Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.

ОСОБЕННОСТИ ЦЕМЕНТАЦИИ И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ТЕЛЛУРА И СЕЛЕНА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Доктор техн. наук Т. Н. ГРЕЙВЕР
(Ленинградский горный ин-т)

Несмотря на многолетнее практическое применение приемов контактного восстановления и электровыделения селена и теллура, основная часть исследований выполнена на соединениях четырехвалентных селена и теллура. В данной работе рассмотрены различия в окислительно-восстановительных свойствах селена и теллура, а также кинетические особенности поведения некоторых их соединений, открывающие возможность создания новых эффективных приемов извлечения и очистки редких халькогенов.

Окислительно-восстановительные потенциалы систем, содержащих селен и теллур. Приводимые в литературе значения окислительно-восстановительных потенциалов систем, содержащих селен и теллур (таблица) не всегда согласуются с химическим поведением соответствующих соединений. Для уточнения причин этих расхождений ниже проанализированы литературные данные и выполнены некоторые дополнительные исследования.

Система Te(IV)/Te. Р. Шуман [46] измерил потенциал теллурового электрода в хлорной кислоте, насыщенной двуокисью теллура, и нашел потенциал системы (1)* $E_0 = +0{,}559$ *в*. Попытка воспроизвести эти измерения выявила разъедание теллурового электрода хлорной кислотой, следовательно, потенциалы, измеренные Р. Шуманом, относились к необратимой неравновесной системе.

Потенциал теллурового электрода в кислых растворах теллуристой кислоты в других работах измерялся в присутствии 2—6 н HCl [38, 39, 43]. Полученные значения потенциала, лежащие в интервале «от» 0,55 «до» 0,568, авторы приписывали либо системе $[TeCl_6]^{2-}/Te$ [34, 43], либо Te^{4+}/Te [21].

Существование свободного иона Te^{4+} в солянокислых растворах и иона $[TeCl_6]^{2-}$ в 2—6 н HCl не согласуется с данными исследований по комплексообразованию теллура [13, 20, 32, 33], согласно которым в слабосолянокислых растворах преобладает катион $[TeOOH]^+$, в более крепких (0,5—3 н) — нейтральные частицы $[TeOOHCl]$ и $[TeOCl_2]$,

* Здесь и далее номера систем в тексте совпадают с номерами систем в таблице.

Окислительно-восстановительные потенциалы систем, содержащих селен и теллур

Номер системы	Система	E_0, *в*	Литература
1	$2H_2O+Te=TeOOH^++3H^++4e$	+0,559 +0,61 **	46
1'	$3H_2O+Te=H_2TeO_3+4H^++4e$	+1,01	По расчету
1''	$3H_2O+Te=HTeO_3^-+5H^++4e$	+0,58	По расчету
2	$Te+6OH^-=Te(OH)_6^{2-}+4e$	—0,42 —0,40 **	
3	$Te+3S^{2-}=TeS_3^{2-}+4e$	—0,56 *	4
4	$Te+4OH^-=Te(OH)_4+4e$	—0,33 **	
5	$Te+6OH^-=TeO_3^{2-}+3H_2O+4e$	—0,57	17
6	$4H_2O+TeO_{2кр}=H_6TeO_{6кр}+2H^++2e$	1,02 0,4	17 17
7	$2OH^-+TeO_3^{2-}=TeO_4^{2-}+H_2O+2e$	$0,01<E_0<0,4$ *	
8	$Se+3H_2O=H_2SeO_3+4H^++4e$	0,74	17,44
8'	$Se+3H_2O=HSe^-{}_3+5H^++4e$	0,77	По расчету
9	$Se+6OH^-=SeO_3^{2-}+3H_2O+4e$	—0,36	17
10	$H_2SeO_3+H_2O=SeO_4^{2-}+4H^++2e$	1,15	17,45
10'	$HSeO_3+H_2O=SeO_4^{2-}+3H^++2e$	1,08	По расчету
11	$SeO_3^{2-}+2OH^-=SeO_4^{2-}+H_2O+2e$	—0,05	17
12	$H_2Se=Se+2H^++2e$	—0,40	17
12'	$HSe^-=Se+H^++2e$	—0,51	По расчету
13	$H_2Te=Te+2H^++2e$	—0,72	17
13'	$HTe^-=Te+H^++2e$	—0,82	По расчету
14	$Se^{2-}=Se+2e$	—0,92	17
15	$Te^{2-}=Te+2e$	—1,14	17
16	$Te_2^{2-}O_4^{2-}=2Te+2e$	—0,84	17
17	$Se_4^{2-}=4Se+2e$	—0,42 *	73 8
18	$SSe_2^{2-}=2Se+S+2e$	—0,38 *	74 9
19	$TeSe_3^{2-}=Te+3Se+2e$	—0,38 *	37 10

Примечание. Знаком * помечены наши данные; знаком ** — данные, публикуемые впервые.

а в крепких солянокислых растворах — анионные оксихлоридные комплексы. Независимость потенциала теллурового электрода от pH при концентрации соляной кислоты 2—3 н [21] является, очевидно, следствием не отсутствия комплексообразования, а сложного состава раствора — наличия ряда комплексов, соотношение между концентрациями которых меняется в указанном интервале кислотности при незначительном изменении активности свободного иона Te^{4+}.

Для дальнейшего изучения этого вопроса был измерен потенциал теллурового электрода в растворах серной кислоты, содержащих 0,01 *м/л* теллура (IV). Измерения осуществлялись прямым компенсационным методом потенциометром Р-307, при температуре 25±0,05° С, рабочим электродом служил плавленый теллур марки Т-А1, электрод сравнения — насыщенный каломельный. Стабильный потенциал устанавливался за 20—30 *мин* и удовлетворительно воспроизводился; pH растворов измерялось ламповым потенциометром ЛПМ-60М. По полученным данным рассчитывался нормальный потенциал теллурового электрода при допущении, что коэффициент активности теллура (IV) равен 0,15 *.

* Средний коэффициент активности серной кислоты в этих растворах равен 0,15—0,2 [19], для теллуристой кислоты он должен быть близок к этой величине.

При изменении концентрации серной кислоты от 0,1 до 6 моляльной потенциал теллурового электрода возрастает от 0,56 *в* до 0,62 *в* (рис. 1), он не зависит от концентрации сульфата натрия, но лишь от pH раствора; $\frac{\partial E}{\partial pH} = -0{,}0462$ *в*, что соответствует третьему порядку реакции по ионам H^+. С учетом известных данных [20], это позволяет предположить, что теллур представлен ионом $[TeOOH]^+$, разряжающимся по уравнению (1). Нормальный потенциал этой системы $E_0 = 0{,}61$ *в* выше значения $+0{,}559$ *в*, найденного Р. Шуманом [46]. Нормальный потенциал системы Te^{4+}/Te, очевидно, выше, чем системы $[TeOOH]^+/Te$, т. е. существенно выше данных, приводимых в литературе.

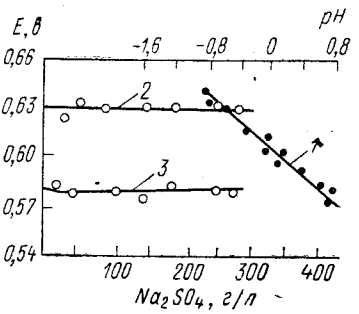


Рис. 1. Зависимость нормального потенциала теллурового электрода от pH (*1*) и концентрации сульфата натрия при pH 0,5 (*2*) и pH 1,0 (*3*) в сернокислых растворах, содержащих теллуристую кислоту

Ионный состав растворов, содержащих теллур (IV) при pH = 2÷4 и потенциал соответствующей системы подлежат уточнению. Учитывая значения констант диссоциации теллуристой кислоты ($K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$), можно допустить, что в указанном интервале pH преобладает ион $HTeO_3^-$; потенциал соответствующей системы (1″), рассчитанный по термодинамическим данным, составляет 0,58 *в*.

Аналогично рассчитаны потенциалы систем (10'), (8'), (10'), (12'), (13'); по константам диссоциации соответствующих кислот оценены области преобладания ионов различного состава (рис. 2).

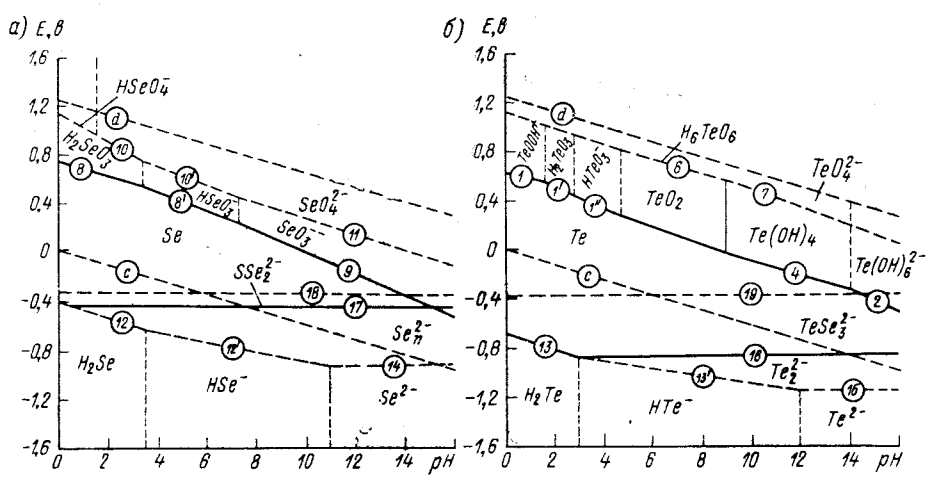


Рис. 2. Диаграмма равновесия: *а* — селен—вода, *б* — теллур—вода

с — равновесный потенциал выделения водорода; *d* — равновесный потенциал выделения кислорода (номера на кривых соответствуют порядковым номерам систем, приведенных в таблице)

При погружении теллурового электрода в щелочные растворы теллуристых солей и чистые растворы щелочи устанавливается стационарный потенциал, величина которого быстро растет при снижении кон-

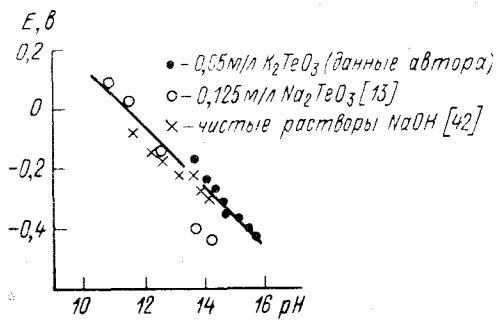


Рис. 3. Стационарный потенциал теллурового электрода в растворах чистой щелочи и щелочных растворах теллурита калия при температуре 25° С

центрации щелочи (рис. 3). Этот потенциал отвечает процессу саморастворения теллура в щелочи; нормальный потенциал системы (2) найден по пересечению продолжения тафелевских участков катодной и анодной поляризационных кривых, полученных в растворах 2,15 н NaOH, и составляет — 0,412*в* [15].

Как показали исследования, введение сульфида в количестве 10—20% от теллура связывает 3—5% теллура в тритиотеллурит, что не может существенно отразиться на равновесном потенциале теллурового электрода; измеренный стационарный потенциал в этом случае сдвигается в электроотрицательную область на 0,15—0,20 *в* и достигает в 1 н NaOH значения 0,35 *в*, в 2,1 н NaOH 0,39—(—0,41) *в*; последнее близко к величине —0,412 *в*, найденной при той же концентрации едкого натра. По-видимому, поверхностно-активный ион S^{2-} вытесняет с поверхности электрода адсорбированный кислород и препятствует саморастворению теллура.

Величину нормального потенциала системы Te(IV)/Te в щелочной среде можно оценить сопоставлением его с нормальным потенциалом системы (3), определенным ранее и равным —0,56 *в* [4]. Константа устойчивости тритиотеллуритного комплекса в 1 н NaOH имеет значение $K=10^{15,32}$ [5]. Соотношение между нормальным потенциалом теллурового электрода в растворе оксисолей (E_0) и тиосолей теллура (E_0') выражается зависимостью

$$E_0=E_0'+\frac{2,3RT}{4F}\lg K$$

и, с учетом приведенных значений, $E_0=-0,33$ *в*. Так как в растворах 1 н NaOH теллур представлен гидроксокомплексом $Te(OH)_4$ [15], найденный потенциал отвечает системе (4) и существенно более электроположителен, чем рассчитанный В. Латимером [17] для щелочных сред в предположении протекания процесса (5).

Система Te(VI)/Te(IV). Для системы (6) В. Латимер [17] приводит значение $E_0=+1,02$ *в*, которое согласуется с известными химическими свойствами этой системы. Для щелочных растворов Латимер оценил редокспотенциал системы (7) весьма ориентировочно из тех соображений, что теллурит окисляется гипоиодитом до теллурата; это позволяет ограничить искомую величину лишь с одной стороны, указав, что она меньше +0,40 *в*. Теллур (IV) не окисляется в щелочной среде до шестивалентного селитрой; потенциал системы NO_3^-/NO_2^- в щелочной среде равен +0,01 *в*; эта величина определяет нижнюю границу искомого потенциала.

Прямое измерение окислительно-восстановительного потенциала раствора, содержащего по 0,1 *м/л* Te (IV) и Te (VI) и 1 *м/л* KOH при 25° С дает значение потенциала +0,10 *в*. Эта величина согласуется с химическим поведением данной системы, но подлежит уточнению, так как потенциал платинового электрода ввиду инертности теллурат-иона может существенно отличаться от равновесного.

Системы Se(IV)/Se и Se(VI)/Se(IV). В кислых растворах, содержащих селенистую кислоту, восстановление селена различными восстановителями протекает быстро и полно. Исследование окислительно-восстановительного потенциала системы Se(IV)/Se в солянокислых растворах, выполненное методом редоксметрического титрования хлористым оловом в растворах HCl [21] выявило четвертый порядок реакции по активности ионов водорода при pH 0 — —1,6, что объяснено протеканием процесса (8). При pH<—1,6 потенциал системы не зависит от pH, что, по мнению авторов, связано с образованием свободного иона Se^{4+}, а нормальный потенциал системы Se^{4+}/Se определен равным —0,846 *в*. Учитывая, что в весьма концентрированных растворах соляной кислоты возможно образование хлоридных комплексов селена, целесообразно, по аналогии с измерениями, выполненными для системы Te(IV)/Te, измерить потенциал системы Se(IV)/Se в сернокислой среде.

Рассчитанный В. Латимером [17] потенциал системы (9) в щелочной среде, равный —0,36 *в*, координируется с химическим поведением растворов селенитов щелочных металлов.

Общеизвестна трудная восстановимость селенат-иона, не согласующаяся с термохимической его характеристикой. В щелочной среде селенат-ион не восстанавливается ни одним из известных восстановителей при температурах кипения растворов, но в автоклаве при температурах 150—200° С и выше легко восстанавливается слабыми восстановителями, даже серой и селеном [16, 25].

В нейтральных и щелочных растворах селенистая кислота анодно окисляется до селеновой [35]. В то же время, как показали эксперименты, при отсутствии галогенид-ионов селенат-ион, в отличие от селенит-иона, не восстанавливается катодно в интервале pH 0,28—13,5.

Как известно, в кислой среде селеновая кислота восстанавливается ионами галогенов легче, чем более сильными восстановителями, причем этот процесс протекает при высокой кислотности — в 40%-ной соляной или другой галогеноводородной кислоте, т. е. в растворах с высокими активностями иона водорода и галогенид-иона. По-видимому, первый за счет образования водородных связей ослабляет связи Se—O, второй может непосредственно входить во внутреннюю сферу комплекса, что облегчает протекание реакции восстановления. Характерно, что и при отсутствии ионов галогенов достаточно высокая концентрация ионов водорода (например, при осуществлении процесса в концентрированной серной кислоте) позволяет восстановить селеновую кислоту относительно слабыми восстановителями. В концентрированных растворах селеновая кислота, так же как и серная, является сильным окислителем. Повышение температуры оказывает такое же действие, как повышение кислотности.

Таким образом, потенциал системы (10), найденный экспериментально [45], и потенциал системы (11), рассчитанный В. Латимером [17], не согласуются с химическим поведением этих систем, вероятно, вследствие кинетической инертности селенат-ионов.

Системы, содержащие простые и смешанные халькогениды. Потенциалы систем (12—16) известны из литературы. Приведенные в таблице потенциалы систем (3, 17—19) впервые определены в работах Ленинградского горного института.

На рис. 2 представлены данные таблицы в виде диаграмм Пурбе с учетом реального состава систем. Эти диаграммы наглядно иллюстрируют неустойчивость ионов моноселенида и дителлурида при pH<15 и иона монотеллурита даже при pH=16, теоретически способных вос-

станавливать ионы водорода. Существование ионов моноселенида, моно- и дителлурида в водных растворах при pH<15 связано с метастабильностью систем, обусловленной высоким перенапряжением выделения водорода. Очевидно также, что моноселенид и моно- и дителлурид не могут сосуществовать с оксисолями селена и теллура, но будут окисляться ими с выделением элементарных халькогенов.

Значительно большей устойчивостью отличаются смешанные халькогениды: сульфоселенид-ион SSe_2^{2-} образуется легче тетраселенида и может сосуществовать с оксисолями селена при меньших значениях pH. Аналогично триселенотеллурит значительно устойчивее дителлурида, может образовывать стабильные растворы в широком диапазоне pH (pH>6) и сосуществовать с оксисолями при pH⩾14. Эти особенности смешанных халькогенидов влияют на процессы совместного восстановления халькогенидов в водных растворах.

Окислительно-восстановительные потенциалы систем Se(IV)/Se и Te(IV)/Te в щелочной среде весьма близки, в кислой отличаются только на 0,13 *в*; соответственно, последовательность восстановления четырехвалентных соединений селена и теллура должна определяться в основном кинетическими факторами.

Цементация селена и теллура. В литературе имеются сведения о возможности цементации селена (IV) и теллура (IV) в щелочных и кислых средах на различных металлах и амальгамах [14, 18, 30, 36, 41]. При цементации амальгамами цинка и кадмия селен и теллур восстанавливаются в кислых растворах до элементарного состояния, причем элементарный селен далее вступает в реакцию с ртутью, образуя селенид ртути [30]. При цементации селена медью образуется селенид меди [18]. Цементация полнее и быстрее идет на парах металлов медь—цинк, медь—железо, платина—никель [18, 41]. Варьируя pH раствора в присутствии винной кислоты можно выделить селен и теллур либо коллективно (pH 7,5—9), либо селективно сцементировать селен (pH 1—2) [41]. В карбонатных растворах теллур (IV) количественно восстанавливается амальгамой цинка, а селен не восстанавливается вообще [30]. При цементации селена и теллура медным порошком из сернокислых растворов увеличение кислотности раствора от 15 до 50 *г/л* заметно ускоряет процесс цементации, в то время как повышение температуры от 20 до 80° С не влияет на скорость процесса цементации селена и несколько уменьшает скорость цементации теллура [14]. Данные о поведении соединений шестивалентных селена и теллура в литературе отсутствуют, несмотря на несомненный интерес с теоретической и прикладной точек зрения. В связи с этим были поставлены соответствующие эксперименты.

Цементация медью из сернокислых растворов. Цементации подвергались синтетические растворы, содержащие вариантные количества серной, теллуристой, селенистой, теллуровой и селеновой кислот, а также технологические растворы различного состава. Цементация осуществлялась высевками (крупной фракцией) электролитического медного порошка при механическом перемешивании. Масштаб лабораторных опытов 250—1000 *мл*, укрупненно-лабораторных — до 3—10 *л*. Расход медного порошка приблизительно три весовые части на одну весовую часть халькогенов. Результаты экспериментов представлены на рис. 4—6.

Как видно из этих данных, теллур (IV), как и селен (IV), цементируется медью из сернокислых растворов тем быстрее, чем выше температура. В отличие от четырехвалентного шестивалентные селен

и теллур цементируются только при температурах, близких к 100° С (рис. 4 и 5).

При совместном присутствии селена и теллура в равных концентрациях сначала преимущественно цементируется теллур (IV), но когда его концентрация в растворе существенно снижается, оба элемента цементируются совместно (рис. 6, *а*). Преимущественная цементация теллура (VI) по сравнению с селеном (VI) проявляется еще более резко (рис. 6, *б*).

Повышение кислотности раствора от 2 до 20% значительно увеличивает скорость цементации редких халькогенов обеих степеней окисления. Во всех случаях порядок реакции по концентрации кислоты близок к первому. Повышение концентрации меди в растворе уменьшает скорость цементации (рис. 4, *в*, *г*).

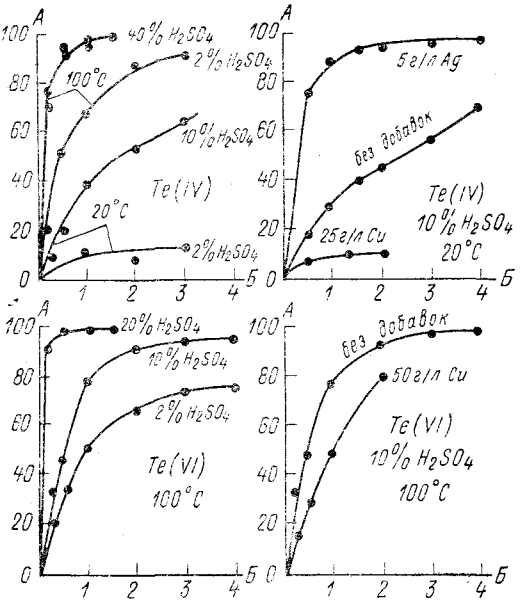


Рис. 4. Кинетика цементации теллура медным порошком из сульфатных растворов:

А — извлечение теллура в цементат, %; *Б* — продолжительность цементации, *ч*; (исходная концентрация теллура в растворе 1 *г/л*)

Теллуровые цементаты, выделенные из сульфатных растворов, обычно содержат по 40—50% теллура и меди, селеновые 65—69% селена и 31—39% меди. Рентгеноструктурный анализ* показывает, что основными формами селена и теллура в цементатах являются селениды и теллуриды меди; длительная аэрация в растворе серной кислоты приводит к обезмеживанию цементатов и образованию элементарных халькогенов.

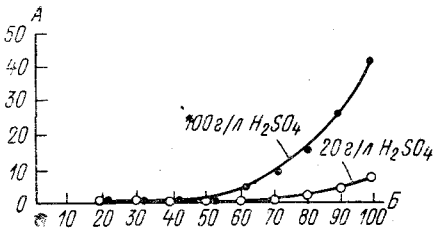


Рис. 5. Влияние температуры на извлечение селена (VI) в медный цементат из сернокислых растворов:

А — извлечение селена в цементат, %; *Б* — температура, °С (продолжительность цементации 30 *мин* расход меди 75 *г/л*, исходная концентрация селена 35 *г/л*)

Присутствие ионов серебра заметно ускоряет цементацию селена и теллура (рис. 4, *в*); при этом установлено образование халькогенидов серебра и тройных соединений типа CuAgSe. Любопытно, что цементация четырехвалентных халькогенов в присутствии серебра, взятого в количестве, несколько превышающем теоретически необходимое для связывания селена и теллура, меняет последовательность выделения халькогенов: сначала преимущественно осаждается селенид, а затем теллурид серебра (рис. 6, *в*).

Как известно, благородные металлы (платина, палладий, золото и серебро) могут быть выделены из растворов медным порошком при комнатной температуре. Ввиду того, что шестивалентные халькогены

* Рентгеноструктурный анализ выполнен канд. геол.-мин. наук Э. П. Сальдау.

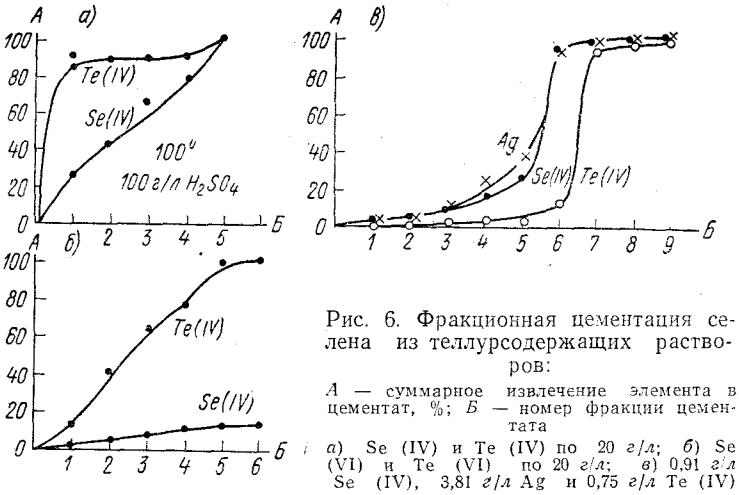


Рис. 6. Фракционная цементация селена из теллурсодержащих растворов:

А — суммарное извлечение элемента в цементат, %; *Б* — номер фракции цементата

а) Se (IV) и Te (IV) по 20 *г/л*; *б*) Se (VI) и Te (VI) по 20 *г/л*; *в*) 0,91 *г/л* Se (IV), 3,81 *г/л* Ag и 0,75 *г/л* Te (IV)

не цементируются при этих условиях, может быть осуществлена селективная цементация благородных металлов при низких температурах и последующая цементация халькогенов при температурах 100° С и выше [6]. В присутствии четырехвалентных халькогенов фракционная цементация не обеспечивает селекции их от благородных металлов.

Цементация селена и теллура алюминиевым порошком из щелочных растворов. Цементация теллура изучалась на растворах, содержащих его в различных степенях окисления (IV, VI) при вариантной концентрации едкого калия. Объем рабочих растворов — 200 *мл*, содержание каждого из контролируемых элементов в данной степени окисления 4 *г/л*. Алюминиевый порошок марки ПА-4 в количестве 10 *г/л* вводился в раствор, термостатированный в водяном термостате и перемешиваемый пропеллерной мешалкой.

Теллур (IV) цементируется уже при 20° С (рис. 6), причем скорость цементации резко возрастала с ростом концентрации едкого кали от 0,1 до 0,25 *м/л* (рис. 7, *а*). В присутствии шестивалентного теллура наблюдается некоторое торможение цементации последних порций четырехвалентного теллура, связанное с одновременной цементацией шестивалентного теллура. Шестивалентный теллур при отсутствии четырехвалентного цементируется лишь немногим медленнее последнего, однако при их одновременном присутствии восстановление Te (IV) предшествует восстановлению Te (VI) (рис. 7, *б*).

Селен (IV) цементируется из щелочных растворов труднее, чем теллур (VI). В растворе 1н КОН при температуре 60° С селен цементируется только при отсутствии теллура; в присутствии теллура даже при весьма глубоком его выделении селен не цементируется. Так, из растворов, содержащих 70—90 *г/л* теллурита и 9—13 *г/л* селенита натрия, были получены цементаты, содержащие 30—60% теллура и лишь 0,2—0,9% селена.

При избытке алюминия по окончании цементации теллур восстанавливается до теллурида. Эти стадии частично накладываются друг на друга. Однако, благодаря реакции диспропорционирования

$$2Te_2^{2-} + TeO_3^{2-} + 3H_2O = 5Te + 6OH^-,$$

теллурид не может накапливаться в растворе в присутствии значительных концентраций теллурита. После завершения процесса цементации

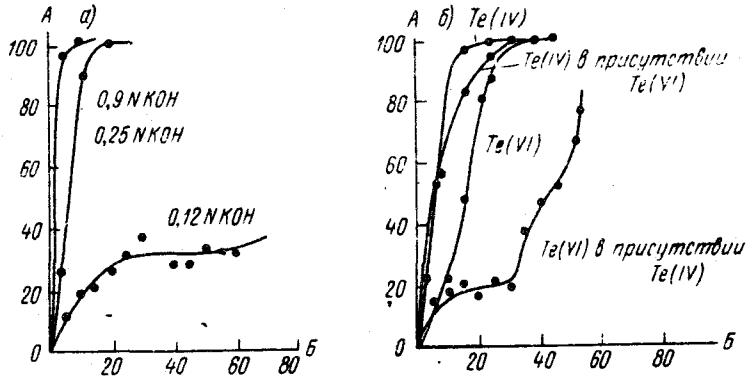


Рис. 7. Цементация теллура из щелочных растворов алюминиевым порошком (температура 20° С; концентрация теллура данной степени окисления 4 *г/л*; расход алюминиевого порошка 10 *г/л*)

создаются условия для формирования теллуридного раствора [19]. Если в растворе присутствует селен (IV), то в конце процесса цементации теллура появляется характерное красно-коричневое («селенидное») окрашивание и наблюдается частичный обратный переход теллура в раствор в виде иона $TeSe_3^{2-}$, который, как показано выше, может сосуществовать в щелочных растворах с селенит- и теллурит-ионами, а также с кинетически более инертными селенат- и теллурат-ионами. Легкость образования селенотеллурита определяет специфическое поведение селена при цементации щелочных теллуристых растворов алюминиевым порошком: селен не выделяется в цементат, но при избытке восстановителя образует селенотеллурит, увлекая за собой в раствор выделенный ранее теллур.

Дальнейшее введение восстановителя (например, алюминиевого порошка) приводит к растворению халькогенов с образованием простых и смешанных халькогенидов. При высоком содержании селена в растворе обеспечить глубокое осаждение теллура цементацией не удается.

Шестивалентный селен в щелочной среде при температурах до 100° и нормальном давлении не цементируется алюминиевым порошком даже при высокой концентрации щелочи (до 2н) и большой продолжительности процесса, а также не восстанавливается другими известными восстановителями, что, как отмечалось выше, обусловлено кинетическими факторами.

Особенности электрохимического выделения теллура из щелочных электролитов различного состава. *Электролиз растворов оксисолей теллура.*

Вопросы теории электролиза теллуритных растворов изучены наиболее подробно [15, 28, 28, 37]. Теллуровый электрод в щелочном растворе теллурита натрия сильно поляризуется, что характерно для процессов разряда на катоде прочных анионных комплексов. Токи обмена малы и равны $\sim 10^{-4}$ *а/см*^{2} [15]. Это определяет мелкокристаллическую структуру катодного осадка. Величина предельных токов почти линейно возрастает с ростом температуры и концентрации теллура [37] и существенно убывает при увеличении концентрации свободной щелочи [29]. На предельном токе теллур осаждается в виде тонкого порошка.

Несмотря на отмеченную близость потенциалов систем Te(IV)/Te и Se(IV)/Se в щелочных средах, теллур преимущественно осаждается раньше селена [1].

Электроосаждение теллура из щелочных растворов теллурита натрия впервые было разработано и освоено в промышленности благодаря работам А. П. Гаева [2, 3]. Аналогичные патенты были впоследствии получены в США и Японии [31, 49]. Метод получил широкое промышленное применение не только в СССР, но и в Канаде, Перу, Японии. Он проанализирован в работе [29].

Электроосаждение теллура используется как завершающая стадия переработки его двуокиси: очищенная двуокись теллура растворяется в растворе едкого натра, который направляется на электролиз. Электролиз осуществляется при температуре 40—45°, в электролите содержится 100—300 *г/л* теллура и 60—80 *г/л* едкого натра при плотности тока от 50 до 200 *а/м²* (в зависимости от содержания теллура в электролите). Электроды — нержавеющая сталь. Выход по току близок к 100%, причем осадок представляет собой плотные, но пористые хрупкие пластины.

Отработанный электролит направляется на выщелачивание новых порций двуокиси; селен накапливается в электролите и по достижении его концентрации ~10 *г/л* электролит выводится для выделения селена. Кратность очистки от селена 50—200 раз.

Другой вариант данного процесса — электроосаждение теллура в виде теллурового концентрата из бедных им растворов сложного состава — испытывался на отечественных свинцовых заводах как метод глубокого осаждения теллура. При этом вместе с теллуром на катоде осаждались свинец и другие примеси, разубоживая теллуровый концентрат [12, 23].

Этот прием был применен ЛГИ как метод получения теллурового концентрата из растворов от выщелачивания богатых селеном содовых шлаков [7]. Растворы содержат значительные количества тяжелых металлов (свинца, меди, серебра и др.); для их осаждения в конце процесса выщелачивания шлаков рекомендовано вводить сернистый натрий. Очищенный раствор после тщательной фильтрации направляется на электроосаждение теллура. Поскольку теллуровый концентрат предназначается для последующей гидрометаллургической перечистки с целью получения порошкообразного осадка, электролиз осуществляется при высоких плотностях тока (~500 *а/м²*).

Селена в исходном электролите содержится 20—50% от теллура (20—40 *г/л* селена и 50—80 *г/л* теллура); по мере осаждения теллура отношение концентрации селена и теллура в электролите резко возрастает, так как для получения высокого извлечения теллура необходимо снизить его концентрацию до ~1 *г/л*. При этом, как показано выше, возрастает вероятность образования селеносоли теллура $TeSe_3^{2-}$, затрудняющей глубокое осаждение теллура. Образованию селеносоли при электролизе препятствует низкая температура (15—20°) и интенсивная циркуляция электролита (трехкратная смена электролита в ванне за 1 *ч*). Соблюдение этих условий позволило успешно освоить в промышленности метод глубокого селективного электроосаждения теллура из растворов с высокой концентрацией селена. Поскольку электроотрицательные примеси в основном концентрируются в электролите, а более электроположительные, чем теллур (например, серебро, медь и свинец), осаждаются на стадии приготовления растворов, из сложных по составу промышленных растворов от выщелачивания содотеллуровых шлаков осаждается высококачественный теллуровый продукт. Выход теллура по току, согласно промышленным данным, относительно высок: в начале процесса вплоть до снижения концентрации теллура до 10—20 *г/л* он составляет ~80%, а в среднем за весь

процесс ~60%, что при указанной высокой плотности тока определяет компактность электролизеров.

Основным анодным процессом является выделение кислорода, однако известно, что при высоких плотностях тока наблюдается образование ортотеллурата натрия, пассивирующего анод [29]. В растворах от выщелачивания шлаков, содержащих высокую концентрацию карбоната натрия, подобное явление не наблюдается. Исходные растворы содержат 1—3 *г/л* теллура (VI), причем концентрация его в процессе электролиза практически не изменяется. А. Меллор, ссылаясь на работу Э. Миллера, указывал на невозможность электрохимического осаждения теллуратов из теллуратных растворов. Однако этот вывод не подтвердился: как показали эксперименты, теллур может катодно осаждаться из теллуратных растворов.

Стационарный потенциал теллурового электрода в растворе теллурата калия более электроположителен, чем в растворах теллурита, но наложение весьма небольших поляризующих токов меняет относительные значения этих потенциалов. При электролизе теллуратных растворов, несмотря на то, что потенциал системы Te(VI)/Te(IV) значительно более электроположителен, чем системы Te(IV)/Te, теллурит в растворе не накапливается в сколько-нибудь значительных количествах. Напротив, при электролизе теллуритных растворов, содержащих теллурат, последний преимущественно концентрируется в отработанном электролите и восстанавливается в последнюю очередь.

Теллуритные растворы могут быть использованы как электролит для электрорафинирования теллура. Однако характерные для этого процесса высокая электродная поляризация, низкий электрохимический эквивалент теллура и относительно небольшие величины предельных токов позволяют отдать предпочтение другому варианту — электрорафинированию в теллуридном электролите.

Тиотеллуритные растворы. Электролиз тиосолей, широко используемый в гидрометаллургии сурьмы, олова и ртути, применительно к теллуру был впервые изучен в ЛГИ [11]. Как отмечалось выше, стационарный потенциал теллурового электрода в растворе его тиосолей близок к равновесному. Поляризационные кривые в этом случае не имеют скачка, наблюдаемого при использовании в качестве электролита раствора оксисолей теллура; предельные токи в тиотеллуритных растворах в 1,5—2 раза выше, чем в оксителлуритных [11].

Анодный процесс на нерастворимом аноде при плотностях тока 300—400 *а/м*^{2} сопровождается образованием полисульфидов, которые восстанавливаются на катоде, снижая выход по току с 90—98% до 50—60%. Повышая анодную плотность тока, можно сделать основным анодным процессом выделение кислорода. Во избежание пассивации анода необходимо присутствие в электролите 20—40 *г/л* едкого натра.

Более электроотрицательные, чем теллур, элементы (сурьма, мышьяк) остаются в электролите. Более электроположительные (золото, серебро, ртуть, медь) могут быть выделены предварительной цементацией теллуром или соосаждены с небольшим количеством теллура. Селен частично осаждается с теллуром на катоде. Повышение температуры снижает степень соосаждения селена с теллуром, но даже при 80° она составляет 10—15%.

Электроосаждение теллура из тиотеллуритных растворов сопровождается образованием наиболее плотных блестящих катодных осадков различной толщины и может быть использовано для получения теллуровых покрытий.

Для переработки сложных продуктов, содержащих двуокись теллура или элементарный теллур, может быть предложена схема с оборотом отработанного электролита на выщелачивание теллура. Если в исходном материале преобладает окисленный теллур, анодную плотность тока следует поддерживать в пределах 600—800 *а/м²*, чтобы регенерировать моносульфид, необходимый для выщелачивания

$$TeO_2 + 3Na_2S + 2H_2O = Na_2TeS_3 + 4NaOH.$$

Если же в исходном материале преобладает элементарный теллур или теллуриды, анодную плотность тока следует поддерживать в пределах 300—400 *а/м²*, регенерируя необходимые для последующего выщелачивания теллура полисульфиды:

$$Te + Na_2S = Na_2TeS_3,$$

$$MeTe + 2Na_2S_3 = Na_2TeS_3 + MeS + Na_2S_2.$$

Однако эта технология неприменима для теллуровых продуктов с высоким содержанием селена.

Теллуридные растворы. Еще в 1905 г. Э. Миллер и Р. Лугас [42] показали, что при катодной поляризации теллурового электрода в растворе едкого натра теллур переходит в раствор в виде дителлурид-иона. Аналогичные данные впоследствии были получены И. Казарновским [39], Д. Райхинштейном [43] и позднее подтверждены С. Авадом [37].

Метод катодного растворения теллура в щелочных растворах запатентован в Японии [22]. Согласно этому патенту, теллуровый катод растворяют в щелочном растворе, а полученный дителлуридный раствор продувают воздухом для осаждения теллура. Детальное описание этого метода в литературе отсутствует.

Как показали исследования *, при электролизе щелочного раствора с теллуровым катодом и нерастворимым анодом (нержавеющая сталь) наблюдается образование на катоде темно-фиолетового дителлуридного раствора, который струйками опускается на дно, причем при отсутствии перемешивания видна четкая граница между ним и бесцветным раствором щелочи.

В первый период электролиза на аноде выделялся кислород; во избежание окисления теллурида в этот период анод незначительно погружали в электролит, оставляя его в бесцветном растворе щелочи. После накопления теллурида в растворе в количестве 80—100 *г/л* электролит перемешивали, анод погружали на ту же глубину, что и катод. При появлении в анодном пространстве дителлурид-иона основным анодным процессом становится окисление дителлурида с образованием элементарного теллура.

Катодное растворение теллура сопровождается обеднением католита щелочью, что может вызвать образование теллуроводорода. При использовании вариантов катодного растворения или электрорафинирования теллура необходимо хорошее перемешивание электролита и высокая концентрация в нем свободной щелочи. Во избежание окисления теллуридного электролита в технологических экспериментах применялся парафин, плавающий на поверхности горячего электролита (60—80° С).

---

* Работа выполнена автором статьи совместно с доцентом М. Д. Остробродом.

Электрохимическое осаждение теллура на аноде возможно также из теллуридных растворов, полученных не электрохимическим путем. При этом используется нерастворимый катод (например, нержавеющая сталь), а основным катодным процессом является выделение водорода; однако ввиду большого перенапряжения, характерного для этого процесса, одновременно с ним дителлурид восстанавливается до монотеллурида. В результате анодный выход по току снижается в 2—2,5 раза, так как в этом случае на аноде в первую очередь монотеллурид окисляется до дителлурида.

В отличие от катодной поляризации теллурового электрода в теллуритных, теллуратных и тиотеллуритных электролитах перенапряжение при осаждении теллура из теллуридных растворов чрезвычайно мало. Так, при плотности тока 700 *а/м*², 50—80 *г/л* теллура и температуре 60° С сдвиг потенциала анода составлял не более 0,05 *в*, а при величине поляризующего тока 14 000 *а/м*² только 0,3 *в*, причем предельный ток не был достигнут. Это различие обусловлено разной природой рассматриваемых комплексных соединений теллура. В первых трех типах растворов теллур находится в виде положительно заряженного иона, являющегося центром очень прочных отрицательно заряженных анионных комплексов, из-за отрицательного заряда которых катодное пространство ими обеднено, непосредственный их разряд на катоде не происходит, но протекает сложный многостадийный процесс диссоциации комплекса и последовательной передачи электронов ряду промежуточных соединений. Иначе обстоит дело при анодном осаждении теллура из теллуридного раствора. В этом случае в анодном пространстве за счет электропереноса восполняется убыль теллурид-ионов, которые, в соответствии со знаком их заряда, могут сорбироваться непосредственно на электроположительной поверхности анода (к тому же, по аналогии с сульфид-ионом, они, вероятно, обладают поверхностно-активными свойствами).

Малая величина перенапряжения, высокий электрохимический эквивалент* и весьма большие значения предельных токов определяют возможность осуществления процесса при плотности тока 800—1200 *а/м*² и более, т. е. во много раз более высоких, чем при использовании других электролитов. В этом случае процесс электрорафинирования теллура будет протекать в весьма высокопроизводительных ваннах при минимальном расходе электроэнергии.

Высокие значения токов обмена и, как следствие этого, малая поляризация электродов, определяют склонность к образованию крупных дендритных кристаллов. Эти кристаллы ориентированы тройной осью перпендикулярно поверхности анода. Наиболее развиты грани гексагональной призмы $(10\bar{1}0)$, несколько менее ромбоэдра $(10\bar{1}1)$, тригональной дипирамиды (1121) и пинакоида (0001) **. Форма и размер кристаллов зависят от условий электролиза. Повышение плотности тока способствует образованию более крупных кристаллов. Размеры отдельных кристаллов достигают 1,5—2 *см*. Если электролит, помимо дителлурида, содержит низшие теллурид-ионы, то преобладают скелетные формы кристаллов — перьевидные, трехлопастные, часто с разъеденными гранями (рис. 8, *а*). При отсутствии не насыщенных теллуром теллуридов анодный осадок химически не растворяется и вместо

---

* Электрохимический эквивалент теллура в дителлуридном электролите в четыре раза выше, чем в теллуритном.

** Кристаллические формы полученных нами кристаллов изучены доктором геол.-мин. наук В. А. Мокиевским.

скелетных форм образуются плотные массивные иглы, часто характерной булавовидной формы (рис. 8, *б*). Крупнокристаллический теллур мало окисляется при сушке, хранении и плавке.

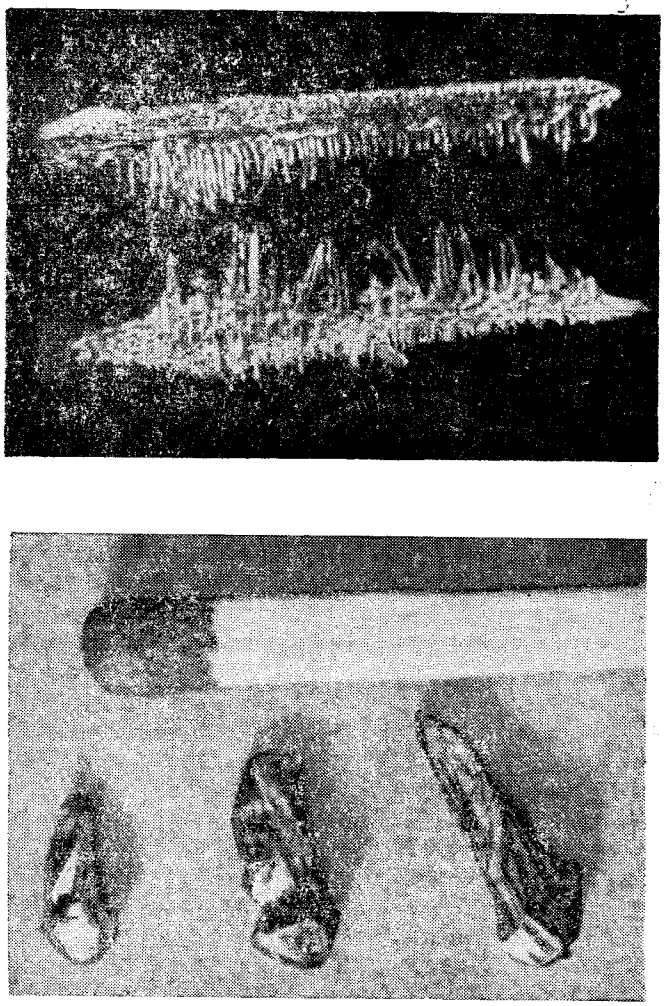


Рис. 8. Кристаллы теллура, выращенные на аноде из теллуридных растворов, не насыщенных теллуром (*а*), насыщенных теллуром (*б*)

При электрорафинировании теллура в теллуридных растворах золото, серебро, свинец, железо, медь и ряд других примесей концентрируются в шламе; сера и селен накапливаются преимущественно в электролите; наиболее трудно отделяется этим приемом сурьма, однако и эта примесь весьма полно удаляется в шлак при плавке теллура [24].

Рассмотренные особенности электролиза щелочных растворов теллура, содержащих его окси-, тиосоли и теллуриды, показывают широкий круг задач, которые могут быть успешно решены с применением этих приемов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алекперов А. И., Мирзоева А. А. Электролитическое отделение малых количеств теллура от селена. Журн. прикладной химии, т. 38, № 3, 1965.
2. Гаев А. И., Голиков И. Ф., Шур Б. М. Получение элементарного теллура из окиси теллура электролизом. «Цветные металлы», 1940, № 5—6.
3. Гаев А. И. Патент СССР, № 51200 от 28 сент. 1935 г.
4. Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г. Взаимодействие теллура с растворами сульфидов и серы с растворами теллуридов. Журн. прикладной химии, т. 40, № 9, 1967
5. Грейвер Т. Н., Зайцев Ю. А. Исследование взаимодействия теллурита натрия и теллурата калия с сульфид-ионами в щелочных растворах. Журн. неорганической химии, т. 17, вып. 6, 1972.
6. Грейвер Т. Н. Способ выделения благородных металлов и теллура из сульфатных растворов. Авт. свид. № 126875. Бюлл. изобретений № 6, 1960.
7. Грейвер Т. Н., Остроброд М. Д., Погостинская Т. А. Переработка теллурсодержащих содовых шлаков с повышенным содержанием селена. «Цветная металлургия», 1967, № 6.
8. Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г. Полиселениды натрия. Журн. прикладной химии, т. 40, № 9, 1967.
9. Грейвер Т. Н., Зайцева И. Г., Сальдау Э. П. Сульфоселениды натрия. Журн. прикладной химии, т. 44, № 8, 1971.
10. Зайцева И. Г., Грейвер Т. Н., Сальдау Э. П. Халькогенотеллуриты натрия. Журн. прикладной химии, т. 44, № 7, 1971.
11. Зайцев Ю. А., Грейвер Т. Н. Электрохимическое выделение теллура из растворов тритиотеллурита натрия. Журн. прикладной химии, т. 40, № 9, 1967.
12. Извлечение теллура из некоторых продуктов свинцового производства. «Цветные металлы», 1957, № 10. Авт.: Я. З. Малкин, В. Я. Сергиенко, Н. В. Боботута, И. Г. Юделевич.
13. Иофа Б. З., Ван-Вань-Синь, Ридван М. Р. Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими растворителями. «Радиохимия», т. 8, вып. 1, 1966.
14. Кабанова Л. М., Тепляков Б. В. Извлечение селена и теллура из бедных растворов цементацией. «Цветные металлы», 1964, № 7.
15. Команденко В. М. Электрохимическое поведение теллурового электрода в щелочной среде. Автореф. канд. дисс., 1967.
16. Кожакова А. Восстановление селена серой в щелочных растворах. Автореф. канд. дисс. Ташкент, 1968.
17. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
18. Менжулин Ю. Н., Пономарева Е. И. Влияние освещенности на электродный потенциал теллура и цинка. Тр. ин-та металлургии и обогащения АН Каз.ССР, № 5, 1962.
19. Механизм взаимодействия элементарных селена и теллура с алюминиевым порошком в щелочной среде. Изв. вузов. «Цветная металлургия», 1966, № 6. Авт.: Остроброд М. Д., Грейвер Т. Н., Беленький А. М., Косоверов В. М.
20. Набиванец Б. И., Капанцян Э. Н. Состояние теллура (IV) в растворах HCl и LiCl. Журн. неорганической химии, вып. 7, 1968.
21. Невский О. Б., Герасимов А. Д., Дьячкова Н. Н. Потенциалы восстановления теллура и селена в солянокислых растворах. «Электрохимия», т. 4, вып. 6, 1968.
22. Нишимура К., Кабумики И. К. Японский патент № 38085 от 24 февраля 1921 г.
23. Оконишников А. М., Хан О. А., Айдарова П. И. О распределении теллура по продуктам свинцово-цинкового производства и электрохимическом его извлечении из щелочных растворов. «Металлургическая и химическая промышленность Казахстана», 1960, № 1.
24. Окислительное рафинирование теллура. «Цветные металлы», 1970, № 12. Авт.: Грейвер Т. Н., Беленький А. М., Балдин Ф. П., Куняшева К. Х.
25. Орлов А. М., Борбат В. Ф., Ферберг М. Б. Восстановление селена из селенсодержащих растворов водородом под давлением. «Цветные металлы», 1963, № 3.
26. Остроброд М. Д., Грейвер Т. Н., Беленький А. М. Способ получения селена и теллура. Авт. свид. № 165309 от 9 июля 1963 г.
27. Сарсембаев М. С., Пономарев В. Д. «Металлургическая и химическая промышленность Казахстана», 1960, № 6/10.
28. Симонов Г. А., Смирнова Л. К., Ротинян А. Л. Катодная поляризация при осаждении теллура из щелочных растворов. Журн. прикладной химии, т. 36, № 6, 1963.

29. Сошникова Л. А., Езерницкая М. Е. Восстановление теллура из его двуокиси электролизом. «Цветные металлы», 1962, № 7.
30. Сперанская Е. Ф., Козловский М. П. Восстановление селена амальгамой кадмия. Изв. вузов. «Химия и химическая технология», т. 2, № 1, 1959.
31. Тараски Ю., Сасакава С. Японский патент № 2560, 1942.
32. Шихеева Л. В. Спектрофотометрическое изучение равновесий в солянокислых растворах четырехвалентного теллура. Журн. неорганической химии, вып. 11, 1968.
33. Шитарева Г. Г., Назаренко В. А. Константы устойчивости хлоридных комплексов теллура. Журн. неорганической химии, вып. 7, 1968.
34. Яковлева В. С., Андреев Э. А. Исследование теллурового электрода в растворах гексахлоротеллуристой кислоты. Уч. зап. ин-та им. А. И. Герцена, т. 160, ч. 1, 1959.
35. Яницкий В. И., Иокужене А. Д. Анодное окисление селенита натрия. Тр. АН Лит. ССР, серия Б, вып. 3, 1967.
36. A «Midas fouch» for metals. Chem. Week, 1968.
37. Awad S. A. Electrochem. Acta, 7, 677—684 (1962).
38. Getman H. Transactions of the American Electrochemical Society, 1933.
39. Kasarnowsky J. Die Stellung des Tellurs und Selens in der Voltaschen Spannunsreihe. Zürich. Druch von Gebz. Leemann and Co, 1915.
40. Kunichiko Mizumachi. Bippon Kagaku Zasshi, 1962.
41. Majumgar A. K. Analytica chimica acta, 38, № 3, 1967.
42. Miller E., Lugas R. Z. f. Electrochem., 11, 521, 1905.
43. Reichinstein D. Z. physik. Chemie, 1921.
44. Schott H. F., Swift E. H., Yost D. M. J. Am. Chem. Soc., 1928.
45. Scherrill M. S., Isard E. T. J. Am. Chem. Soc., 1928.
46. Schuhmann R. J. Am. Chem. Soc., 1925.
47. Wall W. J., Gore R. T., U. S. pat. № 22589613 Officiel Gazette U. S. Pat. Office, 14/X 1941, v. 531, № 2, p. 440.