УДК 669,76 + 546,24

Ю.А.ЗАЙЦЕВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)
В.А.ИВАНОВ
Московский государственный вечерний металлургический институт

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕДИ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТЕЛЛУРА ИЗ СУЛЬФИДНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

С использованием радиоактивных изотопов меди и теллура изучалась возможность перехода меди в сульфидно-щелочные растворы теллура. Исследованы варианты очистки таких растворов от меди и предложен метод, позволяющий выделить медь в виде оборотного продукта. Применение метода к промышленным растворам позволяет сульфитом натрия осадить из очищенного раствора теллур, содержащий тысячные доли процентов меди, уверенно обеспечивая соответствие марке Т-1.

The research is devoted to the possibility of copper transition to sulfide-alkaline tellurium solutions with the use of radioactive isotopes of copper and tellurium. The author studies the options of cleaning such solutions from copper, and suggests a method of splitting off copper as recycle product. The application of this method to industrial solutions gives opportunity to obtain tellurium containing millesimals percentage of copper, which ensures the conformity with T-1 grade.

Известно, что выщелачивание теллурсодержащих материалов растворами моно- и полисульфидов натрия является эффективным методом перевода различных соединений теллура в сульфидно-щелочные растворы.* Такие растворы нашли применение при извлечении теллура из продуктов свинцового производства, серно-кислотных шламов, теллурсодержащих отходов различных сплавов. При переработке медьсодержащих материалов и наиболее часто используемом способе выделения теллура из сульфидно-щелочного раствора сульфитом натрия полученный порошкообразный теллур часто содержит повышенные количества меди (более 0,05 %), что снижает марку технического теллура. В связи с изложенным, были проведены специальные исследования поведения примеси меди при формировании сульфидно-щелочных растворов и при выделении из них теллура.

Для определения концентрации меди в растворе применялся метод радиометрии с использованием короткоживущего изотопа Cu-64 (период полураспада 12,9 ч). Металлическая активная медь переводилась в раствор серной кислоты, который нейтрализовался едким натром до pH-5, затем полученный активный раствор вводился в раствор сульфата меди известной концентрации. Из полученного раствора сульфидом натрия осаждался активный сульфид меди, который после промывки горячей водой выщелачивался 0,95 молярными растворами моно- и полисульфидов натрия при температуре 80 °С. Опыты показали, что растворимость сульфида меди в растворе моносульфида

* *Козьмин Ю.А.* Металлургическая и химическая промышленность Казахстана / Ю.А.Козьмин, С.В.Земсков, А.И.Рябинин. М.: Металлургия, 1961; *Зайцев Ю.А.* Выщелачивание теллурсодержащих материалов растворами полисульфидов / Ю.А.Зайцев, И.Г.Зайцева, Т.Н.Грейвер // Цветметинформация: Науч.-техн. бюллетень. 1970. № 10.

натрия составляет 10-15 мг/дм^3, но она значительно возрастает с увеличением степени полисульфидности растворителя до 0,55 г/дм^3. В промышленных сульфидно-щелочных растворах теллура концентрация меди, по нашим данным, 0,7-0,8 г/дм^3.

С учетом полученных результатов, исследовалась возможность выделения меди из тиотеллуритных растворов путем разрушения полисульфидов. Для этого использовались два приема: обработка раствора введенным порошкообразным теллуром и введение в раствор сульфита натрия. В обоих случаях возможны цементация меди теллуром, а также протекание реакций, снижающих концентрацию полисульфидной серы:

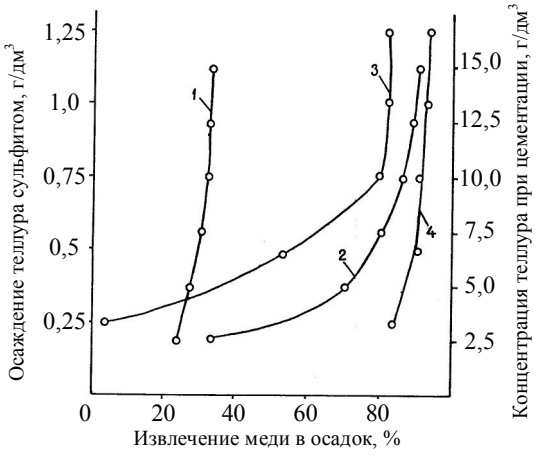
$$2TeS_4^{2-} + Te + S^{2-} = 3TeS_3^{2-};\ TeS_4^{2-} + 2SO_3^{2-} = $$
$$= TeS_3^{2-} + S_2O_3^{2-} + S^{2-};$$

$$S_n^{2-} + (n-1)SO_3^{2-} = (n-1)S_2O_3^{2-} + S^{2-};$$

$$TeS_3^{2-} + 2SO_3^{2-} = Te + 2S_2O_3^{2-} + S^{2-}.$$

Контроль за поведением меди и теллура можно осуществить радиометрически, используя наряду с изотопом Cu-64 сравнительно долгоживущий изотоп Te-127 (период полураспада 115 дней). По измеренной два раза с известным интервалом времени активности пробы, содержащей активные теллур и медь, рассчитывалась концентрация и меди, и теллура.

Результаты опытов очистки растворов от меди цементацией введенным теллуром и осаждением сульфитом натрия незначительного количества теллура из раствора для цементации (см. рисунок) показывают, что в обоих случаях наблюдается осаждение меди. Полнота выделения меди элементарным теллуром при 20 ºС сравнительно невелика (около 30 %), но при нагреве раствора до 80 ºС достигает 80 % и более. Полнота осаждения меди при использовании сульфита натрия достаточно велика уже при низких температурах, а при 80 ºС выделение всего 0,5 г/дм^3 теллура обеспечивает осаждение 90 % меди из раствора. Для осаждения меди с той же полнотой и за то же время элемен-



Поведение меди в сульфидно-щелочном растворе, содержащем 24,5 г/дм^3 Te и 0,2 г/дм^3 Cu при обработке сульфитом натрия и теллуром

1 и 2 – обработка теллуром; 3 и 4 – обработка сульфитом; 1 и 3 – при 20 °С; 2 и 4 – при 80 °С

тарным теллуром, расход его должен быть в 25 раз выше. Таким образом, преимущество сульфитного метода очистки очевидно. В связи с этим были поставлены дополнительные опыты по изучению эффективности этого метода.

Эти опыты также проводились с применением радиоактивных изотопов меди и теллура. Исходный сульфидно-щелочной раствор содержал 120 мг/дм^3 меди и 47,2 г/дм^3 теллура. В порции этого раствора, нагретого до 80 ºС, вводились различные количества сухого сульфита натрия. Растворы перемешивались в течение 20 мин для осаждения теллура и меди и анализировались на содержание меди и теллура. Как видно из полученных данных (табл.1), медь из раствора выделяется преимущественно перед теллуром. При выделении 5 % теллура с ним осаждается более 95 % меди в первую фракцию, содержащую около 5 % меди. В этом случае последующее полное выделение товарного теллура может обеспечить содержание в нем примеси меди на уровне менее 0,05 %, необходимом для марки технического теллура Т-1. При большей степени выделения теллура в первую фракцию, как показывают расчеты, вполне возможно уменьшение загрязнения теллура медью до уровня тысячных долей процента.

Таблица 1

Соосаждение из сульфидно-щелочного раствора меди с теллуром, выделенным сульфитом натрия

Расход Na_2SO_3, % от теоретически необходимого для выделения Te	Концентрация в растворе		Извлечение в осадок, %		Расчетное содержание меди в теллуре во фракции, %	
	теллура, г/дм^3	меди, мг/дм^3	теллура	меди	осажденной	последующей
7	44,8	5,49	5,1	95,4	4,77	0,0122
14	44,2	2,40	6,3	98,0	3,92	0,0054
21	43,8	1,64	7,2	98,6	3,48	0,0037
28	43,4	0,85	8,1	99,3	3,14	0,0020
42	38,4	0,45	18,6	99,6	1,36	0,0012
63	28,8	0,05	39,0	99,96	0,65	0,0002

Таблица 2

Результаты спектрального анализа теллура, полученного при фракционном осаждении его из сульфидно-щелочных растворов

Номер опыта	Извлечение Te в осадок, %	Содержание примесей в теллуре, %			
		Медь	Серебро	Свинец	Сурьма
1	9,0 / 91,0	$2{,}8\cdot10^{-1}$ / $8{,}2\cdot10^{-4}$	$5{,}4\cdot10^{-3}$ / $2{,}2\cdot10^{-4}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$ / Следы	$3{,}0\cdot10^{-2}$ / Н.о.
2	3,1 / 96,9	$3{,}5\cdot10^{-1}$ / $3{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}1\cdot10^{-3}$ / $1{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$ / Н.о.	Н.о.
3	11,7 / 88,3	$9{,}4\cdot10^{-2}$ / $3{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$ / $8{,}6\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$ / $3{,}5\cdot10^{-4}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$ / Н.о.
4	12,9 / 82,1	$1{,}4\cdot10^{-1}$ / $3{,}9\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-4}$ / $1{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$ / $7{,}0\cdot10^{-4}$	Н.о.
5	8,8 / 91,2	$1{,}0\cdot10^{-1}$ / $8{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-2}$ / $1{,}7\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$ / Следы	Н.о. / $5{,}0\cdot10^{-3}$
6	10,8 / 89,2	$8{,}0\cdot10^{-2}$ / $1{,}1\cdot10^{-3}$	$1{,}7\cdot10^{-3}$ / $1{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$ / Н.о.	Следы / Н.о.
7	13,7 / 86,3	$1{,}5\cdot10^{-1}$ / $1{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$ / $1{,}0\cdot10^{-4}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$ / Н.о.	$5{,}0\cdot10^{-3}$ / Н.о.
8	8,1 / 91,9	$2{,}9\cdot10^{-1}$ / $8{,}1\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-2}$ / $1{,}0\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$ / Н.о.	$4{,}3\cdot10^{-2}$ / Н.о.
Чувствительность анализов		$1{,}0\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-4}$

Примечание. 1. В числителе и знаменателе – для первой и второй фракций теллура соответственно.
2. Н.о. – не обнаружено.

Разработанный метод очистки сульфидно-щелочных растворов теллура от меди был проверен на растворах свинцового производства, полученных при переработке заводского теллурового концентрата следующего состава, %: Te 53,2; Se 0,77; Pb 9,25; Cu 3,67; S 1,62. Концентрат выщелачивался растворами полисульфида натрия и из полученных различного состава растворов осаждались сульфитом натрия первая и вторая фракции теллура. Результаты опытов приведены в табл.2. Эти данные подтверждают выводы, полученные при исследованиях с применением изотопов. Первые фракции теллура значительно обогащены медью (от 0,08 до 1 % меди). Вторые фракции содержат тысячные доли процента меди, что уверенно

обеспечивает получение теллура марки Т-1. Следует также отметить преимущественное обогащение первой фракции теллура примесями серебра, свинца и сурьмы. Содержание серебра в товарном теллуре обычно на уровне первых десятитысячных долей процента, а свинца и сурьмы – меньше и этой величины.

Таким образом, предложенный для очистки теллура от меди способ оказался эффективным также для серебра, свинца и сурьмы, из которых только сурьма может в большой концентрации переходить в раствор при выщелачивании. Вполне возможно, что серебро и свинец так же, как и медь, образуют полисульфидные комплексы и в незначительной концентрации оказываются в сульфидно-щелочных растворах теллура. Однако это предположение требует специальных исследований.