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

ОЧИСТКА СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

И. Г. Зайцева, К. Х. Куняшева, Э. И. Баранов

При извлечении селена из медеэлектролитных шламов обычно получаются содощелочные селенсодержащие растворы. Помимо основного компонента — селена — в них присутствуют примеси: теллур, различные тяжелые металлы, серебро, железо, мышьяк, ртуть и др. Основной примесью является теллур, который выделяют из раствора в виде гидратированной двуокиси нейтрализацией до pH=5÷6. Вместе с тем, весьма важным является удаление и других примесей, попадание которых в селен снижает его качество.

Как известно, для осаждения того или иного элемента из раствора часто используют гидроокиси железа, никеля, кобальта, магния, алюминия [1]. Весьма эффективной мерой очистки селенсодержащих растворов от теллура является введение гидроокиси железа [2—4].

В настоящей работе представлены результаты изучения влияния условий нейтрализации (pH растворов, введения соли трехвалентного железа, сернистого натрия) на глубину очистки селенсодержащих растворов от меди, серебра, ртути, железа.

В опытах использованы синтетические растворы, содержащие селен (IV) концентрации 35 *г/л*. Для их приготовления применялся селен марки СТ-1 и реактивы марки ХЧ. Полученные растворы имели кислую реакцию.

Поведение примесей изучали методом радиоактивных индикаторов. Исходный раствор заражали радиоактивным индикатором и носителем, валентность и форма соединения которых идентичны. В работе использовали соли изотопов:

$AgNO_3$—Ag 110; $Fe(NO_3)_3$—Fe 55; $CuSO_4$—Cu 64; $HgCl_2$—Hg 203.

Раствор при перемешивании подщелачивали до pH ~ 13, что соответствует pH промышленных растворов. Затем нейтрализовали соляной кислотой до различных pH в четырех вариантах: 1) без добавок (t 20—40°); 2) с добавкой сернистого натрия; 3) с добавкой соли трехвалентного железа ($FeCl_3$); 4) с добавками сернистого натрия и соли железа (III).

В вариантах 2, 3, 4 поддерживали температуру 70—80°. Концентрация железа в опытах 1,5 *г/л*, а сернистого натрия 1,0 *г/л*. Исходные объемы растворов 100 *мл*. Нейтрализацию осуществляли при перемешивании на магнитной мешалке ММ-2, по достижении заданного значения pH пульпу выдерживали 30 *мин* *, затем отбирали пробу раствора, поступившую на измерение радиоактивности.

Активность проб растворов измеряли на стандартной сцинтилляционной установке с кристаллом иодистого натрия, активированным таллием, фотоумножителем ФЭУ-19 и пересчетным прибором ПС-20. Объем проб 5 *мл*. Активность каждой пробы замеряли в течение 3 *мин*.

Измерение pH растворов проводилось на pH-метре типа ЛП-58 с использованием насыщенного каломельного и стеклянного электродов.

Поведение меди. Исходная концентрация меди 0,0063 *г/л* или 0,018% от концентрации селена. Как видно из рис. 1 (кривая *5*), простая нейтрализация при pH = 4÷6 приводит к снижению содержания меди в растворе в 6 раз. Конечное содержание меди $9{,}3 \cdot 10^{-4}$ *г/л*. Введение в раствор трехвалентного железа способствует более глубокому осаждению меди (кривая *8*). Введение соли железа и сернистого натрия (кривая *9*) наиболее полно очищает раствор от меди. Оптимальными можно считать pH = 6÷7, где остаточная концентрация меди $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ *г/л*, т. е. содержание меди в растворе снизилось в 1000 раз. При содержании в растворе 35 *г/л* селена такая остаточная концентрация меди гарантирует получение селена с содержанием меди $< 1 \cdot 10^{-5}$ %.

Поведение ртути. В исходные кислые растворы с содержанием 60 *г/л* селена (IV) вводили 0,057 *г/л* (или 0,095% от селена) хлорной ртути. Простая нейтрализация, как видно из рис. 1 (кривая *1*), — неэффективная мера для осаждения ртути: равновесная концентрация ртути при pH = 3÷12 составляет примерно 10^{-2} *г/л*. Присутствие совместно сульфида натрия и гидроокиси железа резко изменяет поведение ртути (кривая *7*). Максимальная очистка от ртути до остаточной концентрации $7 \cdot 10^{-5}$ *г/л* происходит при pH = 7÷9. Использо-

* Специальными опытами установлено, что 30 *мин* — время, достаточное для установления равновесия.

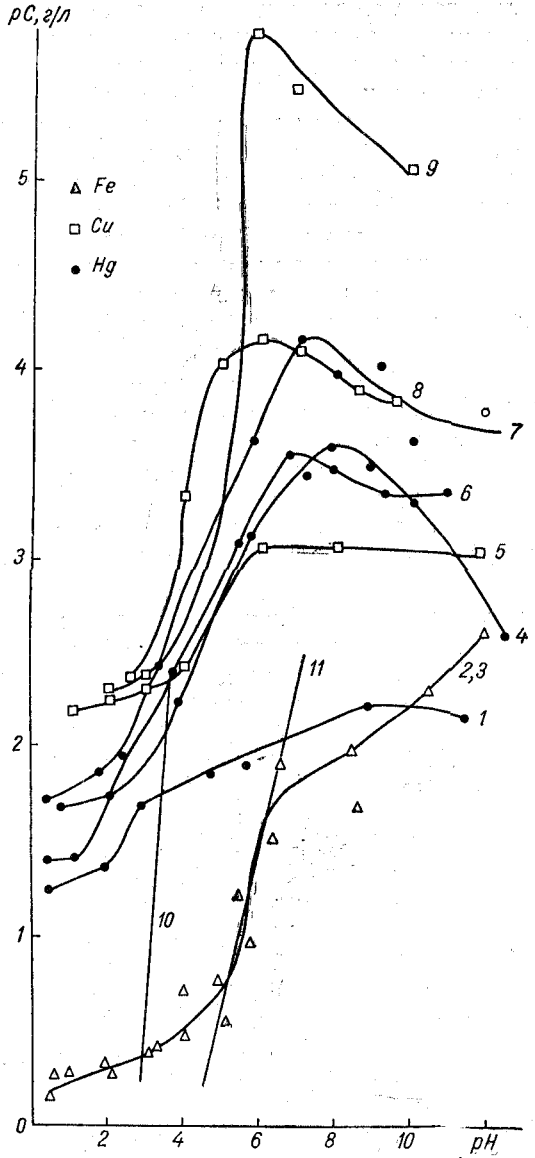


Рис. 1. Поведение примесей в зависимости от pH раствора при нейтрализации:
1, 5 — простой; *2, 6, 8* — в присутствии гидроокиси железа; *3, 7, 9* — в присутствии сульфида натрия и гидроокиси железа; *4* — в присутствии сульфида натрия; *10, 11* — по расчету — соответственно по уравнению (7) и (8)

вание гидроокиси железа и сернистого натрия порознь приводит к аналогичным результатам (см. рис. 1, кривые *6, 4*), однако глубина очистки от ртути несколько меньше. До pH=8 поведение ртути практически одинаково. Оба реагента осаждают ртуть примерно до $3 \cdot 10^{-4}$ *г/л* в диапазоне pH=7÷8. При pH>8 концентрация ртути в присутствии сернистого натрия (с железом и без него) увеличивается, что может быть связано с образованием растворимых тиосолей ртути.

Поведение железа. Так как для осаждения примесей предусмотрено введение в селенсодержащие растворы соли железа, то весьма важно влияние введенного железа на общее содержание железа в селене, т. е. полнота осаждения железа при нейтрализации раствора.

Исходные растворы содержали 60 *г/л* селена; отличие исходного состава от принятого выше объясняется малой активностью раствора-заразителя (хлорного железа). Поведение железа изучалось при нейтрализации в присутствии сернистого натрия и без него. Значительное осаждение железа наблюдается при pH<5 (рис. 1, кривые *8, 9*) остаточная концентрация железа в растворе при этом составляет <0,01 *г/л*. Присутствие сернистого натрия мало влияет на поведение железа — точки, отвечающие обоим условиям проведения эксперимента, вполне удовлетворительно ложатся на одну кривую. Следовательно, образование сульфида железа не имеет существенного значения в этом процессе. Если предположить, что происходит образование гидроокиси железа по реакции

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3, \qquad (1)$$

то концентрации иона Fe^{3+} можно рассчитать по уравнению [5]

$$\lg a_{Fe^{3+}} = \lg ПР_{Fe(OH)_3} - 3\lg K_w - 3pH. \qquad (2)$$

Учитывая, что

$$a_{Fe^{3+}} = C_{Fe^{3+}} \gamma_{\pm},$$

получим

$$\lg C_{Fe^{3+}} = \lg ПР_{Fe(OH)_3} - 3\lg K_w - 3pH - \lg \gamma_{\pm}, \qquad (3)$$

где K_w — ионное произведение воды; a — активность ионов; C — концентрация ионов: $\gamma_{\pm}$ — средний коэффициент активности; ПР — произведение растворимости.

Коэффициент активности принимаем [6] равным 0,3.

Рассчитанные по уравнению (3) равновесные концентрации железа отвечают кривой *10* рис. 1. Кривые *2, 3* и *10* резко отличаются. Следовательно, переход железа в осадок происходит более сложно, чем это отражает уравнение (3). С учетом образования гидроксокомплексов при оценке растворимости малорастворимых солей металлов в щелочных растворах [7]

$$C_{Fe}=qC_1, \qquad (4)$$

где C_1 — концентрация железа по уравнению (3); q — поправка, учитывающая образование гидроксокомплексов железа,

$$q=1+K_1C_{OH^-}+K_2C^2_{OH^-}+\ldots+K_nC^n_{OH^-}; \qquad (5)$$

где C_{OH^-} — концентрация ионов гидроксила, *моль/л;* k_1, k_2, k_n — общие константы устойчивости гидроксокомплексов.

Железо образует три гидроксокомплекса $Fe(OH)^{2+}$; $Fe(OH)_2^{+}$; $Fe_2(OH)_2^{4+}$, константы устойчивости которых соответственно равны [8]

$$K_1=10^{11};\ K_2=10^{21,69};\ K_3=10^{25,1}.$$

Кривая *11*, отвечающая уравнению (4), довольно близка к экспериментальным кривым *2, 3* рис. 1 в диапазоне pH=5÷6. Следовательно, растворимость реальной твердой фазы, выпадающей в этом диапазоне pH, будет близка к растворимости гидроокиси и обусловлена образованием гидроксокомплексов.

Полученные сведения о достаточно глубоком осаждении железа полностью подтверждаются анализами реальных селеновых растворов на железо до и после нейтрализации:

	Содержание железа	
	г/л	% от селена
Исходный селеновый раствор	0,011	0,02
Раствор после нейтрализации		
простой	0,0056	0,009
с железом	0,006	0,010

Соответственно, использование железа (III) для выделения примесей из селенистых растворов не приведет к загрязнению селена железом.

Поведение серебра. Исходная концентрация серебра в растворе: 1) $4{,}65 \cdot 10^{-3}$ *г/л*, т. е. 0,013% от селена (рис. 2, *а*); 2) $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ *г/л*, т. е. 0,11% от селена (рис. 2, *б*). В обоих случаях простая нейтрализация и нейтрализация в присутствии железа (III) практически во всем диапазоне pH не изменяют концентрации серебра. Остаточные минимальные концентрации серебра в обоих растворах практически равны: $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ и $4 \cdot 10^{-5}$ *г/л* (рис. 2, *а, б,* кривые *4*). Лишь в начальный период нейтрализации, до pH$\geqslant$9, наблюдается некоторое осаждение серебра.

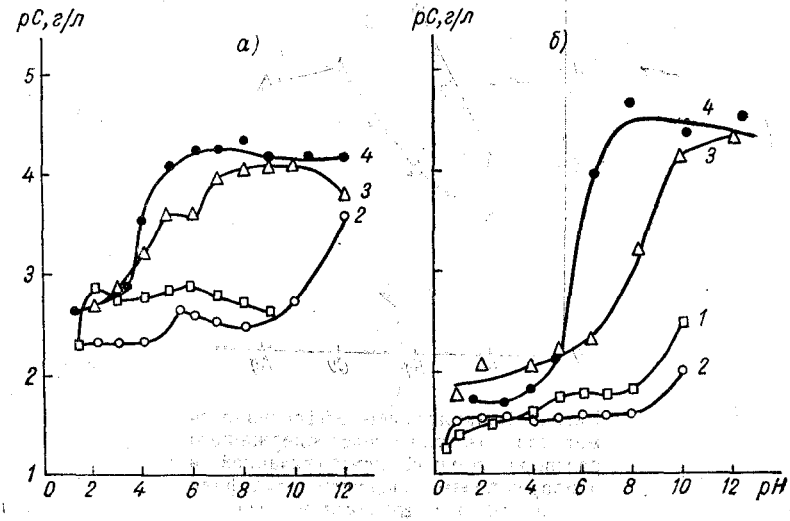


Рис. 2. Поведение серебра в зависимости от pH раствора при исходной концентрации серебра, % от селена: *а* — 0,013; *б* — 0,11. Нейтрализация: *1* — простая; *2* — в присутствии гидроокиси железа; *3* — в присутствии сульфида натрия; *4* — в присутствии сульфида натрия и гидроокиси железа

Наиболее глубокое осаждение происходит при pH$=6 \div 11$. Следовательно, содержание серебра в селене, независимо от исходного содержания серебра в растворе, может быть снижено $<2 \cdot 10^{-4}$%.

Сравнивая поведение серебра в присутствии только сернистого натрия (кривая *3*) и гидроокиси железа совместно с сернистым натрием (кривая *4*) видим, что сернистый натрий способствует глубокому осаждению серебра, однако в меньшей степени, чем одновременное присутствие обоих реагентов.

Нейтрализация с добавками соли железа (III) и сернистого натрия (рис. 3, кривая 2) обеспечивает глубокую очистку селенсодержащих растворов от примесей железа, меди, серебра и ртути.

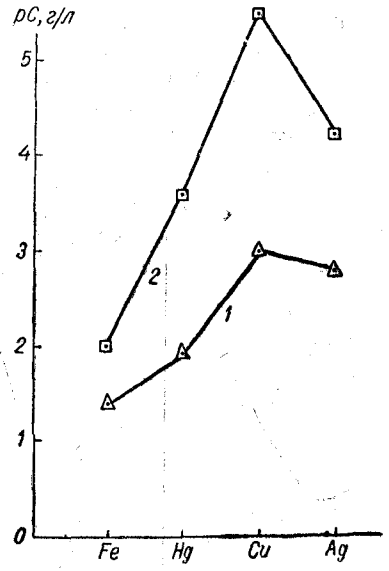


Рис. 3. Сравнительная эффективность методов очистки селенсодержащего раствора простой нейтрализацией и одновременным введением сульфида натрия и гидроокиси железа (pH=5 ÷ 6)
Остаточные концентрации примесей при нейтрализации: *1* — простой; *2* — в присутствии сульфида натрия и гидроокиси железа

При последующем осаждении селена в солянокислой среде сернистым газом сопутствующие примеси преимущественно остаются в маточном растворе. Это в еще большей степени способствует получению более чистого селена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов С. М. и др. Отделение селена и теллура от платиновых металлов в форме селенита и теллурита трехвалентного железа. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1961, № 1.
2. Плотников В. И. Соосаждение селена и теллура с гидроокисями металлов. ЖНХ, 1960, № 5 (3).

3. Плотников В. И. Методы анализа руд и продуктов. Тр. ВНИИцветмета, 1959, № 5.
4. Плотников В. И. Соосаждение малых количеств селена и цинка с гидроокисями металлов. ЖНХ, 1964, № 9.
5. Основы металлургии. Т. 1, ч. 1. Металлургиздат, 1961.
6. Справочник химика под ред. Б. П. Никольского. Химия, т. 3, 1964.
7. Грейвер Т. Н. Выбор методики расчета растворимости халькогенидов. Изв. вузов, Цветная металлургия, 1967, № 5.
8. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. АН СССР, 1959.