

ДИСТИЛЛЯЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЕЛЛУРА ИЗ ТЕЛЛУРИДА МЕДИ В ОКСИДНЫХ ФОРМАХ

© 2022 г. А.В. Ниценко¹, В.Н. Володин^{1,2}, К.А. Линник¹, Ф.Х. Тулеутай¹, Н.М. Бурабаева¹

¹ Казахский национальный исследовательский технический университет (КазННТУ) им. К.И. Сатпаева, АО «Институт металлургии и обогащения» (ИМиО), г. Алматы, Казахстан

² Институт ядерной физики, г. Алматы, Казахстан

Статья поступила в редакцию 23.11.2021 г., доработана 26.01.2022 г., подписана в печать 03.02.2022 г.

Аннотация: Приведены результаты исследований, направленных на извлечение теллура в форме оксидов пирометаллургическим способом из его соединений с медью. В качестве объекта изучения использован технический теллурид меди ТОО «Корпорация Казахстан» (Казахстан), содержащий кристаллические фазы, мас. %: Cu_7Te_4 – 36,5, Cu_5Te_3 – 28,5, Cu_2Te – 12,9, $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 16,2 и $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ – 6,0. В результате проведенных физико-химических исследований и технологических экспериментов показана принципиальная возможность переработки технического теллурида меди окислительно-дистилляционным обжигом с извлечением теллура в отдельный продукт. В качестве окислителя использован кислород воздуха. Установлено, что понижение давления в интервале 80–0,67 кПа при одинаковой температуре влечет за собой повышение степени извлечения теллура. Однако приемлемое с технологической точки зрения значение этого показателя (93,0–98,0 %) при всех давлениях (в течение 1 ч) достигается при температуре 1100 °С. Увеличение экспозиции до 3 ч дает незначительный положительный эффект. Дифрактометрическими исследованиями огарков от технологических экспериментов было отмечено снижение содержания оксидов меди в интервале давлений 80–40 кПа и рост содержания фазы Cu_3TeO_6 . При последующем увеличении разрежения от 40 до 0,67 кПа происходит заметное снижение количества куприта и, как следствие, резкий рост количества оксида одновалентной меди. Для теллурида меди отмечено замедление прироста его объема при давлениях 40–20 кПа и резкое падение его содержания при давлениях ниже 13,3 кПа. Полученный конденсат представляет собой сыпучую смесь кристаллических фаз диоксида теллура (67,7 %) и оксисульфата теллура (32,3 %) и является промпродуктом для дальнейшего получения элементного теллура.

Ключевые слова: теллур, медь, дистилляция, обжиг, оксиды.

Ниценко А.В. – канд. техн. наук, зав. лабораторией вакуумных процессов, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО (050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко, 29/133). E-mail: alina.nitsenko@gmail.com.

Володин В.Н. – докт. техн. наук, докт. физ.-мат. наук, проф., гл. науч. сотрудник лаборатории вакуумных процессов, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО; гл. науч. сотрудник лаборатории ионно-плазменных технологий, Институт ядерной физики (050032, Казахстан, г. Алматы, ул. Ибрагимов, 1). E-mail: volodin_v@mail.ru.

Линник К.А. – магистр техн. наук, мл. науч. сотрудник лаборатории вакуумных процессов, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО. E-mail: xeniya_linnik@mail.ru.

Тулеутай Ф.Х. – магистр техн. наук, инженер лаборатории вакуумных процессов, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО. E-mail: farkhat_kaldybek@mail.ru.

Бурабаева Н.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории вакуумных процессов, КазННТУ им. К.И. Сатпаева, ИМиО. E-mail: nuri_eng@mail.ru.

Для цитирования: Ниценко А.В., Володин В.Н., Линник К.А., Тулеутай Ф.Х., Бурабаева Н.М. дистилляционное извлечение теллура из теллурида меди в оксидных формах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. № 4. С. 45–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-45-54.

Distillation recovery of tellurium from copper telluride in oxide forms

A.V. Nitsenko¹, V.N. Volodin^{1,2}, X.A. Linnik¹, F.Kh. Tuleutay¹, N.M. Burabaeva¹

¹ Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation (IMOB), Almaty, Kazakhstan

² The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

Received 04.09.2021, revised 25.11.2021, accepted for publication 15.12.2021

Abstract: The paper presents the results of studies into tellurium extraction from its compounds with copper in the form of oxides by the pyrometallurgical method. Commercial copper telluride of Kazakhmys Corporation LLP containing crystalline phases, wt. %: Cu_7Te_4 – 36.5; Cu_5Te_3 – 28.5; Cu_2Te – 12.9; $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 16.2 and $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ – 6.0 was used as an object of research. The physical and

chemical research and technology experiments showed the fundamental possibility of commercial copper telluride processing by oxidative distillation roasting with the extraction of tellurium into a separate product. Air oxygen was used as an oxidant. It was established that a pressure decrease in the range of 80–0.67 kPa at the same temperature entails an increase in the degree of tellurium extraction. However, the tellurium extraction degree (93.0–98.0 %) at all pressures (within 1 hour) acceptable from the technology point of view is achieved at 1100 °C. Increasing the exposure to 3 hours has a minor beneficial effect. Diffractometric studies of cinders from technology experiments showed a decrease in the content of copper oxides in the pressure range of 80–40 kPa and an increase in the Cu_3TeO_6 phase content. With a subsequent increase in rarefaction from 40 to 0.67 kPa, there is a noticeable decrease in the amount of cuprite and, as a consequence, a sharp increase in the amount of cuprous oxide. A slowdown in the increase of the copper tellurate volume was noted at pressures of 40–20 kPa, and a sharp drop in its content at pressures below 13.3 kPa. The derived condensate is a free-flowing mixture of crystalline phases of tellurium dioxide (67.7 %) and tellurium oxy-sulfate (32.3 %). This condensate is a middling product for further production of elemental tellurium.

Keywords: tellurium, copper, distillation, roasting, oxides.

Nitsenko A.V. — Cand. Sci. (Eng.), Head of vacuum processes laboratory, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation (IMOB) (050010, Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str., 29/133).
E-mail: alina.nitsenko@gmail.com.

Volodin V.N. — Dr. Sci. (Eng., Phys.-Math.), Chief researcher of vacuum processes laboratory, Satbayev University, IMOB; The Institute of Nuclear Physics (050032, Kazakhstan, Almaty, Ibragimova str., 1).
E-mail: volodinv_n@mail.ru.

Linnik X.A. — Master Sci. (Tech.), Junior researcher, Satbayev University, IMOB. E-mail: xenija_linnik@mail.ru.

Tuleutay F.Kh. — Master Sci. (Tech.), Engineer, Satbayev University, IMOB. E-mail: farkhat_kaldybek@mail.ru.

Burabaeva N.M. — Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, Satbayev University, IMOB. E-mail: nuri_eng@mail.ru.

For citation: Nitsenko A.V., Volodin V.N., Linnik X.A., Tuleutay F.Kh., Burabaeva N.M. Distillation recovery of tellurium from copper telluride in oxide forms. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 4. P. 45–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-4-45-54.

Введение

К настоящему времени основным сырьевым источником получения теллура являются шламы электролизного производства меди. Существует довольно широкий спектр приемов переработки медеэлектролитных шламов, что обусловлено разнообразием их химического и фазового составов [1–8]. При этом преобладают смешанные схемы, включающие окислирующий обжиг и последующую гидрометаллургическую переработку огарка. Следует отметить, что немалое количество работ акцентируют свое внимание на извлечении и, как следствие, получении металлического теллура различной чистоты.

В частности, авторами [9] предложен 3-стадийный способ извлечения теллура из огарка от сульфатизирующего обжига медеэлектролитного шлама. На первой стадии проводят окислительное выщелачивание огарка путем добавления соляной и серной кислот, а также перекиси водорода. Цементацию теллура из раствора осуществляют путем добавления медного порошка. На второй стадии осажденный теллур в виде теллурида меди (Cu_2Te) подвергают сульфатизирующему обжигу и последующему кислотному выщелачиванию с использованием серной кислоты. В результате медь концентрируется в растворе от выщелачивания в виде сульфата CuSO_4 , а теллур — в кеке в форме ок-

сида TeO_2 . На заключительной стадии теллур восстанавливают до металлического традиционными методами: щелочным выщелачиванием с добавлением NaOH и электролизом. Чистота готового металла составляет 99,99 %.

Значительное количество исследований выполнено с целью совершенствования процессов выщелачивания и получения элементного теллура. Авторы [10] изучали процесс извлечения теллура из медеэлектролитных шламов производства «Sarcheshmeh Copper Complex» (Иран). Было рассмотрено выщелачивание теллура и других примесей серной кислотой при атмосферных условиях и в автоклаве в присутствии различных окислителей, таких как кислород и перекись водорода. Для селективного растворения теллура и меди автоклавное выщелачивание при давлении 800 кПа и температуре 120 °C было признано наилучшим методом. Далее теллур из раствора осаждали в форме Cu_2Te при $t = 80$ °C с использованием как медных ионов, так и металлической меди. Образовавшийся осадок теллурида меди в конечном итоге подвергали щелочному выщелачиванию и гальванопокрытию из раствора на катоде из нержавеющей стали. Разработанный процесс направлен на использование как отходов основного производства, так и материалов, про-

изводимых на заводе, таких как медная стружка и раствор электролита.

Для повышения эффективности и сокращения времени выщелачивания коллективом авторов [11] предложено использование микроволновой активации.

В работе [12] описан метод извлечения Те и Си из промпродукта, содержащего теллур в форме Cu_2Te . Процесс состоит из 2 гидрометаллургических стадий. Для разделения Си и Те на первой стадии проводят двухстадийное атмосферно-щелочное выщелачивание с добавлением H_2O_2 и NaOH . Степень извлечения теллура на данном этапе составила около 91 %. Также авторы опробовали механохимическое выщелачивание, благодаря которому эффективность извлечения теллура была повышена примерно до 93 %. На второй стадии полученный Те-содержащий раствор направляют на осаждение теллура в виде его оксида с использованием серной кислоты. После второй стадии сквозное извлечение теллура составило почти 90 %.

В связи с тем, что давление диссоциации жидкого теллурида меди, рассчитанное нами на основании [13, 14], весьма мало (0,7 кПа при $t = 1780^\circ\text{C}$), получение элементарного теллура разложением Cu_2Te в реальных условиях вакуум-термическим способом не представляется возможным.

Несмотря на весьма значительное количество исследований и разработок, касающихся процесса извлечения теллура из промпродуктов, в частности из технического теллурида меди, имеющиеся решения далеки от совершенства. В основном известные приемы представляют собой перевод теллура в 4-валентное состояние (иногда 6-валентное) разложением серной кислотой или спеканием с содой с последующей гидрометаллургической переработкой. Недостатками таких методов являются многостадийность, трудоемкость и длительность процесса. Кроме того, для организации процессов гидрометаллургической переработки требуются достаточно большие площади для размещения необходимого оборудования, а также они довольно трудно сочетаются с пирометаллургическими схемами дальнейшей очистки технического теллура до сверхчистого.

Предпочтительным способом, хорошо сочетаемым со схемами получения сверхчистого элемента, является пирометаллургический обжиг, но ввиду высоких температур, при которых проводится процесс, он не нашел как применения на практи-

ке, так и развития исследований в данной области. Один из эффективных и экологически безопасных способов — проведение процесса при пониженном давлении, что способствует снижению температуры обжига и улучшению условий труда персонала вследствие того, что он проводится в герметичной и компактной аппаратуре.

При обзоре существующих методов получения элементарного теллура не было обнаружено дистилляционных и окислительно-дистилляционных технологий извлечения Те из теллурида меди при низком давлении. В этой связи нами выполнено исследование, направленное на извлечение теллура пирометаллургическим способом из его соединения с медью в форме диоксида, переработка которого с получением элементарного теллура не составляет технологических и технических затруднений.

Характеристика сырья

В качестве объекта исследования использован технический теллурид меди — промпродукт производства меди ТОО «Корпорация Казахмыс», представляющий собой сыпучий материал различной крупности темно-серого цвета с зелеными включениями (рис. 1).

Влажность материала в состоянии поставки достигала 27 %. По данным химического анализа, выполненного рентгенофлуоресцентным методом на волнодисперсионном спектрометре Axios («PANAnalytical», Великобритания), в одной из проб сухого теллурида меди установлено наличие, мас. %: Cu — 47,19, Te — 31,22, Se — 0,05, O — 18,88, S — 2,09, прочие — 0,57.

Дифрактометрическими исследованиями с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance («Bruker», Германия) было определено, что материал находится в основном в аморфном состоянии. Из кристаллических фаз выявлены теллуриды меди: Cu_7Te_4 — 36,5 %, Cu_5Te_3 — 28,5 %, Cu_2Te — 12,9 %, а также гидросульфаты меди: страндбергит $\text{Cu}_{2,5}\text{SO}_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 16,2 % и антлерит $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$ — 6,0 %, которые придают материалу зеленоватую окраску. Указанные гидросульфатные фазы являются естественными продуктами коррозии меди под воздействием окружающей среды (патина) в условиях сильной влажности и большого содержания серы [15]. Ранее [16] нами было установлено, что гидросульфатные формы меди присутствуют на поверхности теллурида ме-

Элементный состав отдельных участков поверхности Те-содержащего промпродукта

Elemental composition of individual surface sections of Te-containing middlings

Элемент	Содержание элементов в точках ЭДС-анализа (см. рис. 2), мас. %				
	1	2	3	4	5
O	41,91	42,24	40,72	50,94	46,08
S	4,02	4,35	16,58	16,04	3,86
Cl	1,26	1,01	0,89	0,04	2,99
Cu	23,13	24,68	37,76	30,26	22,48
Se	0,75	0,61	—	—	0,48
Te	28,93	27,10	4,06	2,71	23,10



Рис. 1. Промышленный Те-содержащий промпродукт ТОО «Корпорация Казахмыс» (Казахстан) в состоянии поставки (а) и после хранения в течение 2 лет (б)

Fig. 1. Commercial Te-containing middlings of Kazakhmys Corporation LLP (Kazakhstan) in the delivery condition (a) and after storage for 2 years (b)

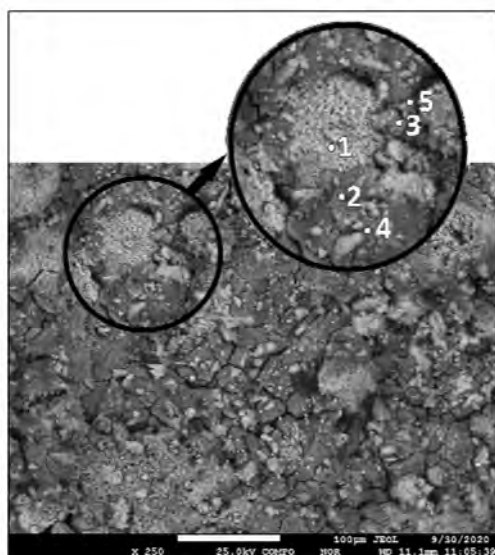


Рис. 2. Поверхность промышленного теллурида меди

Fig. 2. Surface of commercial copper telluride

ди в виде чешуек, покрывающих зерна промпродукта (рис. 2). Состав материала в точках зондирования приведен в таблице.

Экспериментальная часть

В основу исследования по окислительно-дистилляционному обжигу теллурида меди положена значительная величина давления насыщенного пара диоксида теллура, соответствующая зависимости [17]

$$\ln p_{\text{TeO}_2} = 32,37 - 29404T^{-1} [\text{Па}]$$

(где T — температура, К), что дает возможность для дистилляции соединения в случае его образования. Температура кипения TeO_2 при атмосферном давлении (101,3 кПа) составляет 1411 К (1138 °С). Понижение давления до 0,67 кПа повлечет за собой падение температуры кипения до 1137 К

(864 °С). Величина давления пара TeO_2 при температуре плавления 1006 К (733 °С) равна 23 Па. При вероятном образовании теллуристого ангидрида (TeO_3) последний выше 400 °С будет диссоциировать на промежуточный оксид Te_2O_5 , а затем — до TeO_2 [17]. То есть варьированием температуры и величины технологического давления возможен перевод оксидов теллура в паровую фазу с последующей конденсацией в жидком или кристаллическом виде.

Оборудование и методика проведения окислительно-дистилляционного обжига

Для проведения исследований использована лабораторная установка, состоящая из горизонтальной трубчатой электропечи RT 50/250/13 («Nabertherm», Германия), в которой размещен реактор, представляющий собой кварцевую трубу, имеющую с торцов каналы: с одной стороны для подвода воздуха, с другой — для эвакуации газовой фазы. Для создания разрежения в системе использовали вакуумный насос 2НВР-5ДМ УХЛ4. Давление в реакторе контролировали с помощью барометра-анероида и манометра Мак-Леода, а расход окислителя — ротаметром РС-3А.

В реактор устанавливали (вдоль) разъемный алундовый конденсатор, в котором, в свою очередь, размещали емкость с навеской теллурида заданной массы. Затем реактор помещали в нагретую до необходимой температуры печь таким образом, чтобы навеска теллурида меди находилась в изотермической зоне. Подключали вакуумную систему и систему подачи окислителя (воздуха). За начало эксперимента считали момент достижения заданных величин давления и скорости потока. Скорость потока относили к площади сечения реактора. Охлаждение навески проводили на воздухе. Продукты обжига взвешивали и анализировали.

Оборудование и методика определения механизма потери массы при нагревании промышленного теллурида меди в неизотермических условиях в различных средах

Схема установки для определения потери массы теллурида меди приведена на рис. 3 [18]. Она представляет собой реторту из двух частей: нижней — из легированной стали, размещенной в электропечи RT 50/250/13, и верхней — из термостойкого

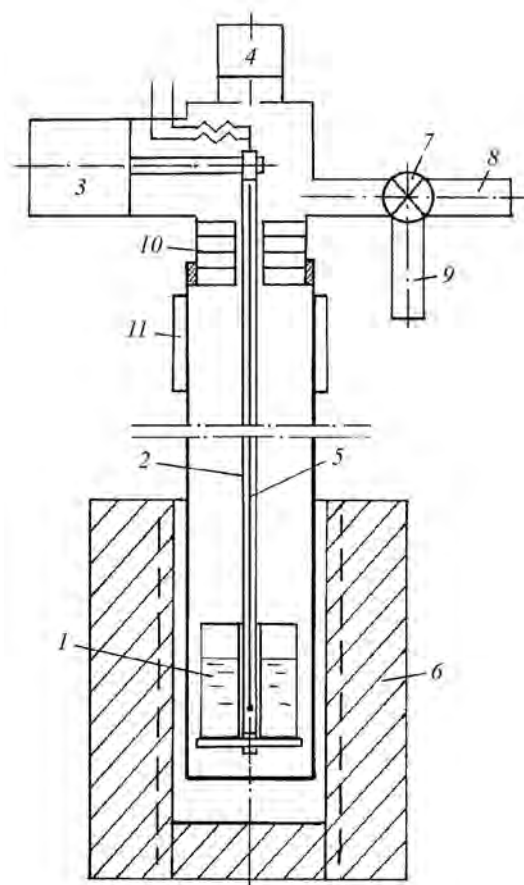


Рис. 3. Схема установки для непрерывной термогравиметрии

1 — тигель, 2 — подвеска, 3 — система измерения массы, 4 — система измерения давления, 5 — термопара, 6 — электропечь, 7 — кран-накататель, 8 — канал эвакуации газов, 9 — канал подвода инертного газа, 10 — экран, 11 — кессон

Fig. 3. Diagram of continuous thermogravimetric analysis unit

1 — crucible, 2 — hanger, 3 — mass measurement system, 4 — pressure measurement system, 5 — thermocouple, 6 — electric furnace, 7 — leak valve, 8 — gas evacuation channel, 9 — inert gas supply channel, 10 — screen, 11 — caisson

стекла. Внутри реторты из стали на полой подвеске установлен тигель с навеской теллурида меди. Внутри подвески на уровне навески в тигле размещен спай Pt/Pt—Rh-термопары.

Подвеска опирается на весы системы измерения убыли массы, размещенные в верхней части реторты. Обе ее части сочленены при помощи резинового уплотнения, расположенного вне зоны высоких температур, и разделены экранами для снижения теплового потока из зоны высоких температур. В верхней части реторты находятся система измерения давления, каналы для эвакуации газов и заполнения аргоном и выходы концов

термопары. Системы измерения массы, давления и температуры имеют выход сигналов на многоотечный потенциометр с фиксацией результатов на диаграммной ленте.

Навеску сплава (до 2 г) помещали в кварцевый тигель, который затем устанавливали на подвеске при разъединенной реторте вне зоны нагрева. Затем нижнюю часть реторты сочленяли с верхней. При проведении исследований в инертной атмосфере из реторты эвакуировали газы вакуумным насосом и заполняли аргоном, после чего нижнюю часть реторты помещали в изотермическую зону электропечи и включали нагрев. В ходе нагрева печи синхронно фиксировали убыль массы навески материала и изменение ее температуры, а также давление в системе, для поддержания которого постоянно использовали кран-натекатель. По завершении процесса реторту изымали из печи. По кривой изменения массы во времени определяли степень потери массы материала через некоторые промежутки времени.

Результаты и их обсуждение

Предварительными исследованиями при нагреве с постоянной скоростью ($v = 6$ и 8 град/мин) в атмосфере аргона и воздуха и непрерывном взвешивании навески теллурида меди (рис. 4) был установлен различный механизм потери массы (Δm).

При нагреве в инертной атмосфере на зависимости $\Delta m(t)$ отмечено 2 периода постоянства потери массы: в интервалах $t = 245\div 440$ °C и $470\div 880$ °C. Судя по всему, до температуры 245 °C идет удаление не связанной в соединения влаги. При $t = 245\div 440$ °C удаления влаги не происходит, но отсутствует и процесс разложения гидросульфатов. При $t = 440\div 470$ °C протекает процесс разложения гидросульфатов и преобразования теллуридных фаз под действием присутствующих окислителей (остаточной серной кислоты) по схеме



Это хорошо согласуется с результатами авторов [19–21], исследовавших процесс фазообразования термическим, термогравиметрическим и рентгенографическим методами анализа. В интервале $t = 470\div 880$ °C обезвоженные соединения не претерпевают изменений. При $t > 880$ °C потеря массы обусловлена диссоциацией Cu_3TeO_6 на оксид меди и диоксид теллура.

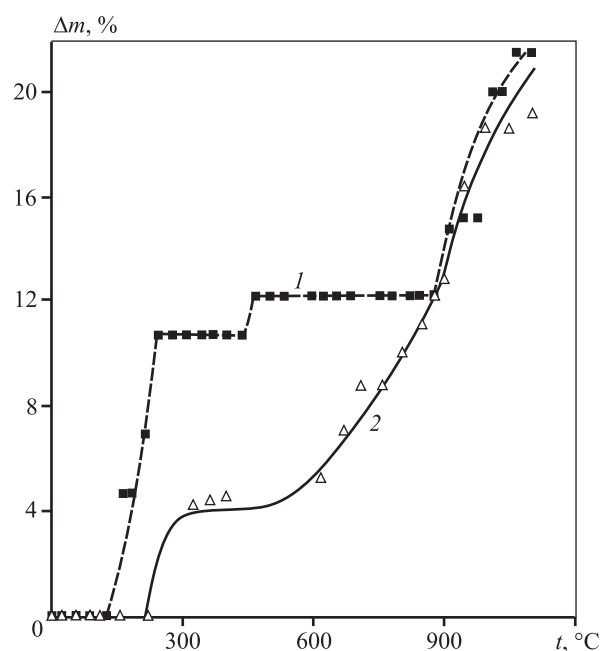


Рис. 4. Зависимость потери массы теллурида меди от температуры

1 – в аргоне, $v = 6$ град/мин; 2 – в воздухе, $v = 8$ град/мин

Fig. 4. Dependence of copper telluride mass loss on temperature

1 – in argon, $v = 6$ deg/min; 2 – in air, $v = 8$ deg/min

При нагреве в воздухе также отмечен участок ($t = 245\div 440$ °C) с некоторым относительным постоянством значений Δm из-за одновременного удаления кристаллизационной влаги и поглощения кислорода теллуридами меди, однако далее кривая $\Delta m(t)$ возрастает немонотонно, по-видимому вследствие разложения дегидратированных сульфатов, теллуридов и теллуридов с образованием летучих оксидов халькогенов.

Суммарная потеря массы навески составляет примерно одну и ту же величину 21,0–21,5 %, что соответствует практически полной дистилляции оксидов теллура. Более высокая степень потери массы навески теллурида меди в инертной атмосфере до температуры 880 °C не поддается объяснению.

Степень извлечения оксидов теллура из теллурида меди при дистилляционном окислительном обжиге зависит от многих технологических параметров: температуры, давления, расхода окислителя, суммарной интенсивности процесса перевода образующегося по многим суммарным реакциям TeO_2 в паровую фазу, примесей в исходном сырье и т.д.

Технологические эксперименты выполнены при температуре 500–1100 °С и давлении в реакторе 80,0–0,67 кПа. Понижение давления в указанных пределах обусловлено тем, что среднее атмосферное давление в условиях г. Алматы равно 92 кПа и разрежение в 12 кПа необходимо для организации потока окислителя (кислорода воздуха) в реакционном пространстве. Нижняя граница интервала давления выбрана в предположении возможности сублимации диоксида теллура при разложении образующегося теллулата меди.

Кроме того, ранее было установлено [22] наличие максимума интенсивности процесса окисления халькогенидов при $p = 27\div40$ кПа, что обусловлено, с одной стороны, еще достаточным количеством окислителя в паровой фазе, с другой — лучшими условиями отвода газообразных продуктов из зоны реакции. Это позволяет ожидать аналогичного эффекта в исследуемом процессе.

Расход воздуха выбран постоянным и максимальным, равным $2,2\cdot10^{-2}$ м³/(м²·с), исходя из мощности откачной вакуумной системы, обеспечивающей давление в реакторе 0,67 кПа.

Результаты экспериментов по извлечению теллура из теллурида меди в различных условиях на основании остаточного содержания халькогена в огарке приведены на рис. 5. Процесс окисления пробы теллурида во всех случаях составлял 1 ч. Увеличение экспозиции до 3 ч незначительно повышало степень извлечения теллура (α_{Te}).

Установлено, что понижение давления при одинаковой температуре влечет за собой повышение степени извлечения теллура в конденсат, что ожидаемо обусловлено давлением диссоциации образующегося теллулата меди. Однако приемлемая с технологической точки зрения величина $\alpha_{Te} = 93,0\div98,0$ % при всех давлениях (в течение 1 ч) достигается при температуре 1100 °С.

Необходимо отметить наличие брызг расплавленного при высокой температуре огарка при совмещенных процессах диссоциации Cu_3TeO_6 и интенсивном испарении TeO_2 из-за близости температур кипения соединения (1137 °С) и проведения эксперимента (1100 °С). Это следует учитывать при конструктивном оформлении технологического процесса.

Рентгенофазовый анализ огарков, полученных при $t = 1000$ °С, позволил проследить изменение количества фаз и их соотношение в зависимости от технологического давления (рис. 6). Отмечено снижение содержания оксидов меди в интервале

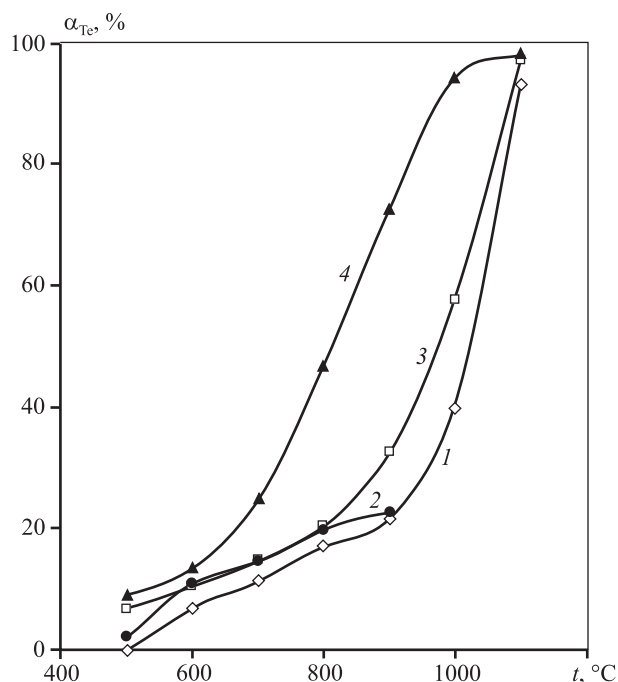


Рис. 5. Зависимость степени извлечения теллура в конденсат от температуры, давления и времени процесса

$p = 80$ кПа (1, 2), 40 (3) и 0,67 (4)
 $\tau = 1$ ч (1, 3, 4) и 3 ч (2)

Fig. 5. Dependence of tellurium extraction degree into condensate on temperature, pressure and process time

$p = 80$ kPa (1, 2), 40 (3) and 0.67 (4)
 $\tau = 1$ h (1, 3, 4) and 3 h (2)

$p = 80\div40$ кПа и рост содержания Cu_3TeO_6 . При последующем увеличении разрежения происходят заметное уменьшение количества куприта из-за нехватки окислителя и резкий рост содержания Cu_2O . Последнее является суммирующим вкладом количества Cu_2O от разложения теллулата меди, так как его прирост при $p = 20\div40$ кПа замедляется, а ниже 13,3 кПа резко падает вследствие испарения образующегося оксида теллура. Соотношение CuO/Cu_2O в огарке резко уменьшается при $p < 40$ кПа, что свидетельствует о преобладающей сумме реакций образования и разложения Cu_3TeO_6 . Дифрактометрическими исследованиями огарка, полученного при $t = 1100$ °С, определено, что он представлен практически монофазой оксида меди (I) с малым содержанием куприта.

Конденсат представляет собой кристаллический порошок белого цвета (рис. 7), хорошо отделяющийся от поверхности конденсатора. Дифрактометрическим анализом установлено наличие в

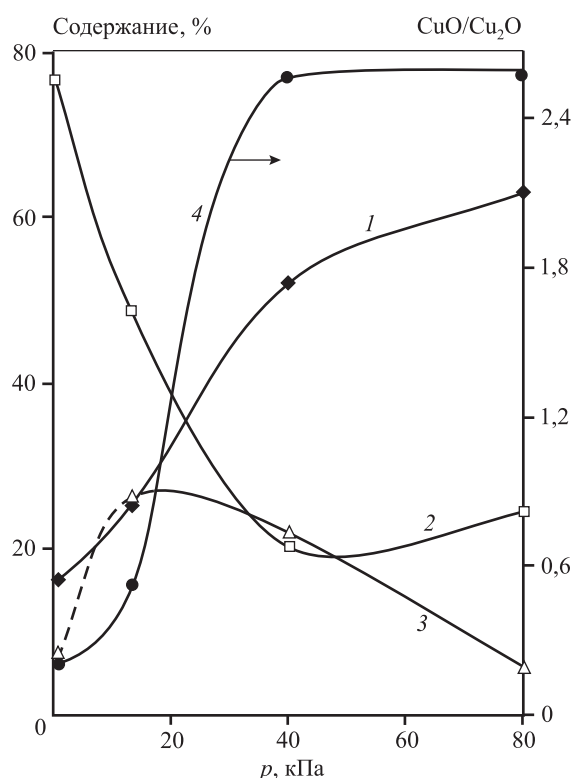


Рис. 6. Зависимость количества соединений в огарке после окисления при $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

1 – CuO, 2 – Cu₂O, 3 – Cu₃TeO₆, 4 – соотношение CuO/Cu₂O

Fig. 6. Dependence of the quantity of connections in cinder after oxidation at $t = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

1 – CuO, 2 – Cu₂O, 3 – Cu₃TeO₆, 4 – CuO/Cu₂O ratio

нем фаз TeO₂ (PDF 00-042-1365) в количестве 67,7 % и Te₂O₃(SO₄) (PDF 01-070-0135) — 32,3 %. Наличие последнего может быть объяснено нарушением технологического процесса отмывки технического теллурида меди от раствора серной кислоты в гидрометаллургической схеме производства.

Полученный конденсат является исходным промпродуктом для выделения элементарного теллура по известным технологиям. При этом все примеси исходного технического теллурида меди, включая драгоценные металлы, будут сконцентрированы в огарке и возвращены в основную схему переработки Cu-содержащего сырья.

Малая адгезия кристаллического конденсата к поверхности при конструктивном оформлении процесса окислительного дистилляционного обжига делает возможным получение самоосыпающегося продукта в конденсаторе циклонного типа, как это реализуются при переработке штейнов различных производств [23].

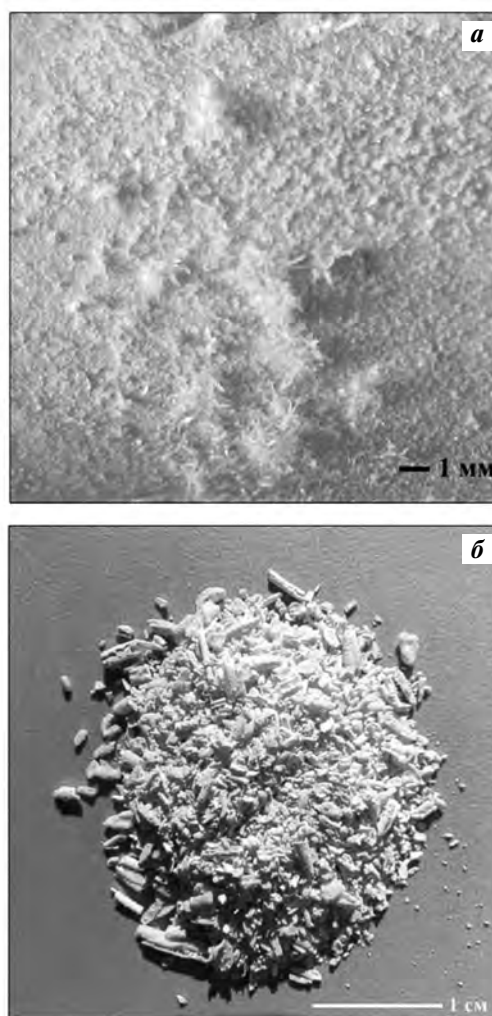


Рис. 7. Конденсат от обжига теллурида меди на поверхности конденсатора (а) и в свободном состоянии (б)

Fig. 7. Condensate from copper telluride roasting on condenser surface (a) and in free state (b)

Заключение

В результате физико-химических исследований и технологических экспериментов установлена принципиальная возможность переработки технического теллурида меди окислительно-дистилляционным обжигом с извлечением теллура в конденсат в оксидной форме при температуре более 1000 °С и давлении 80—0,67 кПа. В качестве окислителя использован кислород воздуха. Конденсат представляет собой сыпучую смесь кристаллических диоксида теллура (67,7 %) и окисульфата теллура (32,3 %) и является промпродуктом для получения элементарного теллура. Примесные элементы, включая драгоценные ме-

таллы, концентрируются в Cu-содержащем огарке, который может быть возвращен в основную схему производства меди.

Выбор величины технологического давления при обжиге должен быть экономически целесообразным, исходя из оформления откачных систем для эвакуации и очистки газов и примерного равенства степени извлечения теллура при давлениях от 0,67 до 80 кПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант AP08052016).

Acknowledgments. *The research was funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant AP08052016).*

Литература/References

1. Efimov A.A., Leonov A.S., Kozhanov A.L., Kuzmina I.S. Processing of copper electrolyte slimes with a carbonaceous reductant. *Tsvetnye metall.* 2018. No. 6. P. 52—58. DOI: 10.17580/tsm.2018.06.07.
2. Mastuyugin S.A., Naboichenko S.S. Processing of copper-electrolyte slimes: Evolution of technology. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2012. Vol. 53. No. 5. P. 367—374. DOI: 10.3103/S1067821212050070.
3. Xing W.D., Lee M.S. Leaching of gold and silver from anode slime with a mixture of hydrochloric acid and oxidizing agents. *Geosystem Eng.* 2017. Vol. 20. No. 4. P. 216—223.
4. Xiao L., Wang Y.L., Yu Y., Fu G.Y., Han P.W., Sun Z.H.I., Ye S.F. An environmentally friendly process to selectively recover silver from copper anode slime. *J. Cleaner Product.* 2018. Vol. 187. P. 708—716. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.03.203.
5. Ding Y., Zhang Sh., Liu B., Li B. Integrated process for recycling copper anode slime from electronic waste smelting. *J. Cleaner Product.* 2017. Vol. 165. P. 48—56. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.094.
6. Liu G., Wu Yu., Tang A., Pan D., Li B. Recovery of scattered and precious metals from copper anode slime by hydrometallurgy: A review. *Hydrometallurgy.* 2020. Vol. 197. Art. 105460. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105460.
7. Mahmoudi A., Shakibania S., Mokmeli M., Rashchi F. Tellurium, from copper anode slime to high purity product: A review paper. *Metal. Mater. Trans. B.* 2020. Vol. 51. P. 2555—2575. DOI: 10.1007/s11663-020-01974-x.
8. Мастюгин С.А., Волкова Н.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Под общ. ред. С.С. Набойченко. Екатеринбург: УрФУ, 2013.
9. Liu W., Jia R., Sun B., Zhang D., Chen L., Yang T., Lu S. A novel process for extracting tellurium from the calcine of copper anode slime via continuous enrichment. *J. Cleaner Product.* 2020. Vol. 264. Art. 121637. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.121637.
10. Mahmoudi A., Shakibania S., Mokmeli M., Rashchi F. Selective separation and recovery of tellurium from copper anode slime using acidic leaching and precipitation with cuprous ion. *J. Sustainable Metal.* 2021. Vol. 7. Iss. 4. P. 1886—1898. DOI: 10.1007/s40831-021-00462-z.
11. Ma Z., Yang H., Huang S., Lu Y., Xiong L. Ultra fast microwave-assisted leaching for the recovery of copper and tellurium from copper anode slime. *Int. J. Miner. Mater.* 2015. Vol. 22. No. 6. P. 582—588. DOI: 10.1007/s12613-015-1110-2.
12. Xu L., Xiong Y., Zhang G., Zhang F., Yang Y., Hua Z., Tian Y., You J., Zhao Z. An environmental-friendly process for recovery of tellurium and copper from copper telluride. *J. Cleaner Product.* 2020. Vol. 272. Art. 122723. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122723.
13. Вайсбург С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: Металлургия, 1996.
Vajsburd S.E. Physicochemical properties and structural features of sulfide melts. Moscow: Metallurgiya, 1996 (In Russ.).
14. Дутчак Я.И., Коренчук Н.М., Коренчук С.В. Исследование давления пара и термодинамический анализ сплавов системы $\text{Cu}_2\text{S}—\text{Cu}_2\text{Te}$. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* 1975. Т. 11. No. 2. С. 201—203.
Dutchak Ja.I., Korenchuk N.M., Korenchuk S.V. Study of vapor pressure and thermodynamic analysis of alloys of the $\text{Cu}_2\text{S}—\text{Cu}_2\text{Te}$ system. *Izv. AN SSSR. Neorg. materialy.* 1975. Vol. 11. No. 2. P. 201—203 (In Russ.).
15. Krätschmer A., Odneval Wallinder I., Leygraf C. The evolution of outdoor copper patina. *Corros. Sci.* 2002. Vol. 44. No. 3. P. 425—450. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00081-6.
16. Ниценко А.В., Бурабаева Н.М., Тулеутай Ф.Х., Сейсембаев Р.С., Линник К.А., Азлан М.Н. Изучение физико-химических свойств теллуросодержащего продукта. *Комплексное использование минерального сырья.* 2020. No. 4. С. 49—56. DOI: 10.31643/2020/6445.36.
Nitsenko A.V., Burabaeva N.M., Tuleytay F.Kh., Seisembaev R.S., Linnik K.A., Azlan M.N. Study of physical and chemical properties of tellurium-containing middlings.

- Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a*. 2020. No. 4. P. 49—56 (In Russ.).
17. Киндяков П.С., Коршунов Б.Г., Федоров П.И., Кисляков И.П. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. Под ред. Большакова К.А. Изд. 2-е, перераб. М.: Высш. школа, 1976.
Kindjakov P.S., Korshunov B.G., Fedorov P.I., Kisljakov I.P. Chemistry and technology of rare and trace elements. Pt. III. (Ed. Bol'shakov K.A.). Moscow: Vysshaya shkola, 1976 (In Russ.).
18. Volodin V.N., Tuleushev Yu.Zh. The liquid-vapor phase transition in a copper—calcium system. *Russ. J. Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94. No. 8. P. 1526—1531. DOI: 10.1134/S0036024420070304.
19. Куклева Т.В., Фёдорова Т.Б., Вишняков А.В., Ковтуненко П.В. Особенности низкотемпературного окисления теллурида меди (I). *Неорган. матер.* 1988. Т. 24. No. 9. С. 1469—1471.
Kukleva T.V., Fjodorova T.B., Vishnjakov A.V., Kovtunen-ko P.V. Features of low-temperature oxidation of copper (I) telluride. *Neorganicheskie materialy*. 1988. Vol. 24. No. 9. P. 1469—1471 (In Russ.).
20. Zhu X., Wang Zh., Su X., Vilarinho P.M. New Cu_3TeO_6 ceramics: phase formation and dielectric properties. *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2014. No. 6. P. 11326—11332. DOI: 10.1021/am501742z.
21. Dimitriev Y., Gatev E., Ivanova Y. High-temperature X-ray study of the oxidation of CuTeO_3 . *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. No. 8. P. 230—231. DOI: 10.1007/BF00730736.
22. Володин В.Н., Исакова Р.А., Нестеров В.Н. О скорости окисления киновари паром воды при пониженном давлении. *Известия АН КазССР. Сер. Химическая*. 1977. No. 5. С. 68—72.
Volodin V.N., Isakova R.A., Nesterov V.N. On the rate of oxidation of cinnabar by water vapor at reduced pressure. *Izv. AN KazSSR. Ser. Khimicheskaya*. 1977. No. 5. P. 68—72 (In Russ.).
23. Володин В.Н., Исакова Р.А. Дистилляционные процессы разделения сульфидных и металлических расплавов: теория и технология. Караганда: Tengri Ltd., 2015.
Volodin V.N., Isakova R.A. Distillation processes for the separation of sulfide and metal melts: theory and technology. Karaganda: Tengri Ltd., 2015 (In Russ.).