

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ТелЛУРИДА ВИСМУТА

М.В. Цыганкова^{1,@}, старший научный сотрудник, Е.А. Перминова², менеджер по качеству, М.Т. Чукманова³, младший научный сотрудник, О.А. Райкина¹, аспирант

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

²Международный научно-исследовательский центр охраны здоровья человека, животных и окружающей среды, Москва, 117218 Россия

³Казахстанско-Британский технический университет, Алма-Ата, 050000 Республика Казахстан

@Автор для переписки, e-mail: tender-mitht@mail.ru

В работе исследованы основные стадии переработки теллурида висмута Bi_2Te_3 , включающие: спекание с NaOH, выщелачивание и гидролитическое осаждение. В качестве исходных веществ использованы образцы ООО «АДВ Инжиниринг». В результате проведенных исследований выявлены закономерности поведения теллура на стадии спекания Bi_2Te_3 с NaOH и выщелачивания полученного спека. Отмечено, что при температуре 350–450°C на стадии спекания с NaOH теллур переходит в форму Na_2TeO_3 , удобную для дальнейшего извлечения в раствор и отделения от висмута. Увеличение температуры приводит к окислению Na_2TeO_3 и образованию Na_2TeO_4 – соединения, не растворимого в воде, и тем самым – снижению степени извлечения теллура на стадии выщелачивания. Показано, что увеличение температуры от 8 до 25°C на стадии гидролитического осаждения теллура практически не влияет на степень его извлечения, которая составляет 93.5–98.2%.

Ключевые слова: теллурид висмута, спекание, выщелачивание, степень извлечения, гидролитическое осаждение.

BISMUTH TELLURID WASTE PROCESSING

M.V. Tsygankova^{1,@}, E.A. Perminova², M.T. Chukmanova³, O.A. Raikina¹

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²International Research Centre of Protection of Human Health, Animals and the Environment, Moscow, 117218 Russia

³Kazakh-British Technical University, Almaty, 050000 Republic of Kazakhstan

@Corresponding author e-mail: tender-mitht@mail.ru

The main stages of bismuth telluride processing comprising sintering with NaOH, leaching and precipitation were investigated. Bi_2Te_3 samples produced by "ADV Engineering" were used as starting compounds. The studies revealed regularities of tellurium behavior during the sintering of Bi_2Te_3 with NaOH and the resulting the solid residue leaching. It was noted that annealing at 350–450°C with NaOH transforms tellurium into Na_2TeO_3 , which is an appropriate form for further dissolution and separation from bismuth. Increasing temperature results in Na_2TeO_3 oxidation and formation of the water-insoluble compound Na_2TeO_4 . Thus, it decreases tellurium extraction degree during the leaching. It has been shown that increasing temperature from 8 to 25°C at the step of tellurium hydrolytic precipitation slightly affects the extraction degree, the value of which is 93.5–98.2%.

Keywords: bismuth telluride, annealing, leaching, recovery rate, precipitation, recycling.

Введение

Интерес к полупроводниковым термоэлектрическим элементам, работающим на эффекте Зеебека, постоянно растет. С одной стороны, это связано с нехваткой энергии, используемой в промышленности и в быту, с другой – с большим числом успешных исследований и разработок в области создания термоэлектрических материалов на основе δ-фазы состава Bi_2Te_3 (рисунок [1]). В последнее время объем мирового рынка термоэлектрических материалов ежегодно увеличивается на 15–20%. Теллурид висмута является основным материалом для производства термоэлектрических приборов и устройств, работающих в диапазоне температур 200–600 К и обладающих в этом диапазоне лучшими термоэлектрическими свойствами [2].

Основные поставщики термоэлектрической продукции – это зарубежные фирмы: Melcor, Marlow, Tellytex и Merit Technology Group, MTG. В России около 10 крупных предприятий занимаются разработкой и производством термоэлектрических приборов и изделий на их основе [3].

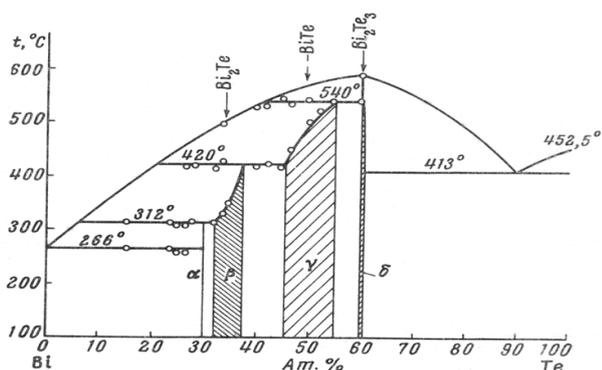


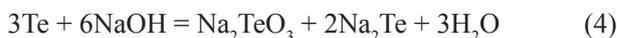
Диаграмма состояния системы висмут–теллур [1].

Промышленными методами синтеза, такими, как метод зонной плавки [4, 5], метод горячей экструзии [6, 7] и горячего прессования [8, 9], производятся заготовки Bi_2Te_3 , из которых вырезают стержни различного сечения и длины. В процессе производства образуются отходы – порошки и куски теллурида висмута, которые необходимо перерабатывать с целью утилизации ценных компонентов.

В литературе описан способ переработки Bi_2Te_3 методом полисульфидного выщелачивания в среде 1 М NaOH в течение 1–3 ч при соотношении Т:Ж=1:5 и температуре 90°C [10]. Взаимодействие протекает по следующим реакциям:



При таком способе переработки степень извлечения теллура в раствор составляет менее 5%. Более эффективным при переработке теллурида висмута является спекание с NaOH с последующим выщелачиванием полученного спека. В результате взаимодействия теллура с NaOH образуются растворимые в воде соединения – Na_2TeO_3 и Na_2Te [11]:



Висмут по своим химическим свойствам является устойчивым, малореакционным элементом, не реагирующим с водой и щелочами [12].

Таким образом, цель настоящей статьи – разработка способа переработки отходов теллурида висмута и выявление особенностей поведения теллура на всех стадиях процесса.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали образцы Bi_2Te_3 (ООО «АДВ Инжиниринг»), NaOH (ч. д. а.) ТУ. Дифрактограмма исходного Bi_2Te_3 проиндексирована в гексагональной решетке с параметрами $a = 4.389$ (0.006) и $c = 30.502$ (0.062) Å.

Спекание с NaOH проводили в муфельной печи в течение 30–120 мин в никелевых тиглях при температуре 350–600°C. Выщелачивание спеков проводили в стаканах в течение 5–60 мин при комнатной температуре, соотношении Т:Ж=1:2÷14 и перемешивании с помощью магнитной мешалки. Гидролитическое осаждение теллура осуществляли в стаканах при постоянном перемешивании магнитной мешалкой, температуре 25±2° и 8±2°C. pH корректировали добавлением раствора серной кислоты.

Измерение pH проводили на pH-метре «Анион 4100» со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Продукты спекания идентифицировали методом рентгенофазового анализа по рентгенограммам, полученным на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, графитовый монохроматор) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.02°. Для обработки рентгенограмм использовали программу difwin1, идентификацию фаз осуществляли, используя порошковую базу данных JCPDS PDF. Индексирование рентгенограмм выполняли по программе FullProf Suite [13]. Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе марки Q-1500 (масса образца 232.8 мг) в интервале температур 20–400°C. Скорость нагрева 10 град/мин.

Содержание теллура и висмута в растворах определяли методом индуктивно-связанной плазмы на спектрометре Optima 8X00 при длине волны 214, 282 и 223.061 нм, соответственно [14].

Результаты и их обсуждение

Изучено влияние температуры и продолжительности спекания на извлечение теллура.

Температура проведения процесса взаимодействия теллурида висмута с гидроксидом натрия выбрана на основании данных термографического анализа. В интервале температур 20–400°C на дериватограмме наблюдается два эффекта – эндотермический (80–180°C) и экзотермический (330–400°C). Эндотермический эффект относится к обезвоживанию гидроксида натрия и сопровождается потерей массы, которая составляет 7.3%. Экзотермический эффект связан с тем, что после плавления NaOH (322°C) начинается интенсивное протекание основной реакции:



На основании данных термографии выбрана минимальная температура проведения процесса 350±20°C.

Для определения оптимальной продолжительности спекания Bi_2Te_3 с NaOH процесс проводили в интервале времени 30–120 мин при 350°C и стехиометрическом соотношении компонентов ($\text{Bi}_2\text{Te}_3:\text{NaOH} = 1:6$). На рентгенограммах всех полученных спеков отсутствовали пики исходных веществ, поэтому для выбора оптимальной продолжительности спекания использовали результаты последующего выщелачивания спеков (Т:Ж = 1:10, продолжительность 15 мин). Поскольку степень извлечения теллура в раствор, составлявшая 89%, не повышалась при дальнейшем увеличении продолжительности спекания, выбрано время спекания, равное 30 мин.

Введение 30%-го избытка NaOH на стадии спекания не приводит к увеличению степени извлечения теллура в раствор при последующем выщелачивании.

Исследовано также влияние на извлечение теллура в раствор температуры спекания в интервале 350–600°C (табл. 1).

Полученные экспериментальные данные показывают, что температура, при которой проводится процесс взаимодействия Bi_2Te_3 с NaOH, оказывает существенное влияние на последующее извлечение теллура в раствор на стадии выщелачивания. Увеличение температуры на стадии спекания свыше 450°C приводит к снижению степени извлечения теллура в раствор; таким образом, оптимальная температура взаимодействия Bi_2Te_3 с NaOH 350–450°C.

В табл. 2 представлены данные рентгенофазового анализа спека, полученного при 350°C, которые показывают, что в составе продукта присутствуют две фазы: Bi и Na_2TeO_3 . В соответствии с основной реакцией (5) в составе продукта должна присутство-

Таблица 1. Зависимость степени извлечения теллура в раствор от температуры спекания

t, °C	E _{те} , %
350	89.0
450	93.2
500	88.9
600	79.8

вать также фаза Na_2Te . Однако из-за наложения дифракционных пиков основных фаз идентифицировать Na_2Te в спеке, полученном при 350°C, не удается.

Na_2TeO_3 – водорастворимое соединение, поэтому, используя в качестве выщелачивающего агента воду, можно перевести теллур в раствор и отделить его от висмута. Увеличение температуры спекания до 600°C приводит к появлению дополнительных дифракционных пиков (табл. 3), относящихся к фазе Na_2TeO_4 . Образование Na_2TeO_4 происходит вследствие окисления Na_2TeO_3 , которое начинается при температуре 450°C [15], поскольку процесс проводится на воздухе:



Растворимость Na_2TeO_4 в воде составляет 0.88 г (18°C) в 100 г воды [15]. Таким образом, образование Na_2TeO_4 на стадии спекания приводит в дальнейшем к снижению степени извлечения теллура в раствор на стадии водного выщелачивания. Чтобы увеличить степень извлечения теллура в раствор, можно использовать 10%-ную H_2SO_4 в качестве выщелачивающего агента. Однако при этом в раствор переходит до 48% висмута.

Мольное соотношение $\text{Na}_2\text{TeO}_3:\text{Na}_2\text{TeO}_4$ в спеке, полученном при 600°C, составляет 8.5:1. Данное соотношение не постоянно и зависит от условий процесса. Увеличение температуры и времени спекания может повышать долю Na_2TeO_4 в спеке, однако, исследования, проведенные в данной работе, не позволили выявить характер соответствующих зависимостей.

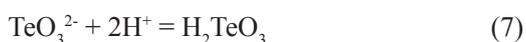
Нами показано, что степень извлечения теллура в раствор повышается от 58.0 до 89.0% с увеличением продолжительности выщелачивания от 5 до 15 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности выщелачивания до 60 мин не приводит к изменению степени извлечения теллура в раствор.

Соотношение фаз (Т:Ж) оказывает существенное влияние на степень извлечения теллура в раствор. Так, при небольших отношениях Т:Ж, равных 1:2 и 1:4, в раствор переходит, соответственно, 65.7 и 68.8% теллура из спека. Увеличение соотношения Т:Ж до 1:10÷14 приводит к повышению степени извлечения теллура до 89.0%.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа продуктов спекания Bi_2Te_3 с NaOH при температуре 350°C

2 θ	I/I ₀	Фаза	2 θ	I/I ₀	Фаза
15.50	5	Na_2TeO_3	41.77	5	Na_2TeO_3
17.21	4	— « —	42.16	4	— « —
17.88	2	— « —	42.89	2	— « —
19.90	8	— « —	43.89	2	Na_2TeO_3
21.48	22	Na_2TeO_3	44.56	12	Bi
22.50	4	Bi	45.26	2	Na_2TeO_3
23.47	12	Bi, Na_2TeO_3	45.93	11	Bi, Na_2TeO_3
24.12	20	Na_2TeO_3	46.65	3	Bi
24.85	3	— « —	47.40	3	Na_2TeO_3
25.90	11	Na_2TeO_3	47.64	1	— « —
27.20	100	Bi	48.24	1	Na_2TeO_3
27.96	27	Na_2TeO_3	48.74	22	Bi
28.53	2	— « —	49.48	6	Na_2TeO_3
29.08	2	— « —	49.88	2	— « —
31.18	13	— « —	52.07	17	— « —
31.67	31	— « —	52.67	3	— « —
32.16	10	— « —	53.36	23	— « —
33.42	3	— « —	54.08	1	— « —
36.31	35	— « —	54.84	2	— « —
36.96	74	Na_2TeO_3	55.41	2	— « —
38.00	43	Bi	55.64	1	Na_2TeO_3
39.66	46	Bi	56.10	13	Bi
39.95	23	Na_2TeO_3	57.32	4	Na_2TeO_3
40.25	13	— « —	57.88	2	Na_2TeO_3
40.84	2	Na_2TeO_3	59.44	3	Bi

Из полученного раствора теллур можно выделить методом гидролитического осаждения при добавлении разбавленной серной кислоты. Процесс описывается уравнением реакции



Из литературных данных известно [15], что гидролитическое осаждение теллура лучше проводить при пониженной температуре (10°C) и pH 3.5–5.0. Полученные данные показывают (табл. 4), что проведение осаждения теллура при температуре 8°C и pH 3.9–4.3 позволяет выделить в осадок 98.2% теллура, однако и при комнатной температуре (25°C) при pH 3.8–4.1 осаждение также достаточно эффективно и позволяет выделить в осадок 93.5–98.2% теллура. Для осаждения использовали раствор выщелачивания, концентрация теллура в котором составляла 10.8 г/дм^3 . Остаточная концентрация теллура в растворе $0.2\text{--}0.7 \text{ г/дм}^3$.

На основании полученных экспериментальных данных предложен способ переработки теллурида

висмута, основная стадия которого – спекание Bi_2Te_3 с NaOH в мольном соотношении 1:6 при температуре $350\text{--}450^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. После охлаждения спек выщелачивают водой в течение 15 мин при соотношении Т:Ж=1:10. Висмут при этом остается в твердом остатке, а теллур из полученного раствора выделяется методом гидролитического осаждения путем подкисления раствора разбавленной серной кислотой до pH 3.8–4.1 при комнатной температуре ($25\pm 2^\circ\text{C}$).

Выводы

1. В результате проведенных исследований предложен способ переработки отходов Bi_2Te_3 , включающий спекание с гидроксидом натрия, выщелачивание водой и гидролитическое осаждение теллура с использованием разбавленной серной кислоты.

2. Выявлены закономерности поведения теллура на стадиях спекания Bi_2Te_3 с NaOH и выщелачивания полученного спека. Отмечено, что при температуре $350\text{--}450^\circ\text{C}$ на стадии спекания с NaOH теллур переходит в форму Na_2TeO_3 – удобную для дальнейшего перевода в раствор и отделения от висмута. Увеличение температуры до 600°C приво-

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа продуктов спекания Bi_2Te_3 с NaOH при 600°C

2 θ	I/I ₀	Фаза	2 θ	I/I ₀	Фаза
15.46	34	Na_2TeO_3	42.94	8	Na_2TeO_3
16.56	10	Na_2TeO_4	43.85	2	— « —
17.16	11	Na_2TeO_3	44.35	3	Na_2TeO_3
17.90	6	— « —	44.59	2	Bi
19.86	20	Na_2TeO_3	45.34	8	Na_2TeO_3
21.17	3	Na_2Te	45.34	8	Na_2TeO_3
21.50	45	Na_2TeO_3	45.82	7	Na_2TeO_3 , Bi
23.38	22	Na_2TeO_3	46.48	5	Na_2TeO_3 , Na_2TeO_4
24.07	37	Na_2TeO_3 , Na_2TeO_4	47.35	5	Na_2TeO_3
24.88	2	Na_2TeO_3	47.61	14	Na_2TeO_3
25.89	31	Na_2TeO_3	48.66	6	Bi
27.18	27	Bi	49.51	4	Na_2TeO_3
27.47	18	Na_2TeO_3	49.80	6	Na_2TeO_3
27.83	4	— « —	50.96	2	Na_2TeO_4
31.16	26	— « —	51.10	2	Na_2TeO_3
31.64	40	— « —	51.60	3	— « —
32.16	13	— « —	52.02	25	— « —
33.31	19	— « —	52.54	2	— « —
34.05	4	Na_2TeO_3	53.25	55	— « —
34.76	7	Na_2TeO_3 , Na_2Te	53.48	46	— « —
36.24	85	Na_2TeO_3	54.03	5	— « —
36.94	100	— « —	54.29	6	— « —
37.22	19	Na_2TeO_3	55.41	3	— « —
37.95	12	Bi	56.01	6	— « —
39.64	7	Bi	56.35	12	— « —
40.27	22	Na_2TeO_3	56.95	3	— « —
41.39	6	— « —	57.29	17	Na_2TeO_3
41.74	9	— « —	59.52	2	Bi
42.14	7	Na_2TeO_3	—	—	—

Таблица 4. Влияние условий гидролитического осаждения на степень извлечения теллура в осадок (содержание теллура в исходном растворе 0.432 г)

pH	t, °C	Масса теллура в осадке, г	E _{те} , %
3.8	25±2	0.424	98.2
4.1	25±2	0.404	93.5
4.3	8±2	0.424	98.2
3.9	8±2	0.424	98.2

дит к окислению Na_2TeO_3 и образованию Na_2TeO_4 — соединения, не растворимого в воде, и тем самым — к снижению степени извлечения теллура на стадии выщелачивания.

3. Установлено, что увеличение соотношения Т:Ж на стадии выщелачивания от 1:2 до 1:10÷14

приводит к повышению степени извлечения теллура в раствор до 89% при продолжительности процесса 15 мин.

4. Показано, что проведение процесса осаждения теллура при температуре 8°C позволяет выделить в осадок 98.2% теллура, однако и при комнатной температуре (25°C) осаждение также достаточно эффективно и позволяет выделить в осадок 93.5–98.2% теллура.

5. Найденные оптимальные условия осуществления процесса обеспечивают сквозное извлечение теллура из отходов теллурида висмута в конечный продукт, составляющее 83.2–87.4%.

Результаты получены в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации № 150.

Список литературы:

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука, 1967. 174 с.
2. Гасенкова И.В., Тявловская Е.А. // Доклады БГУИР. 2005. № 1. С. 81–86.
3. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Ховайло В.В. // Вестник Челябинского государственного университета. 2015. Т. 362. № 7. С. 21–29.
4. Deng Y., Cui Ch.-W., Zhang N.-L., Ji T.-H., Yang Q.-L., Guo L. // J. Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 1575–1580.
5. Kohk K.A., Makarenko S.V., Golyashov V.A., Shegai O.A., Tereshchenko O.E. // The Royal Society of Chemistry. 2014. V. 16. № 4. P. 581–584.
6. Kim H.-S., Hong S.-J. // Current Nanoscience. 2014. V. 10. № 1. P. 118–122.
7. Madavali B., Kim H.-S., Hong S.-J. // J. Electronic Materials. 2014. V. 43. № 6. P. 2390–2396.
8. Xie W., Zhang Q., Tritt T.M., Kang H.J., Zhu S., Brown C.M., Zhangt Q. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3283–3289.
9. Cao W., Gao J., Zhang J. // Procedia Engineering. 2012. V. 27. P. 144–150.
10. Зайцев Ю.А. Исследование сульфидно-щелочной технологии переработки отходов термосплавов. – [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: – <http://helion-ltd.ru/thermoalloys-waste/> (дата обращения: 14.01.2016).
11. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Metallurgiya, 1968. 340 с.
12. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: СО РАН, 2001. 360 с.
13. FullProf Suite – [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: – <https://www.ill.eu/sites/fullprof/> (дата обращения: 10.03.2015).
14. Цыганкова А.Р., Макашова Г.В., Шелпакова И.Р. Зависимость интенсивности спектральных линий элементов от мощности ИСП-плазмы и расхода аргона // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7. № 3. С. 138–142.
15. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: учебник для вузов: в 3-х кн. / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 2003. Книга 3. 440 с.

References:

1. Abrikosov N.H., Bankina V.F., Poretskaya L.V., Skudnova E.V., Shelimova L.E. Semiconductor compounds, their preparation and properties. M.: Nauka Publ., 1967. 174 p. (in Russ.).
2. Gasenkova I.V., Tyavlovskaya E.A. // Doklady BGUIR (Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radio Electronics). 2005. № 1. P. 81–86 (in Russ.).
3. Simkin A.V., Biryukov A.V., Repnikov N.I., Khovaylo V.V. // Vestnik Chelyabinskogo gosudarstvennogo universiteta (Bulletin of the Chelyabinsk State University). 2015. V. 362. № 7. P. 21–29 (in Russ.).
4. Deng Y., Cui Ch.-W., Zhang N.-L., Ji T.-H., Yang Q.-L., Guo L. // J. Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 1575–1580.
5. Kohk K.A., Makarenko S.V., Golyashov V.A., Shegai O.A., Tereshchenko O.E. // The Royal Society of Chemistry. 2014. V. 16. № 4. P. 581–584.
6. Kim H.-S., Hong S.-J. // Current Nanoscience. 2014. V. 10. № 1. P. 118–122.
7. Madavali B., Kim H.-S., Hong S.-J. // J. Electronic Materials. 2014. V. 43. № 6. P. 2390–2396.
8. Xie W., Zhang Q., Tritt T.M., Kang H.J., Zhu S., Brown C.M., Zhangt Q. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 3283–3289.
9. Cao W., Gao J., Zhang J. // Procedia Engineering. 2012. V. 27. P. 144–150.
10. Zaytsev Yu.A. Research sulfide-base alloys processing technology of thermal waste). – [Electronic resource]. – Access mode: – <http://helion-ltd.ru/thermoalloys-waste/> (Access date: 14.01.2016) (in Russ.).
11. Kudryavtsev A.A. Chemistry and technology of selenium and tellurium. M.: Metallurgiya Publ., 1968. 340 p. (in Russ.).
12. Yukhin Yu.M., Mikhaylov Yu.I. Chemistry of bismuth compounds and materials. Novosibirsk: SO RAN Publ. 2001. 360 p. (in Russ.).
13. FullProf Suite – [Electronic resource]. – Access mode: – <https://www.ill.eu/sites/fullprof/> (Access date: 10.03.2015).
14. Tsygankova A.R., Makashova G.V., Shelpakova I.R. The dependence of the intensity of spectral lines of elements from power ISP-plasma and argon consumption // Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza (Methods and Objects of Chemical Analysis). 2012. V. 7. № 3. P. 138–142 (in Russ.).
15. Korovin S.S., Bukin V.I., Fedorov P.I., Reznik A.M. Rare and dispersed elements. Chemistry and technology. In 3 books / Ed. by S.S. Korovin. M.: MISIS Publ., 2003. Book 3. 440 p. (in Russ.).