%。粗二氧化碲的存在状态、主元素和共存杂质元素的组成及含量不同，拟制订的分析方法也不一样。经查，国外也没有相关的产品标准。

行业标准《粗二氧化碲》起草小组

2020.7