Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LIV, вып. 3, 1973 г.

ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ТЕЛЛУРА

Ю. А. Зайцев

Сульфидно-щелочные электролиты исследовались для катодного выделения олова, сурьмы, ртути, индия и теллура. Промышленное применение нашел электролиз сульфидно-щелочных растворов сурьмы, исследованию которого посвящено большое число работ. В литературе нет достаточных сведений об изменении ионного состава электролита в процессе электролиза растворов тиосолей и связи его с выходом по току. Попытка исследования этого вопроса применительно к растворам теллура описана в настоящем сообщении. Впервые электролиз таких растворов рассмотрен ранее *.

Сульфидно-щелочные растворы теллура, содержащие не менее 40 *г/л* свободного едкого натра, подвергали электролизу в открытой ячейке с электродами из ст. 1Х18Н9Т. В процессе электролиза пробы электролита анализировали на все основные формы теллура (TeS_3^{2-}, TeS_4^{2-}, TeO_3^{2-}) и серы (S^{2-}, S_n^{2-}, $S_2O_3^{2-}$) по ранее разработанной методике **. При изучении влияния некоторых форм серы на выход по току теллура моносульфидную и тиосульфатную серу вводили в электролит в виде кристаллогидратов $Na_2S \cdot 9H_2O$ и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, а полисульфидную — в виде раствора полисульфида натрия известного состава. Количество электричества определяли медным кулонометром. Выход по току в ходе электролиза рассчитывали по изменению концентрации теллура в электролите, общий выход по току — по привесу катода. Прини-

* Зайцев Ю. А., Грейвер Т. Н. Электроосаждение теллура из тиотеллуритных растворов. ЖПХ, 1967, № 9, т. X.

** Зайцев Ю. А. Формы теллура и серы в сульфидно-щелочных растворах. В сб.: Новые исследования в химии, металлургии, обогащении. Изд. ЛГИ, 1969, вып. 1.

мали, что теллур в электролите находится в четырехвалентной форме.

Результаты экспериментов свидетельствуют об уменьшении в электролите концентрации ионов тиотеллурита TeS_3^{2-} и увеличении относительной концентрации ионов тиотеллурата TeS_4^{2-}, свободных полисульфид-ионов S_n^{2-}, ионов моносульфида и тиосульфата. Содержание сульфат-ионов возрастает незначительно.

Уменьшение в процессе электролиза общей концентрации тиотиллурит-ионов и увеличение концентрации моносульфид-ионов связаны, очевидно, с основными катодными процессами

$$TeS_3^{2-} + 4e = Te + 3S^{2-},$$

$$TeS_4^{2-} + 6e = Te + 4S^{2-}$$

или, учитывая предполагаемое строение иона TeS_4^{2-} как полисульфида,

$$TeS_3^{2-} \cdot S^0 + 4e = Te + 3S^{2-} + S,$$

$$\frac{S + 2e = S^{2-}}{TeS_4^{2-} + 6e = Te + 4S^{2-}}.$$

Скорость накопления полисульфидной серы в электролите зависит от характера анодных процессов

$$nS^{2-} - 2(n-1)e = S_n^{2-}$$

$$S^{2-} - 2e = S$$

$$(n-1)S + S^{2-} = S_n^{2-}$$

$$S + TeS_3^{2-} = TeS_4^{2-}$$

и, как показали опыты, возрастает с уменьшением анодной плотности тока.

Характер изменения состава электролита наиболее четко проявляется при электролизе без перемешивания. В этом случае можно наблюдать образование двух цветовых слоев электролита. Верхний слой — более темный, по мере протекания процесса темнеет и высота его увеличивается. Анализ слоев на формы ионов показал, что верхний слой обогащен

полисульфидной серой * и обеднен теллуром по сравнению с нижним слоем (см. таблицу).

Изменение состава электролита при электролизе без перемешивания Плотность тока 400 *а/м²*, температура электролита 60° С

Количество электричества, *а-ч/л*	Электролит	Концетрация, *г/л*						*n*
		теллура			серы			
		TeO_3^{2-}	TeS_3^{2-}	TeS_4^{2-}	S^{2-}	$S_{эл}$	$S_2O_3^{2-}$	
	Исходный слой	20,6	33,2	42,8	—	10,7	39,4	—
21,3	верхний	—	17,5	37,4	5,3	9,4	46,7	1,0
	нижний	15,8	47,2	14,8	—	3,7	49,3	—
42,5	верхний	—	—	40,2	14,2	15,9	47,7	1,41
	нижний	20,0	47,9	7,4	—	1,8	51,5	—
64,0	верхний	—	—	33,2	15,3	10,1	51,5	1,36
	нижний	22,3	37,9	6,8	—	1,7	58,2	—

Учитывая значительное накопление при электролизе полисульфидной серы, специальными опытами исследовали возможность восстановления ее на теллуровом катоде. Для этого в Н-образной ячейке снимали поляризационные кривые в растворах 0,5 *моль/л* Na_2S_n +1 *моль/л* NaOH с различной степенью полисульфидности и температурой 60°С. Как видно из рис. 1, полисульфиды восстанавливаются с большой скоро-

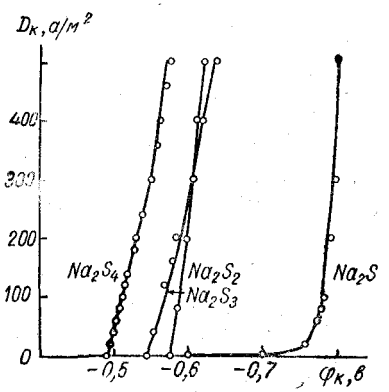


Рис. 1. Зависимость потенциала теллурового катода $\varphi_к$ от плотности тока $D_к$ в растворах полисульфидов натрия

* С учетом особенностей строения ионов «полисульфидов», здесь «полисульфидной» или «элементарной серой $S_{эл}$» назван один атом в ионе TeS_4^{2-} и (n—1) атомов серы в ионах S_n^{2-}, где n—степень полисульфидности свободных полисульфид-ионов.

стью в области потенциалов минус 0,5—0,6 *в*, т. е. в области восстановления ионов TeS_3^{2-} и TeS_4^{2-}. Чем больше степень полисульфидности, тем с большей скоростью и при меньшей поляризации катода восстанавливается полисульфид-ион.

Катодное восстановление раствора моносульфида натрия происходит лишь при значительном смещении потенциала в электроотрицательную сторону и сопровождается выделением водорода.

Введение полисульфидной серы в электролит вызывает резкое уменьшение выхода теллура по току, что согласуется с поляризационными измерениями и способностью полисульфидов растворять элементный теллур. Влияние этой формы серы, вследствие накопления ее в электролите, проявляется также в значительном уменьшении выхода по току с увеличением продолжительности электролиза (рис. 2).

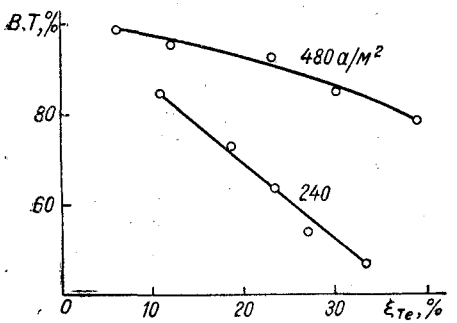


Рис. 2. Влияние степени обеднения электролита теллуром ε_{Te} на выход по току теллура, *ВТ*

Состав электролита, *моль/л*: Na_2TeS_3 — 0,36; NaOH — 1,2. Температура электролита 60° С

Присутствие моносульфид-ионов в меньшей степени сказывается на падении выхода по току, в то время как тиосульфатная сера почти не уменьшает выход теллура по току. Увеличение катодной плотности тока, уменьшение температуры и скорости перемешивания электролита повышают выход по току, тогда как концентрация едкого натра практически не оказывает влияния.

Таким образом, выход по току при электролизе тиотеллуритных растворов зависит от многих факторов и изменяется в широких пределах. Отличие его от 100% вызывается, в основном, растворением теллура в электролите и восстановлением на катоде посторонних, в первую очередь, полисульфид-ионов.

Все факторы, способствующие увеличению скорости образования полисульфидов или интенсивности их воздействия (повышение температуры электролита, концентрации моносульфида, увеличение продолжительности электролиза, умень-

шение анодной плотности тока, перемешивание электролита) уменьшают выход по току.

Увеличение катодной плотности тока, как видно из рис. 2, повышает выход теллура по току. С позиций влияния полисульфидной серы это объясняется, вероятно, тем, что по сравнению со скоростью осаждения теллура скорость восстановления полисульфидов возрастает в меньшей степени, а скорость химического растворения катодного теллура меняется мало.

Незначительное отрицательное влияние тиосульфата на выход по току объясняется, очевидно, действием его как балластной соли, вытесняющей анионы теллура из диффузионной части двойного слоя. Скорость восстановления теллура при этом несколько уменьшается.

Таким образом, увеличение выхода металла по току при электролизе растворов тиосолей можно достичь превращением полисульфидной серы в тиосульфатную (например, введением сульфита натрия). Для исследуемых растворов, вследствие химического осаждения теллура сульфитом, это нецелесообразно, однако этот прием можно использовать для увеличения выхода по току при электролизе сульфидно-щелочных растворов других металлов, например, сурьмы.