

Электролитическое рафинирование черного теллура

В. В. Межогских^{1,2}, В. Н. Новокшанова¹, Р. С. Воинков^{1,3}, В. А. Шунин¹

¹ АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

³ НЧОУ ВО «Технический университет УГМК», г. Верхняя Пышма, Россия

Аннотация. В работе представлены результаты исследований по электролитическому рафинированию черного теллура, получаемого при переработке медьэлектролитных шламов. В ходе ее выполнения была проведена оценка возможности применения технологии электролитического рафинирования как способа получения теллура марки Т1. Также были определены оптимальные режимные параметры получения кондиционных продуктов из черного теллура, в частности рабочая площадь катода и катодная плотность тока. Проведена оценка выхода по току и степени очистки теллура после электролитического рафинирования. Результаты исследований показали возможность применения технологии электролитического рафинирования черного теллура как аналога применяемой в настоящее время технологии теллуридного рафинирования (метод ЛГИ), что позволит снизить затраты на производство теллура за счет исключения дорогостоящего и взрывоопасного алюминиевого порошка.

Ключевые слова: черновой теллур, рафинированный теллур, электролитическое рафинирование, аэрация, восстановление.

Введение

В настоящее время при рафинировании черного теллура на АО «Уралэлектромедь» применяется метод ЛГИ [1], разработанный коллективом Ленинградского горного института в 60-х годах. Метод основан на восстановлении металлического теллура алюминиевой пудрой в щелочном растворе. В данной работе рассмотрен альтернативный способ очистки черного теллура — электролитическое рафинирование в щелочном растворе. Данный метод основан на катодном восстановлении черного теллура электрическим током, после чего растворенный восстановленный теллур диффундирует в анодную область через фильтровальную ячейку в виде теллурида натрия (Na_2Te), дителлурида натрия (Na_2Te_2) и (или) полителлуридов натрия (Na_nTe_m), после чего окисляется до металлического теллура аэрацией сжатым воздухом. Актуальность работы обусловлена снижением затрат на производство теллура за счет отказа от использования дорогостоящего и взрывоопасного

алюминиевого порошка при рафинировании черного теллура, а также устранением потерь теллура и драгоценных металлов при переработке осадка, содержащего значительное количество гидроксида алюминия, который ведет к повышению вязкости шлаков при плавке.

Представленная работа была проведена с целью оценки возможности электрорафинирования черного теллура и определения выхода по току, степени очистки теллура от селена и цветных металлов.

Экспериментальная часть

Электролитическое рафинирование проводили в укрупненно-лабораторном электролизере из нержавеющей стали объемом 10 дм³. Токтовую нагрузку подавали при помощи модульного выпрямителя тока PULSAR SMART (максимальная сила тока 800 А). Электролитическому рафинированию подвергали черновой теллур с исходным составом, % масс.: 92,9 Te, 2,0 Se, 0,16 S, 0,12 Pb, 0,1 Na, 0,09 Fe, 0,022 Al, 0,001 Si, 0,0006 Cu, получаемый при переработке содового шлака по схеме [2] представленной на рис. 1.

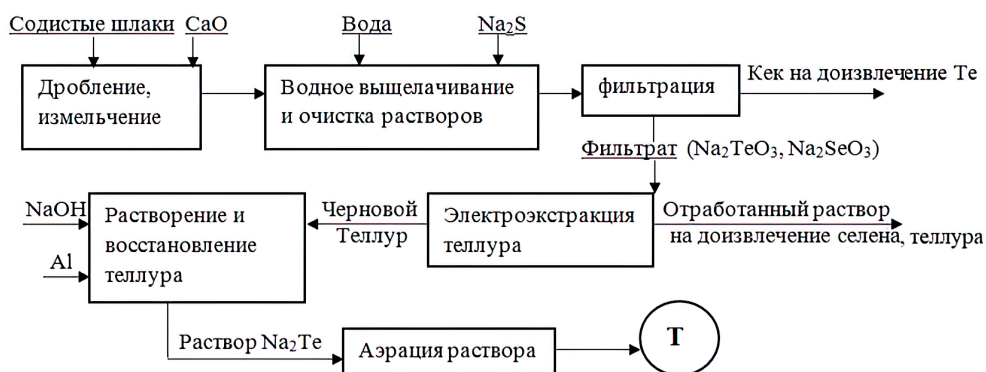


Рис. 1. Принципиальная схема получения черного теллура

Схематичное изображение лабораторной установки представлено на рис. 2. Черновой теллур в неизмельченном виде (гранулометрический состав см. в табл. 1) загружали в перфорированный катодный стакан (2) до полного объема (4,5–5,5 кг), отделенный от анодной области щелочестойкой фильтровальной ячейкой (3), после чего анодное (1) и катодное (2) пространства заполняли раствором щелочи с концентрацией NaOH 100 г/дм³.

Под действием электрического тока теллур восстанавливался в катодной камере, после чего накапливался в растворе анодной камеры. Циркуляцию электролита осуществляли при помощи перистальтического насоса (4). В качестве электролита использовали раствор NaOH 100 г/дм³ с добавкой Na₂S в концентрации 6,25 г/дм³ для подавления соосаждения селена при последу-

ющей аэрации. Процесс вели при катодных плотностях тока 1600 и 1900 А/м²; также варьировали рабочую площадь катода за счет использования сетки из нержавеющей стали с различной крупностью ячейки (0,045 и 0,0071 мм), обернутой вокруг стенок катодной емкости.

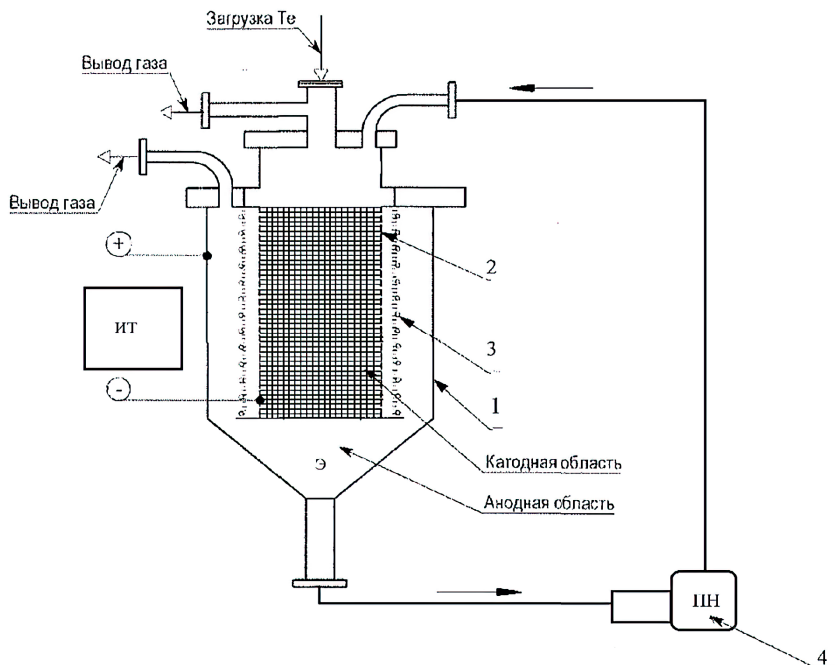


Рис. 2. Схема укрупненной лабораторной установки электролитического рафинирования черного теллура

Таблица 1

Гранулометрический состав исходного теллура

Крупность фракции, мм	Масса, г	Выход фракции, %
(+40)	0	0
(-40)-(+20)	69,49	7,53
(-20)-(+10)	93,82	10,16
(-5)-(+0,63)	31,50	3,41
(-0,63)	661,79	71,7
Сумма	922,89	100

Параметры электролитического рафинирования черного теллура:

Сила тока, А:	210–250
Рабочая площадь катода, см ² :	1105–1314
Содержание NaOH в электролите, г/дм ³ :	100
Концентрация Na ₂ S в исходном растворе, г/дм ³ :	6,25

Скорость циркуляции, $\text{дм}^3/\text{ч}$ (уд. катод. объемов/ч):	20 (7,3)*
Масса навески черного теллура, г:	4860–5430
Продолжительность электролиза, мин.:	240
Температура, °С:	95–101
Катодная плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$:	1600–1900
Анодная плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$:	1167–1389

* За один катодный объем принят объем катодного стакана (3 дм^3)

Перед заливкой в укрупненную лабораторную установку электролит разогревали до температуры $70 \text{ }^\circ\text{C}$. После подачи тока температура электролита возрастала до $98\text{--}101 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет электрохимической реакции. После завершения процесса проводили слив раствора с последующей фильтрацией на лабораторном вакуумном фильтре. После фильтрации электролит имел темно-фиолетовый цвет, что свидетельствует о протекании процесса восстановления теллура [1]. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Наилучший результат получен при электрорафинировании черного теллура при рабочей площади катодного стакана 1314 см^2 и катодной плотности тока $1900 \text{ А}/\text{м}^2$. Выход по току при данном режиме составил 100 % по массе растворенного теллура и 82,7 % по массе полученных продуктов.

Таблица 2

Результаты электрорафинирования черного теллура

Параметры	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3
Сила тока, А	210	250	210
Рабочая площадь катода, см^2	1314	1105	1105
Катодная плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$	1900	1900	1600
Анодная плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$	1167	1389	1167
Масса загрузки черного теллура, г	5030	5430	4860
Продолжительность электролиза, мин.	240	240	240
Температура электролиза, °С	99	101	98
Теоретическая масса растворения теллура, г	1999,3	2380,1	1999,3
Фактическая масса растворенного теллура, г	1999,3	1905,5	1608,6
Масса анодного теллура, г	1222,7	1126,8	1208,9
Масса теллура после аэрации, г	393,8	29,7	
Масса катодного остатка, г	3030,8	3524,5	3251,4
Производительность (по убыли массы катодного теллура), $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	4785,1	3625,4	3060,4

Параметры		Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3
Производительность (по массе полученного теллура), г/(м ² · ч)		3751,1	2277,1	2335,6
Выход по току (по убыли массы исходного теллура), %		100,0	80,1	80,5
Выход по току (по массе теллура в продуктах и растворе), %		82,7	48,6	61,2
Остаток исходного теллура, %		60,3	64,9	66,9
Потери теллура (от исходного), %		6,8	13,1	7,8
Распределение по массе (по убыли массы катодного теллура)	Рафинированный теллур, %	61,2	59,1	75,2
	Теллур после аэрации, %	19,7	1,6	

Рафинирование теллура при площади катода 1105 см² и катодной плотности 1900 А/м² привел к снижению выхода по току в расчете на полученные продукты (выход по току составил 80,1 % по массе растворенного теллура и 48,6 % по массе продуктов). При уменьшении плотности тока до 1600 А/м² с рабочей площадью катода 1105 см² выход по току снизился до 80,5 % по массе растворенного теллура, однако при этом отмечено увеличение выхода по току по массе продуктов 61,2 %. Химический состав продуктов экспериментов представлен в табл. 3.

Состав полученного теллура соответствовал требованиям к марке Т1 [3]; в пробе рафинированного теллура и теллура после аэрации отмечено снижение содержания селена на 2,52–2,55 абс. % или на 97–98 отн. %. Содержание теллура при этом увеличивается на 2,5–2,8 абс. % (2,6–2,9 отн. %).

Планируемая экономическая эффективность от внедрения технологии электролитического рафинирования черного теллура при среднем объеме производства теллура 55 000 кг/год составит около 5,4 млн руб./год

Заключение

На основании проведенных экспериментов выявлено, что увеличение рабочей плотности катода с 1105 до 1314 см² приводит к увеличению выхода по току с 80 до 100 % (по убыли массы исходного теллура). При электролитическом рафинировании черного теллура отмечено соответствие получаемых продуктов марке Т1. Данный метод позволил увеличить содержание основного компонента в продукте с 97 до 99,7 % (в среднем) и снизить содержание селена с 2,6 до 0,06 % (в среднем).

Таблица 3

Химический состав продуктов электрорафинирования черного теллура

Продукты	Химический состав, % масс.										
	Te	Примеси, не более									
		Se	Pb	Cu	S	Na	Si	Al	Fe	сумма при- месяй	
Марка Т1	99,5	0,10	0,10000	0,05000	0,040	0,050	0,0500	0,0400	0,1000	0,53	
Черновой Те исх.	97,0	2,60	0,00600	0,00090	0,038	0,130	0,0180	0,0160	0,1000	2,91	
Эксперимент № 1 (площадь катода = 1 314 см ² , $j_k = 1900$ А/м ²)											
Те рафинированный	99,8	0,05	0,00090	0,00050	0,029	0,017	0,0005	0,0001	0,0100	0,11	
Те после аэрации	99,7	0,06	0,00004	0,00011	0,007	0,050	0,0005	0,0001	0,0004	0,12	
Эксперимент № 2 (площадь катода = 1 105 см ² , $j_k = 1900$ А/м ²)											
Те рафинированный	99,7	0,05	0,00120	0,00040	0,040	0,002	0,0006	0,0001	0,0140	0,11	
Те после аэрации	99,5	0,08	0,00010	0,00020	0,007	0,015	0,0005	0,0001	0,0014	0,10	
Эксперимент № 3 (площадь катода = 1 105 см ² , $j_k = 1600$ А/м ²)											
Те рафинированный + аэрация	99,7	0,06	0,00210	0,00070	0,040	0,010	0,0014	0,0006	0,0700	0,19	

Библиографический список

1. Лебедь А. Б., Набойченко С. С., Шунин В. А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь» : учеб. пособие. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 112 с.
2. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля : монография / С. А. Мастюгин, Н. А. Волкова, С. С. Набойченко и др. ; под ред. чл.- корр. РАН С. С. Набойченко. — Екатеринбург : УрФУ, 2013. — 257 с.
3. ГОСТ 17614-2018. Теллур технический. Технические условия. — М., 2018. Ц, 3 с.

УДК 546.9

К проблеме повышения эффективности переработки автомобильных катализаторов

М. В. Коновалов¹, Н. В. Жестков², В. Г. Лобанов¹,
С. В. Никифоров², Д. И. Дружинин¹

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, Россия

²ООО «Градара», г. Екатеринбург, Россия

Аннотация. Приведены результаты исследований, целью которых являлась разработка технологических основ извлечения платиновых металлов из автокатализаторов на керамической основе. Выполнен критический анализ известных методов, включая пирометаллургические, выщелачивание целевых металлов щелочное разложение керамической основы. Обоснован выбор автономной плавки катализаторов на железный коллектор в качестве головной операции. Отмечено негативное влияние углерода и кремния на последующее растворение получаемого сплава. Для устранения отмеченных затруднений на втором этапе проводят индукционный переплав сплава-коллектора в присутствии окислителей.

Разработанная технология внедрена и успешно эксплуатируется на производственной площадке ООО «Градара».

Ключевые слова: металлы платиновой группы, автомобильные катализаторы, индукционная плавка, концентрат.

Большую долю сырья в металлургии вторичных платиновых металлов составляют отходы [1, 2], представляющие собой многослойные или объемные металлокерамические системы, в частности отработанные катализаторы химической и нефтехимической промышленности, автомобильные катали-