

УДК 541.134

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-30-34

АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ТЕЛЛУРА ИЗ ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2015 г. **В.А. Лебедев, А.В. Бабин, А.Ю. Николаев, А.В. Лукинских, Ф.Ф. Мухмадеев, В.А. Шунин, А.Б. Лебедь**

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

ООО «УГМК-Холдинг», г. Верхняя Пышма

ОАО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма

Изучена кинетика процессов на графитовом аноде в оксигалогенидных расплавах на основе эвтектики CsCl–KCl–NaCl с добавками TeO₂ и NaF при температуре 600 °С. Исследованы зависимости предельных токов перезаряда ионов теллура и остаточных токов разряда кислородсодержащих ионов от содержания TeO₂ и NaF. Превышение этих токов приводит к выделению хлора в оксихлоридных расплавах и фреонов в оксихлоридно-фторидных расплавах. Предложен механизм растворения TeO₂ в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах с формированием и последующей диссоциацией оксихлорида теллура с образованием O²⁻, TeCl₆²⁻, [TeO₂Cl]⁻. Их присутствие в электролите подтверждено методом инфракрасной спектроскопии и объясняет высокие скорости разряда на аноде кислородсодержащих ионов.

Ключевые слова: эвтектика; CsCl–KCl–NaCl, оксид теллура, фторид натрия, графитовый анод, кинетика, механизм процессов.

There was investigated kinetic of processes on graphite anode in oxidative melt on the base of eutectic CsCl–KCl–NaCl with additives TeO₂ and NaF at temperature 600 °С. There were researched relationships between limiting current of ions tellurium's overcharge and limiting current of discharge of oxygen-containing ions and content of TeO₂ and NaF. Excess of these currents leads to chlorine evolution in oxychloride melts and freons in oxychloride-fluoride melts. There was offered mechanism of TeO₂ dissolution in chloride and chloride-fluoride melts with generation and subsequent dissociation of tellurium oxychloride with forming of O²⁻, TeCl₆²⁻, and [TeO₂Cl]⁻. Its availability in electrolyte was confirmed by method of infrared spectroscopy, and explains high rate of discharge of oxygenated ions at the anode.

Keywords: eutectic, CsCl–KCl–NaCl, tellurium oxide, sodium fluoride, graphite anode, kinetics, process mechanism.

Введение

Теллур относится к редким металлам, его содержание в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-6}$ мас.%. Между тем этот металл и его соединения играют важную роль в современной технике. Так, теллурид кадмия является представителем класса полупроводниковых материалов A₂B₆ и в основном используется в производстве детекторов ионизирующих излучений,

инфракрасной техники, солнечных элементов. Ежегодный прирост рынка ИК-детекторов составляет 15 %, солнечной энергетики — 39 %. Промышленно развитые страны планируют увеличение мощности солнечных электростанций в общемировом балансе до 25–30 % к 2030–2040 гг. [1]. С ростом потребности повышаются и цены на теллур — от 30 долл. США/кг

Лебедев В.А. — докт. хим. наук, проф., зав. кафедрой металлургии легких металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел. (343) 375-46-11. E-mail: v.a.lebedev@urfu.ru.

Бабин А.В. — канд. техн. наук, доцент этой кафедры. E-mail: babinav@mail.ru.

Николаев А.Ю. — ст. препод. этой кафедры. E-mail: nau_81@mail.ru.

Лукинских А.В. — канд. хим. наук, доцент этой кафедры. E-mail: lwsustu@gmail.com.

Мухмадеев Ф.Ф. — инженер-технолог лаборатории драгоценных металлов Исследовательского центра ОАО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1). E-mail: mff@elem.ru.

Шунин В.А. — зам. начальника этого Центра, начальник той же лаборатории. E-mail: V.Shunin@elem.ru.

Лебедь А.Б. — гл. специалист отдела металлургии управления стратегического планирования ООО «УГМК-Холдинг» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ул. Ленина, 1). E-mail: a.lebed@UGMK.com.

в 2003 г. до 160 долл.США/кг в 2005 г. В конце 2010 г. его цена составила 140 долл.США/кг [1].

Для использования теллура в указанных областях требуется металл высокой чистоты (>99,999 мас.%), который получают химической очисткой растворов содового выщелачивания теллура из шламов рафинирования меди, электроосаждением металла из щелочных электролитов с последующей его глубокой очисткой ректификацией. Электроосаждение ведут при температуре 40–50 °С и плотности тока 60 А/м² [2]. Более высокие температуры электролиза и рафинирования теллура в солевых расплавах дают возможность более интенсивного осуществления процессов при более высокой избирательности.

Так, электрорафинирование свинца в хлоридных расплавах при $T = 803 \pm 823$ К [3] позволило существенно (почти на два порядка) повысить интенсивность процесса при высокой его избирательности. Получена опытная партия катодного свинца, соответствующая марке С1 по ГОСТ 3778-98 с содержанием Sb, Sn, Cu, Zn, Fe, As, Ag менее 0,001 %.

Известен способ получения теллура электролизом расплава 3LiCl–2KCl, содержащего до 50 % TeO₂ [4]. Процесс ведут при температуре 700 °С с катодной плотностью тока 1 А/см², получая теллур марки Т1. Недостатками этого метода являются высокая гигроскопичность литиевой эвтектики и малая комплексообразующая способность иона Li⁺. В работе [4] отсутствуют сведения о механизме и кинетике электродных процессов.

Выбор электролита для электролиза теллура мы также остановили на оксигалогенидных расплавах. Однако вместо гигроскопичной эвтектики 2KCl–3LiCl его основу составляет эвтектическая смесь негигроскопичных солей (мол.%): CsCl(0,455)–KCl(0,245)–NaCl(0,300) с температурой плавления 480 °С.

Выполненные расчеты по методике [5] показали, что наличие в рассматриваемой эвтектической смеси CsCl–KCl–NaCl катионов Cs⁺ и K⁺, обладающих малыми ионными моментами, приводит к образованию прочных комплексных ионов TeCl₆²⁻. В результате активность TeCl₄ снижается в 10⁸–10⁹ раз, испарение легколетучего TiCl₄ ($t_{\text{кип}} = 224$ °С) из такого солевого расплава практически исключается, ряд ионов Te⁴⁺ и ионизация теллура могут осуществляться по одностадийной 4-электронной схеме.

Сведения о поведении теллура в солевых расплавах ограничены. В работе [6] в расплаве KCl, AlCl₃, ZnCl₂ спектрофотометрическим методом наблюда-

ли четыре различных частицы теллура предположительно состава Te₂²⁺, Te₄²⁺, Te₆²⁺, Te₈²⁺, но это не было доказано. Сольватированные частицы Te²⁺ были идентифицированы авторами [7] в том же расплаве в реакции смешения разбавленных растворов TeCl₄ и элементарного теллура. Наблюдаемая полоса частот абсорбции двухвалентного теллура (возможно, TeCl₆²⁻) интерпретирована как p – p -переходы с 5 p^2 конфигурации. Вольтамперометрическим методом [8] установлено, что осаждению теллура из рассматриваемых расплавов, содержащих 0,025M TeCl₄, на стеклоуглеродном катоде при $T = 423$ К предшествует волна восстановления ионов Te⁴⁺ до двухвалентного состояния. Ранее [9] сообщалось, что растворимые формы теллура в солевых расплавах представлены Te(IV), Te(II) и Te₄²⁺, при этом трудно идентифицировать окислительно-восстановительный потенциал, отвечающий соответствующей окислительно-восстановительной реакции.

В настоящей работе изучены кинетика и механизм анодных процессов на графитовом аноде в выбранном нами расплаве.

Экспериментальная часть

Легкоплавкие солевые смеси эвтектического состава готовили из индивидуальных солей марки ХЧ, высушенных при температуре 110 °С в течение 2 ч. Фторид калия предварительно обезвоживали при $t = 50 \pm 140$ °С, $\tau = 25$ ч, а затем плавил при $t = 900$ °С. Использовали теллур марки Т1 (99,3 % Те).

Экспериментальная ячейка для изучения электродных процессов и параметров электролиза в оксихлоридном и оксихлоридно-фторидном расплавах изображена на рис. 1.

Концентрацию ионов теллура в расплаве меняли добавкой через загрузочную кварцевую трубку 4 таблеток оксида теллура, изготовленных прессованием увлажненного порошка TeO₂ с последующей сушкой при $t = 110$ °С до достижения ими постоянной массы. Мольное отношение ионов фтора к ионам теллура в электролите задавали загрузкой предварительно проплавленного фторида натрия. В качестве контейнера для расплава использовали керамический тигель 6 из оксида магния.

Токоподвод к теллуру изготавливали из графитового стержня, изолированного от электролита керамической трубкой из оксида алюминия. Рабочая площадь жидкометаллического теллурического катода составляла 9,1 см².

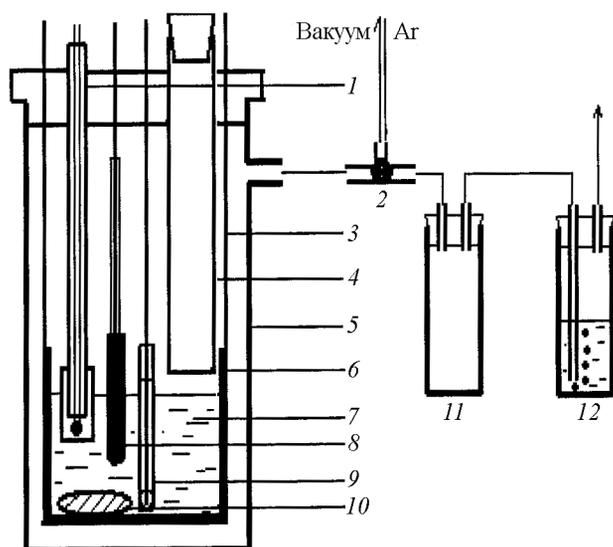


Рис. 1. Устройство электролитической ячейки для изучения электродных процессов

1 – хромель-алюмелевая термопара в чехле из оксида бериллия; 2 – газовый распределительный кран; 3 – подвеска из железной проволоки; 4 – кварцевая загрузочная трубка; 5 – кварцевая ячейка; 6 – керамический тигель; 7 – электролит; 8 – графитовый анод; 9 – электрод сравнения; 10 – теллур; 11 – буферная емкость; 12 – емкость с поглотительным раствором

Графитовый анод 8 имел небольшую конусность для облегчения удаления с его подошвы анодных газов. Рабочая поверхность анода, в зависимости от глубины погружения в электролит, изменялась в пределах 2,0–4,1 см².

Поляризацию измеряли относительно свинцового электрода сравнения 9, мас. %: Pb|68,1CsCl–16,3KCl–15,6NaCl + 5PbCl₂||, находившегося в алундовой трубке с асбестовой диафрагмой. В качестве токоподвода к жидкому свинцу служила проволока из более электроположительного металла – молибдена.

Рассчитанная по методике [5] и данным [10] температурная зависимость потенциала свинцового электрода сравнения относительно хлорного электрода сравнения составила

$$\Delta E_{\text{PbCl}_2/\text{Pb}} = -1,787 + 0,425 \cdot 10^{-3} T.$$

Температуру расплава контролировали отградуированной хромель-алюмелевой термопарой 1.

Для программного управления измерением и регистрацией вольт-амперных кривых, кривых отключения и включения с использованием системной платформы автоматизации на базе модулей РХИ от фирмы «National Instruments» (США) был разработан программный код создания виртуаль-

ных приборов: генератора импульсов специальных форм (для управления поляризующим током и синхронизации с регистрирующими приборами), полярнографа и регистратора (для измерения и записи задаваемых значений тока, напряжений отклика с ИР-компенсацией и без нее в реальном масштабе времени).

Опыты проводили в герметичной кварцевой ячейке 5. В начале эксперимента ячейку в течение 40 мин нагревали до 400 °С под вакуумом, затем через газовый распределительный кран 2 запускали в нее предварительно осушенный и очищенный пропусканием через нагретую до 800 °С губку титана аргон и доводили температуру до необходимой величины. Анодные газы отводили с помощью газового крана 2 через буферную емкость 11 в нейтрализатор 12 с поглотительным водным раствором (100–150 г/л NaOH). Очищенные от теллура, селена, мышьяка, хлора и диоксида углерода отходящие газы направлялись в вытяжку.

Результаты и их обсуждение

Пример определения по поляризационным кривым предельных токов перезаряда ионов $\text{Te}^{2+}/\text{Te}^{4+}$ ($i_{\text{пер}}$), остаточных ($i_{\text{ост}}$) и разряда кислородсодержащих ионов (i_{O_2}) показан на рис. 2.

На типичной анодной поляризационной кривой графитового анода в оксигалогенидном расплаве можно выделить несколько характерных участков.

Первый из них, при низких плотностях тока (до 0,01 А/см²), идущий практически без поляризации, мы связываем с установившимся самопроизвольным процессом перезаряда ионов Te^{2+} , Te^{4+} ($i_{\text{пер}}$), выравнивающего потенциалы электродов.

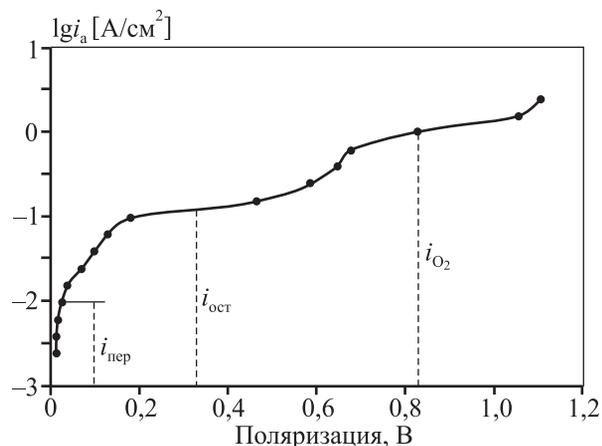
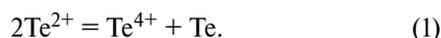


Рис. 2. Пример обработки анодных поляризационных кривых

Условия и результаты экспериментов

Номер опыта	Концентрация TeO_2 в электролите в пересчете на Te , мас. %	Мольное отношение F/Te	T , К	$i_{\text{пер}}$, A/cm^2	$i_{\text{ост}}$, A/cm^2	i_{O_2} , A/cm^2
1	0	—	872	0,004	0,004	0,15
2	2,0	—	873	0,006	0,062	0,79
3	4,2	—	880	0,010	0,126	1,00
4	8,0	—	888	0,020	0,204	1,20
5	8,0	1,0	888	0,021	0,251	1,20
6	8,0	2,1	886	0,024	0,314	1,50
7	0	—	874	0,008	0,013	0,04
8	1,9	4,7	885	0,016	0,158	0,63
9	3,9	4,1	880	0,020	0,158	1,00
10	7,6	4,7	883	0,038	0,316	1,58

Остаточные токи ($i_{\text{ост}}$), предшествующие разряду на аноде кислородсодержащих ионов, обусловлены окислением ионов Te^{2+} до Te^{4+} и растворением высидившегося на аноде теллура в результате диспропорционирования ионов Te^{2+} по реакции



При $i_a = 0,12 \text{ A}/\text{cm}^2$ достигается предельный ток этого процесса, а при $i_a = 1,0 \text{ A}/\text{cm}^2$ — предельный ток разряда кислородсодержащих ионов. При более высокой плотности тока потенциалы анода в хлоридно-оксидном расплаве свидетельствуют о выделении на нем газообразного хлора.

Условия проведения опытов и результаты изучения кинетики протекания процессов на графитовом аноде при электролитическом извлечении теллура из оксихлоридного и оксихлоридно-фторидного расплавов показаны на рис. 3 и представлены в таблице.

Фоновые поляризационные кривые в хлоридном (опыт 1) и хлоридно-фторидном (опыт 7) расплавах связаны с процессами коррозии металлического теллура в электролите и наличием в нем продуктов гидролиза. В хлоридном электролите меньше токи перезаряда и остаточные, но больше токи разряда кислородсодержащих ионов, что связано с более отрицательными потенциалами теллура и меньшей гидролизуемостью хлоридно-фторидных расплавов.

С повышением содержания оксида теллура в хлоридном электролите (опыты 2—4) происходит сближение потенциалов графитового и теллуристого электродов, закономерно возрастают токи $i_{\text{пер}}$, $i_{\text{ост}}$ и i_{O_2} . При этом потенциалы разряда кислородсодержащих ионов закономерно смещаются сторону электроотрицательных значений, свидетельствуя

о существовании в расплавах оксихлоридных ионов теллура. Выполненный ИК-спектрометрический анализ застывшего оксихлоридного электролита выявил наличие четкого максимума при $\nu = 489,01 \text{ cm}^{-1}$, отвечающего валентным колебаниям связей в комплексном анионе $[\text{TeO}_2\text{Cl}]^-$. Это позволило предложить механизм протекания процессов, происходящих в электролите и на графитовом аноде в исследуемых расплавах.

При введении таблетки TeO_2 в хлоридный расплав первоначально на поверхности контакта оксида с ионами хлора образуется достаточно прочный ($t_{\text{пл}} = 580 \text{ }^\circ\text{C}$) оксихлорид теллура:



Расплавившись в среде хлоридов щелочных металлов, оксихлорид теллура частично или полностью диссоциирует на ионы:



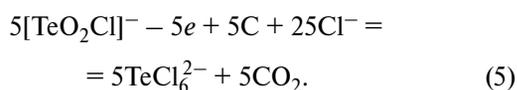
Связывание в цезиевой эктектике ионов Te^{4+} в прочные комплексные анионы $[\text{TeCl}_6]^{2-}$ способствует полноте протекания реакции (3).

Контакт 4-зарядных ионов с металлическим теллуrom приводит к образованию ионов двухвалентного теллура и процессам перезаряда ионов у различных электродов, диспропорционированию ионов Te^{2+} .

На графитовом аноде разряжаются как ионы O^{2-} , образуемые по реакциям (2) и (3):



так и 5 анионов $[\text{TeO}_2\text{Cl}]^-$, образовавшихся по реакции (3):



Это обеспечивает высокие скорости разряда на графитовом аноде кислородсодержащих анионов в оксихлоридном расплаве.

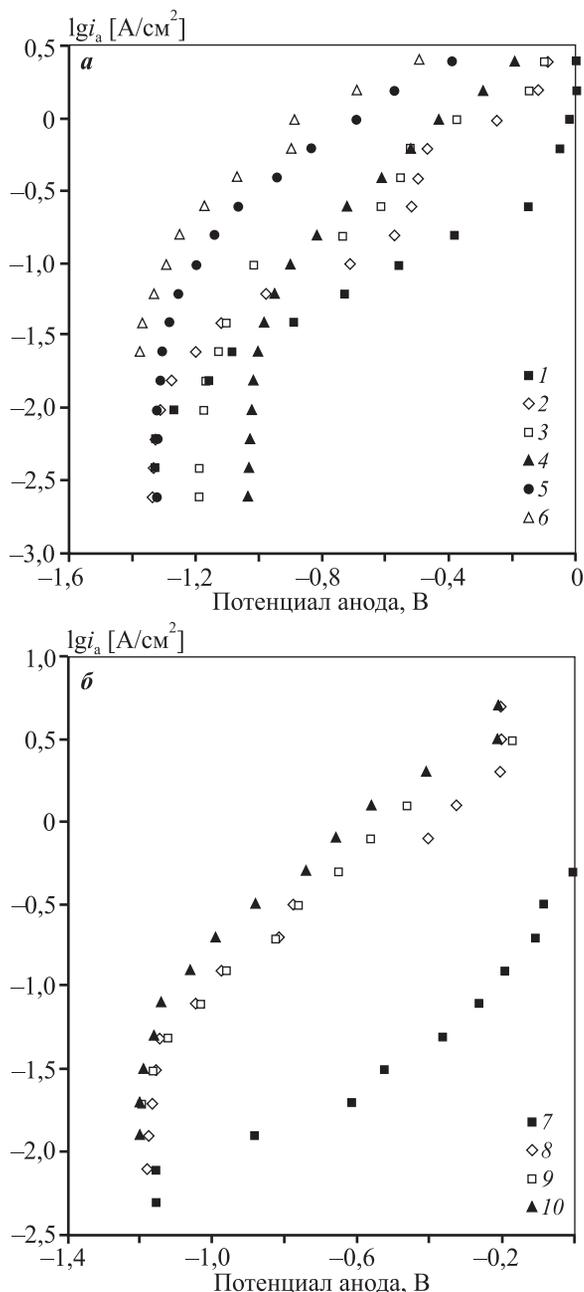


Рис. 3. Анодная поляризация графитового электрода относительно хлорного электрода сравнения в расплаве CsCl—KCl—NaCl—TeO₂—NaF в условиях опытов 1—10 (см. таблицу) Оцифровка значков соответствует нумерации опытов

Величины рассматриваемых предельных токов изменяются в процессе электролиза из-за изменения составов поверхностных слоев электролита и электродов.

Введение в оксихлоридный расплав ионов фтора приводит к дальнейшему сближению потенциалов анода и катода, значительному повышению токов перезаряда и остаточных, небольшому снижению токов разряда кислородсодержащих ионов. Объясняется это тем, что, поскольку отношение $m = \text{F}^-/\text{Te}^{4+}$ в расплавах не превышало 6, все ионы фтора связывались теллурием в более прочные, чем хлоридные, хлоридно-фторидные комплексы $[\text{TeF}_m\text{Cl}_{6-m}]^{2-}$ и не оказывали влияние на состав оксихлоридных комплексов, разряжающихся на графитовом аноде. ИК-спектры оксихлоридно-фторидного электролита подтвердили наличие в нем ионов $[\text{TeO}_2\text{Cl}]^-$ и отсутствие $[\text{TeO}_2\text{F}]^-$.

Заключение

Изучены последовательность и кинетика электродных процессов, происходящих на графитовом аноде в теллуриде содержащих оксигалогенидных расплавах. Предложен механизм наблюдаемых в электролите и на графитовом аноде процессов.

Литература

1. Наумов А.В., Наумова М.А. // Цвет. металлы. 2010. № 10. С. 6.
2. Сошникова Л.А., Езерницкая М.Е. // Там же. 1962. № 7. С. 60.
3. Ашихин В.В. Рафинирование черного свинца в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2009.
4. А.с. 165544 (СССР). Способ электролитического получения теллура / А.И. Аликперов, Г.Х. Эфендиев, П.Г. Рустамов. 1963.
5. Лебедев В.А. // Докл. АН 1993. Т. 330, № 5. С. 586.
6. Bierrum N.J. // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. P. 1965.
7. Niels B., Bjerrum J. // Ibid. 1971. Vol. 10, № 11. P. 2578.
8. Hirofumi Ebe, Mikato Ueda, Toshiaki Ohtsuka // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 53. P. 100.
9. Robinson J., Osteryong R.A. // J. Electrochem. Soc. 1978. Vol. 125. P. 1784.
10. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.