УДК 546.05

А.Г. Белобаба, А.И. Маслий
(ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА МОРФОЛОГИЮ ОСАДКОВ ТЕЛЛУРА ПРИ ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Введение. Теллур и его соединения широко используют для легирования чугуна, стали, свинца и меди, а также в производстве катализаторов, специальных стекол, инсектицидов и гербицидов. Новой и быстроразвивающейся областью использования теллура является электроника. Для этой цели необходим теллур высокой чистоты и поэтому разработка методов его получения является актуальной задачей.

Основной способ получения теллура – электролиз кислых или щелочных растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке анодных шламов производства меди [1]. Поскольку процесс электролиза проводится, как правило, в гальваностатическом режиме, то из-за снижения со временем концентрации теллурит-ионов в растворе плотность тока неизбежно выходит на “предельное” значение, что вызывает ряд негативных последствий. Кроме возможности протекания побочных реакций образования ионов теллурида и их взаимодействия с катодным теллуром [2] приближение к области потенциала предельного тока ведёт к ухудшению качества осадка, образованию дендритов и их осыпанию. Это в свою очередь способствует захвату примесей из раствора и снижению чистоты продукта.

Поскольку одним из эффективных путей воздействия на структуру катодных осадков является использование поверхностно- активных веществ, интересно исследовать их влияние применительно к условиям получения теллура высокой чистоты электролизом щелочного раствора теллурита калия, что и является целью данной работы. Положительный эффект добавки лигносульфоната натрия на морфологию и термоэлектрические свойства осадков теллура из его азотнокислых растворов отмечены в работе [3]. Аналогичных публикаций по влиянию ПАВ на процесс осаждения теллура из щелочных электролитов нами не обнаружено.

Методика. Катодные осадки Te толщиной 100 мкм получали в гальваностатическом режиме в прямоугольной ячейке с параллельным расположением катода (нержавеющая сталь) и анода (металлический теллур). Рабочая площадь катода составляла 1 кв. см, ток I = 60 мА. В качестве электролита применяли раствор, содержащий 0,5М K_2TeO_3 и 3М KOH. В качестве органических добавок использовали лигносульфонат натрия и широко применяемый в гальванотехнике смачиватель ОП-10, представляющий собой полиэтиленгликолевый эфир.

Вольтамперометрические измерения кинетики осаждения Te проводили на механически обновляемом графитовом электроде (диаметр 2мм), на торец которого из рабочего электролита при потенциале – 1,1В был предварительно нанесен осадок теллура толщиной 3 мкм. Для измерений использовали потенциостат IPC-compact (ИФХиЭ РАН, Россия), потенциалы катода измерены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Морфологию поверхности катодного осадка исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 (Япония)[1]с приставкой для элементного анализа.

Результаты. Как следует из катодных поляризационных кривых (рисунок 1), в растворе без органических добавок ток восстановления Te начинается с потенциала катода примерно – 700 мВ и растет вплоть до предельного тока диффузии при φ = - 1300 мВ

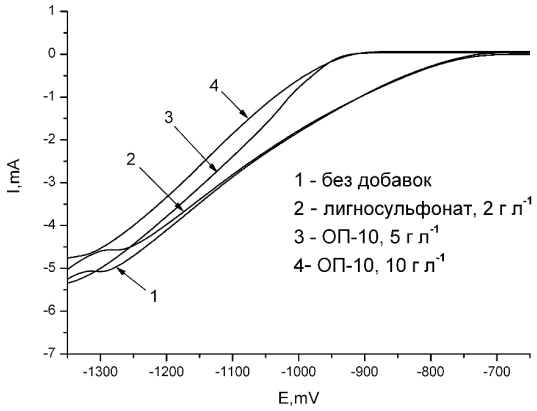


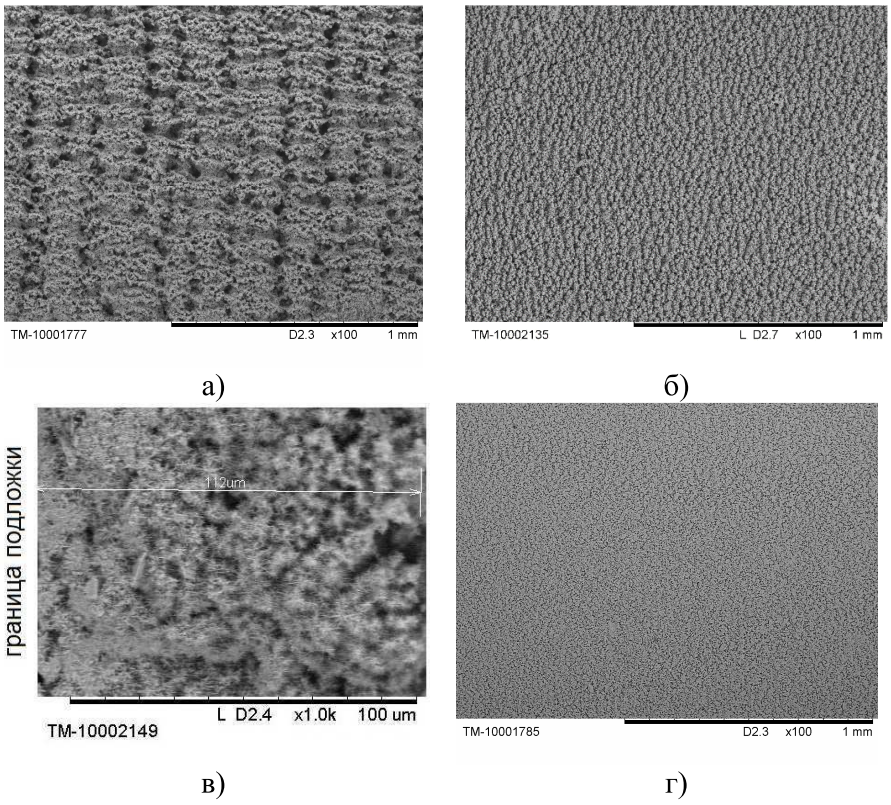
Рисунок 1 - Влияние добавок на катодные вольтамперограммы теллура. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Действие лигносульфоната натрия слабо влияет на кинетику осаждения теллура, приводя лишь к небольшому ингибирующему эффекту, заметно проявляющемуся при потенциалах более – 1,1 В. Наоборот, добавка ОП-10 очень сильно сказывается на токе осаждения теллура. В области потенциалов до – 920 мВ процесс осаждения полностью подавлен, а значительное ингибирование наблюдается в широкой области потенциалов вплоть до предельного диффузионного тока. Поэтому логично ожидать положительное влияние этой добавки и на морфологию катодных осадков теллура.

Действительно, как видно из электронномикроскопических снимков поверхности, осадок теллура из раствора без добавки уже

[1] Авторы работы выражают благодарность директору ООО «Сибирские химические технологии» Яцунову В.В. за предоставление соединений теллура и проб производственного электролита, а также к. х. н. Матвиенко А.А. за помощь в получении электронномикроскопических снимков катодных осадков

при толщине 100 мкм имеет наиболее грубую пористую структуру с большим количеством нитевидных дендритов на поверхности осадка и периодическими (примерно через 100-250 мкм) вертикальными рядами с повышенной пористостью (рисунок 2а).



. а) - без добавки ПАВ; б) - с добавкой 2 г/л лигносульфоната натрия;
в) – поперечное сечение этого осадка; г) - с добавкой 10 г/л ОП-10

Рисунок 2 - Морфология осадков теллура, полученных из растворов

Это приводит к трудности отмывки такого осадка от реактивов и снижению чистоты катодного теллура. Добавка лигносульфоната натрия улучшает морфологию осадка (рис. 2б): практически исчезают периодические ряды пустот, уменьшается размер кристаллов. Тем не менее, из снимка поперечного сечения осадка (рис. 2в) видно, что осадок остается плотным только в достаточно тонких слоях (≈ 20-30 мкм). С ростом толщины осадка количество и размер пор заметно увеличивается, и на поверхности также формируются нитеобразные дендриты.

Наиболее сильный сглаживающий эффект на морфологию катодного осадка теллура из щелочных электролитов оказывает добавка ОП-10 (рис. 2г): осадок получается равномерный и гладкий. Отсутствуют не только периодические вертикальные ряды пор, но и нитеобразные дендриты на поверхности теллура. Поэтому именно эта добав-

ка может оказаться перспективной для подавления дендритообразования и получения плотных катодных осадков теллура при его извлечении из щелочных теллуритных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Киндяков П.С., Коршунов Б.Г. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высш. шк., 1976. -320 с.

2 Jamieson R.A., Perone S.P. /Polarographic, colorometric and stationary electrode studies of the electroreduction of Te(IV) in alkaline solution // Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry (1969) 441-453.

3 Abad B., Rull-Bravo M., Hodson S. L., Xu X. / Thermoelectric properties of electrodeposited tellutium films and the sodium lignosulfonate effect // Electrochimica Acta 169 (2015) 37-45.

УДК 621.357.7

Е.Г. Винокуров, проф., д-р хим. наук
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ХРОМИРОВАНИЯ

Объектом исследования являются две технологии хромирования: классическая - на основе электроосаждения хрома из растворов токсичной хромовой кислоты (Cr-6) и экологически менее опасная на основе электроосаждения хрома из растворов с использованием соединений более низкой валентности (Cr-3). Каждый из процессов, Cr-6 и Cr-3, имеет свои достоинства и недостатки, что требует проведения их сравнительного анализа до стадии принятия решения о путях модернизации гальванического производства, замены технологических процессов и проведения мероприятий по охране окружающей среды.

Метод исследования. SWOT-анализ — метод стратегического планирования, заключающийся в выявлении факторов внутренней и внешней среды объекта и разделении их на категории. Сильные (S) и слабые (W) стороны являются факторами внутренней среды объекта анализа; возможности (O) и угрозы (T) являются факторами внешней среды. Технология SWOT-анализа широко используется в стратегическом управлении и менеджменте, так как является одновременно простым и качественным инструментом для оценки конкурентоспособности компании на рынке.

Способ исследования. Исследования основаны на сборе, обработке и анализе мнений членов экспертной группы, к которым предъявлялись следующие требования: наличие высшего химико-