

УДК 669.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНА И ХРОМА В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ПРИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПОЛУЧЕНИЯ РЕНИЯ

Г.В.ПЕТРОВ¹, М.И.КАЛАШНИКОВА², С.Б.ФОКИНА¹

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Россия

² ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

Основным источником селена выступают медьэлектролитные шламы. Однако при пирометаллургической переработке сульфидных полиметаллических руд заметное количество селена наряду с радиогенным осмием и рением концентрируется в твердофазных продуктах экстракционной переработки промывной кислоты и не извлекается, теряясь со сбросными хромсодержащими растворами осмиевого передела.

В статье отражены результаты исследований по восстановлению селена в серно-кислой хромсодержащей среде с использованием сернистого газа и сульфита натрия. При использовании указанных восстановителей в оптимальных условиях обеспечивается практически полное восстановление селена (VI), селен (IV) при этом восстанавливается в количестве не более 60 %. Присутствующий в растворах хром (III) не влияет на показатели восстановления селена. Хром (VI) практически нацело восстанавливается до трехвалентного состояния, что в свою очередь исключает его негативное воздействие на показатели последующей сорбции рения из очищенных от селена растворов. Учитывая высокие показатели по выделению селена из серно-кислых хромсодержащих растворов, образующихся при получении радиогенного осмия, и сернистым газом и сульфитом натрия, выбор метода восстановления селена в значительной степени будет определяться конкретными особенностями предприятия.

Ключевые слова: селен, промывная кислота, восстановление, хром, сульфидные медные руды.

Как цитировать эту статью: Петров Г.В. Закономерности поведения селена и хрома в окислительно-восстановительных процессах при гидрометаллургической переработке твердофазных продуктов экстракционного получения рения / Г.В.Петров, М.И.Калашникова, С.Б.Фокина // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.601-606. DOI 10.18454/PMI.2016.4.601

Введение. Расширение наукоемких областей на мировом рынке в ближайшее время вызовет повышенный спрос на селен, что обуславливает необходимость разработки методов извлечения селена из полупродуктов металлургических производств. Общее извлечение селена на металлургических предприятиях определяется степенью комплексности использования сырья. Крупнейшими российскими производителями селена являются ГМК «Норильский никель» (~100 т/год), Уральская горно-металлургическая компания (80 т/год) и Кыштымский медеплавильный завод (5 т/год) [10, 20].

Развитие интенсивных высокотемпературных технологий переработки медного и медно-никелевого сырья сопровождается увеличением степени перехода селена в газовую фазу и изменением его распределения между основными продуктами-концентраторами – шламами электролиза меди [16, 19], серно-кислыми шламами и промывной серной кислотой. Происходящее в заметных количествах накопление селена в промывной серной кислоте обуславливает целесообразность ее рассмотрения как самостоятельного источника селена наряду с традиционными продуктами, в первую очередь с электролитными.

При переработке медных ренийсодержащих руд Жезказганского месторождения Казахстана промывная кислота служит основным источником экстракционного получения рения, а также радиогенного осмия, получение которого происходит при переработке межфазных экстракционных осадков, образующихся в рениевом переделе [1, 5, 9, 11, 14, 15].

Гидрометаллургическая технология извлечения радиогенного осмия предусматривает окислительное вскрытие экстракционных осадков (5000 г/т Os) в серно-кислой среде, в качестве окислителя взят шестивалентный хром. Селен и рений при этом переходят в серно-кислый раствор, концентрация хрома в котором находится на уровне 60-80 г/дм³. При этом около 80 % от общего содержания хрома составляют соединения трехвалентного хрома, а остальное количество находится в форме шестивалентного хрома. Концентрация селена, представленного его формами в высших степенях окисления с различным их соотношением, в растворе составляет 5-7 г/дм³, рения – до 1 дм³. С учетом полного перехода их из межфазных осадков в маточном растворе концентрируется до 5 % рения и заметное количество селена от исходного содержания в руде. Переработка маточных серно-кислых растворов предусматривает восстановление исходного раствора сульфитом натрия с последующим сорбционным выделением рения. Введение в технологическую схему операции восстановления шестивалентного хрома преимущественно ориентировано на предупреждение его негативного влияния на последующую сорбцию рения, однако может рассматриваться как перспективный элемент канала вывода и концентрирования селена [7, 12].

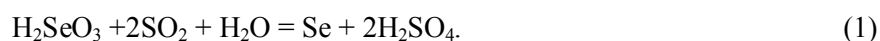


Существует ряд методов переработки селенсодержащих растворов, обеспечивающих достаточно высокое извлечение селена [2-4, 8, 18]. В то же время нетрадиционный для селеновых производств характер серно-кислых растворов с высоким ионным фоном хрома требует детального изучения применимости известных технологий.

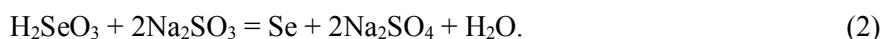
Поскольку на металлургических предприятиях наблюдается тенденция перехода от традиционных пирометаллургических технологий к SX-EW-технологиям, исключающим образование основных источников получения селена – анодных шламов, задача разработки эффективных технологий извлечения селена из растворов разного генезиса становится все более актуальной.

Методика работы. Эксперименты по осаждению селена осуществлялись на синтетических серно-кислых растворах, г/л: селен (IV) – 5-15, хром (III) – 60. В отдельных опытах в раствор вводились дихромат калия из расчета содержания 5 г/л Cr(VI) и селеновая кислота – 5 г/л Se (VI). Концентрация серной кислоты изменялась в интервале от 100 до 250 г/л. Интервал изменения температуры – 50-80 °С. В качестве реагентов-восстановителей использовались сернистый газ и сульфит натрия. Эксперименты проводились в термостатированном лабораторном реакторе с механическим перемешиванием пульпы (скорость вращения мешалки 500 об/мин). Подача сернистого газа осуществлялась в подимпеллерное пространство реактора для обеспечения максимальной степени диспергации сернистого газа в жидкой фазе.

Для получения сернистого газа использовали традиционный метод, основанный на взаимодействии концентрированной серной кислоты и сульфита натрия. Расход сернистого газа достигал двукратного избытка от стехиометрии и контролировался по количеству расходуемой серной кислоты по реакции



Эксперименты с сернисто-кислым натрием осуществлялись при избытке восстановителя от 150 до 250 % от теоретически необходимого по реакции



Контроль редокс-потенциала исследуемых систем осуществлялся с помощью платинового и насыщенного хлорсеребряного электродов с использованием рН-милливольтметра (рН = 673). Определение концентрации селена и хрома в растворах осуществлялось с использованием масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой на спектрометре (ICAP-6300Duo).

Результаты исследования и их обсуждение. Осаждение селена (IV) сернистым газом при постоянной скорости его продувки сопровождается снижением редокс-потенциала системы (рис.1). Учитывая, что в растворе присутствует несколько сопряженных окислительно-восстановительных систем, измеренные потенциалы являются компромиссными.

Началу процесса восстановления селенистой кислоты до селена соответствует первый скачок редокс-потенциала (рис.1). Отмечаемый затем горизонтальный участок на графической зависимости потенциала от времени свидетельствует о дальнейшем протекании процесса, причем фиксируемые при этом компромиссные потенциалы определяются наличием в растворе H_2SeO_3 и весьма близки по значению к теоретически рассчитанным для данной системы (см. таблицу):



Сравнение экспериментальных и расчетных значений редокс-потенциалов системы (3)

Условия опытов		φ _{т.р.} , мВ	φ _{эксп.} , мВ (отн.вод.эл.)
Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л	Температура, °С		
100	80	646	636
100	50	663	636
150	80	661	664
150	50	678	644
200	80	671	638
200	60	684	684
250	80	679	695
250	60	692	704

При расчетах среднее значение коэффициентов активности ионов в серной кислоте заданной концентрации было принято постоянным – 0,13, учитывая, что в зависимости от температуры и концентрации кислоты оно изменяется в диапазоне 0,086-0,151 [15]. Выполненные расчеты показали, что

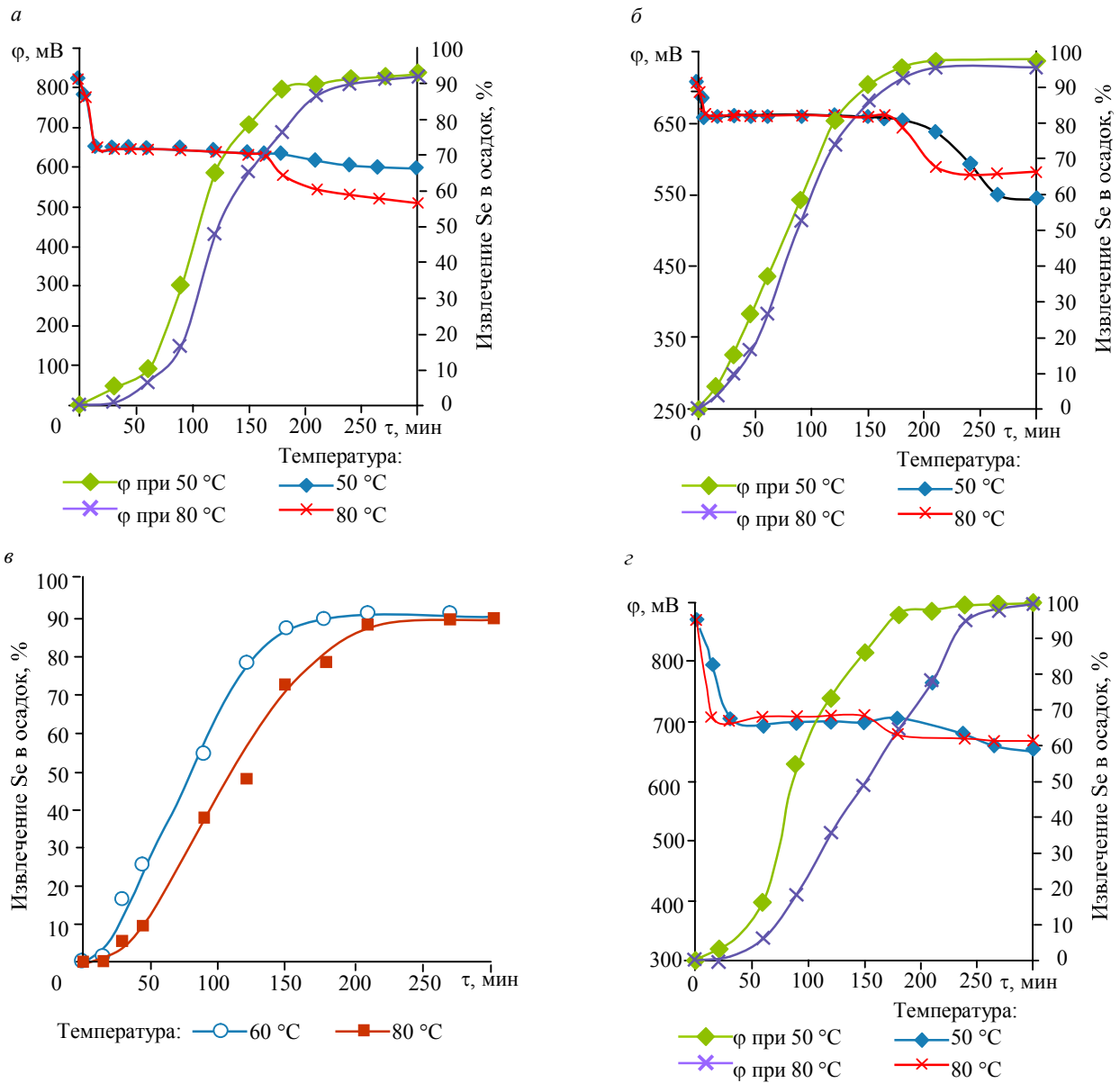


Рис. 1. Кинетика осаждения селена (IV) сернистым газом в серно-кислых растворах

Состав раствора, г/л: а – Se(IV) – 5, H₂SO₄ – 100; б – Se(IV) – 5, H₂SO₄ – 150; в – Se(IV) – 5, H₂SO₄ – 200; г – Se(IV) – 5, H₂SO₄ – 250

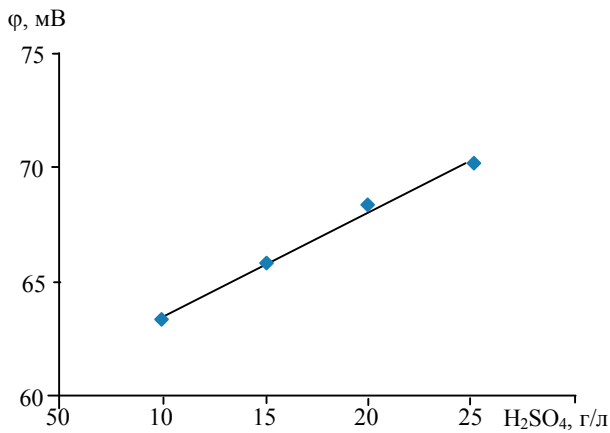


Рис.2. Зависимость потенциала восстановления селена (IV) сернистым газом от концентрации серной кислоты (температура 80 °С, концентрация селена 7,5 г/л)

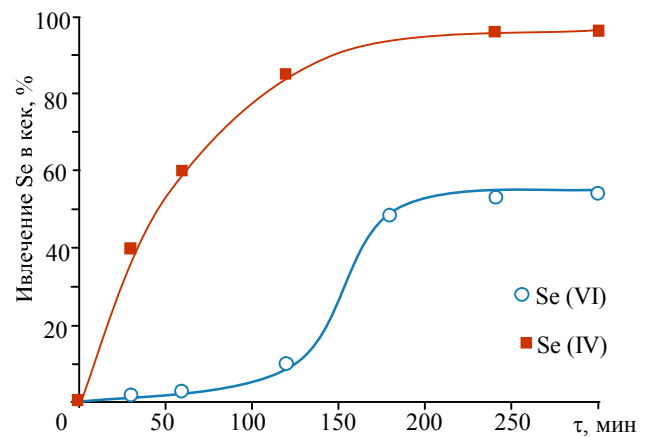


Рис.3. Выделение селена высших степеней окисления из серно-кислого хромсодержащего раствора в присутствии сернистого газа

Состав раствора, г/л: Se (IV) – 5, Se (VI) – 5, Cr(III) – 60, серная кислота – 200. Температура – 50 °С, максимальное время осаждения – 5 ч, расход сернистого газа – 300 % (реакция 1)



потенциалы, соответствующие выделению селена (IV) из раствора, свидетельствуют о весьма низком содержании в нем сернистого газа ($5 \cdot 10^{-16}$ г/л). По-видимому, сернистый газ, попадая в раствор, сразу же расходуется на восстановление селена (IV), что дает основания предположить ограничение скорости процесса восстановления селена (IV) скоростью растворения SO_2 . С ростом концентрации H_2SO_4 повышается редокс-потенциал горизонтального участка кривой (рис.2), что отвечает уменьшению квазистационарной концентрации сернистого газа.

Второй скачок потенциала на кривых (см.рис.1) соответствует окончанию восстановления селена (IV), когда его концентрация в растворе близка к нулю. В этом случае окислительно-восстановительный потенциал исследуемых систем определяется растворением сернистого газа.

На кинетических кривых осаждения селена (IV) также имеются начальные горизонтальные участки, которые соответствуют, по всей вероятности, образованию зародышей новой фазы. При содержании серной кислоты в растворе 100 г/л протяженность этого участка наибольшая (рис.1, а). Далее, с повышением концентрации кислоты (150-250 г/л), время образования зародышей остается практически неизменным (рис.1, б – в).

Участки кинетических кривых, соответствующие непосредственно процессу восстановления селена (IV) сернистым газом, прямолинейны, т.е. скорость реакции восстановления не зависит от концентрации халькогена в растворе, и реакция (1) при данных условиях по концентрации селена равна нулю. Таким образом, подтверждается, что лимитирующей стадией процесса (1) является скорость растворения сернистого газа, которая, в свою очередь, является функцией многих факторов (температуры, концентрации H_2SO_4 и др.).

Полученные при предварительной оценке отрицательные значения кажущейся энергии активации процесса при различных концентрациях серной кислоты (–8,21; –15,22; –22,4 и –28,9 кДж/моль для 100, 150, 200 и 250 г/л H_2SO_4 соответственно) свидетельствуют о сложности формального описания этого процесса с позиции традиционного уравнения Аррениуса. По-видимому, решающую роль играет стадия абсорбции сернистого газа раствором, при этом процесс восстановления селена протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

Уменьшение растворимости сернистого газа в серно-кислых растворах с повышением температуры говорит о снижении скорости внешней диффузии газа в реакционный объем, что, в свою очередь, снижает скорость реакции (1). Следовательно, отрицательные значения кажущихся энергий активаций формально характеризуют зависимость скорости диффузии сернистого газа от температуры.

Выполненные эксперименты показали, что процесс восстановления селена (IV) происходит практически полностью за 3 ч при расходе сернистого газа 150 % от теоретически необходимого по реакции (1).

Соотношение форм селена высших степеней окисления в серно-кислых хромсодержащих растворах переработки осмиевых полупродуктов определяется текущими параметрами процесса окисления и согласно аналитическим данным по составу растворов Se (IV): Se (VI) = 5:1-1:1.

Результаты экспериментов, выполненных на синтетических растворах при соотношении концентраций $C_{\text{Se(IV)}} : C_{\text{Se(VI)}} = 1:1$, свидетельствуют о заметном осаждении шестивалентного селена, которое начинается после выделения основной (около 80 %) части Se(IV) и не превышает 54 % за 3 ч при суммарном извлечении селена не более 80 % (рис.3).

Концентрация хрома (III) в синтетическом растворе составляет 60 г/л. В растворах Cr (III) образует нейтральные, отрицательно и положительно заряженные комплексы с координационным числом 6 и октаэдрической конфигурацией, относительное количество которых зависит от состава растворов. К таким комплексам относится комплекс Cr (III) с анионами SO_4^{2-} . В кислых средах преобладающей формой хрома (VI) является HCrO_4^- . Восстановление HCrO_4^- в кислых средах сопровождается поглощением H^+ :



Поэтому на снижение потенциала влияет не только снижение концентрации хрома, но и понижение кислотности среды [17].

Заметного влияния Cr (III) на показатели извлечения из серно-кислого раствора Se (IV) не обнаружено. Присутствие в растворе шестивалентного хрома в относительно низкой концентрации существенно не изменяет начальный окислительно-восстановительный потенциал исследуемой системы (равновесный редокс-потенциал колеблется в интервале 550-620 мВ отн. вод. эл.). Продувка сернистым газом синтетического серно-кислого раствора, содержащего, г/л: Cr (III)–60, Cr (VI) – 5,

Se (IV) – 5 и Se (VI) – 1 г/л при температуре 50 °С в течение 3 ч (общий расход восстановителя до 300 % от теоретически необходимого по реакции (1)) обеспечивает полное восстановление шестивалентного хрома и выделение до 90 % селена в виде склонного к окомкованию черно-серого осадка.

При использовании сернисто-кислого натрия независимо от кислотности среды в первые 5-10 мин наблюдается резкое снижение концентрации селена (IV) в синтетическом растворе с 15 до 0,5-1,0 г/л, что свидетельствует о значительно большей скорости процесса восстановления селена сульфитом натрия в сравнении с сернистым газом. Скорость осаждения селена не зависит от концентрации кислоты, а глубина осаждения с повышением кислотности возрастает (рис.4).

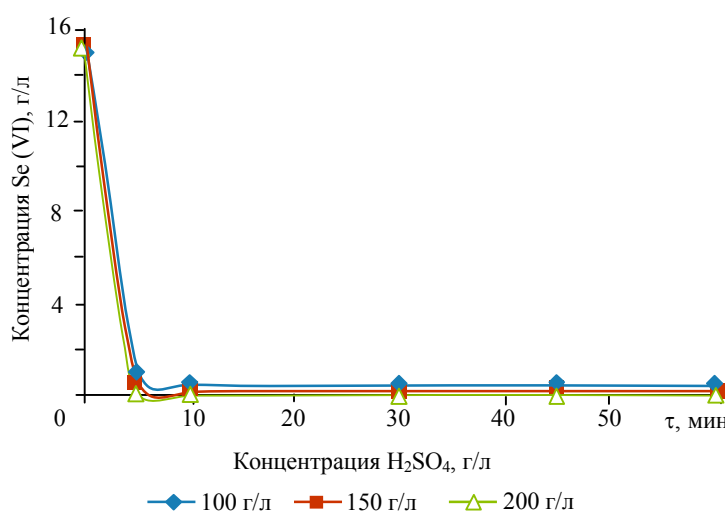


Рис.4. Осаждение селена (IV) сульфитом натрия

Состав раствора, г/л: Se(IV) – 5, H₂SO₄ – 100, 150 и 200 г/л. Температура – 50 °С, максимальное время осаждения – 6 ч, расход сульфита натрия – 150 % от теоретически необходимого по реакции (2)

Увеличение скорости окислительно-восстановительной реакции обусловлено снятием диффузионных ограничений, связанных с растворением сернистого газа. Влияние кислотности среды сказывается на глубине выделения селена (IV) при малых остаточных концентрациях его в растворе. Концентрация серной кислоты 200 г/л является оптимальной, обеспечивавшей осаждение селена до остаточной концентрации 0,05-0,03 г/л. Полуторакратный избыток сульфита гарантирует высокое извлечение селена (IV) в черновой продукт.

При наличии в синтетическом растворе хрома (VI) высокое извлечение селена в кек сохраняется при оптимальных параметрах восстановительного процесса. При этом степень восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного состояния достигает 95-97 % [13].

Выполненные эксперименты показали, что при восстановлении селена (IV) из синтетических серно-кислых растворов сульфитом натрия оптимальным следует считать следующий режим процесса: концентрация серной кислоты – 200 г/л; температура – 50 °С; продолжительность – 30 мин; 1,5-кратный расход восстановителя.

Использование сульфита натрия для обработки в этих условиях технологического серно-кислого раствора, полученного после гидротермальной отгонки тетраоксида осмия в присутствии оксида хрома CrO₃ из межфазного осадка (0,91 % Se, 5,6 % Re, 5160 г/т Os), обеспечивает количественное восстановление до 92,5 % четырехвалентной формы селена и менее 48 % Se (VI), а также полный перевод шестивалентного хрома в трехвалентное состояние. Общее извлечение селена из маточного раствора, характеризующегося соотношением форм селена $C_{Se(IV)} : C_{Se(VI)} = 5:1$, составляет 90-92 %.

Выводы

1. Извлечение селена из сульфатных растворов осмиевого передела определяется соотношением Se (IV) : Se (VI), которое зависит от параметров процесса окисления экстракционных осадков и находится в пределах 5:1-1:1.

2. Применение сернистого газа позволяет обеспечить практически полное восстановление селена (IV) и около 55 % селена (VI) при температуре 50 °С, концентрации серной кислоты 150-200 г/л за 3 ч и расходе восстановителя 150-200 % от теоретически необходимого.

3. Отрицательное влияние температуры на процесс восстановления селена сернистым газом обусловлено снижением растворимости последнего с повышением температуры, что является лимитирующим фактором протекания реакции. Рассчитанные отрицательные значения кажущейся энергии активации (–8,21; –15,22; –22,4 и –28,9 кДж/моль в исследованном диапазоне кислотности) восстановления селена сернистым газом формально характеризуют зависимость скорости диффузии сернистого газа в раствор от температуры процесса.



4. Процесс выделения селена с применением сульфита натрия характеризуется значительно большей скоростью восстановления, что обусловлено снятием диффузионных ограничений, связанных с растворением сернистого газа. В течение 30 мин при кислотности 200 г/л H_2SO_4 , температуре 50 °С и 1,5-кратном расходе восстановителя обеспечивается восстановление до 92,5 % четырехвалентной формы селена и не менее 48 % Se (VI).

5. Выбор метода восстановления в значительной степени будет определяться конкретными особенностями предприятия. Процесс восстановления сульфитом натрия (сернистым газом) сопровождается интенсивным вспениванием серно-кислого раствора, а также получением высокодисперсного селена. Высокий расход сернистого газа и продолжительность процесса также в определенной степени может осложнить промышленную реализацию данного варианта.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абишева З.С.* Вклад института металлургии и обогащения в организацию производства соединений рения и изотопа осмия-187 в Казахстане / З.С.Абишева, А.Н.Загородняя // Вестник МИТХТ. 2013. Т.8. № 3. С.34-48.
2. *Букетов Е.А.* Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов / Е.А.Букетов, М.З.Угорец. Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. 330 с.
3. *Грейвер Т.Н.* Разработка методов извлечения селена из растворов, содержащих селен (VI) / Т.Н.Грейвер, М.А.Ласточкина, Г.В.Глазнова // Цветные металлы. 2011. № 8/9. С.111-115.
4. *Грейвер Т.Н.* Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования / Т.Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косовер. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
5. *Загородняя А.Н.* Распределение рения и осмия по продуктам переработки сульфидного медного сырья / А.Н.Загородняя, З.С.Абишева, Т.Н.Букуров // Цветные металлы. 1997. № 9. С.47-50.
6. Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК» / Н.С.Арешина, А.Г.Касиков, И.Э.Мальц и др. // Цветные металлы. 2011. № 11. С.32-38.
7. Извлечение рения при гидromеталлургической переработке осмийсодержащих полупродуктов сульфидных медных руд / А.Я.Бодуэн, Г.В.Петров, А.Ю.Спыну, Ю.В.Андреев, И.И.Мардарь // Записки Горного института. 2013. Т.202. С.161-163.
8. Комплексная переработка промывной серной кислоты медно-никелевого производства экстракционным способом / А.Г.Касиков, Н.С.Арешина, М.В.Кудряков, О.А.Хомченко // Химическая технология. 2005. № 6. С.25-31.
9. *Ниязбеков К.К.* Рений и осмий Жезказгана – проблемы и перспективы / К.К.Ниязбеков, А.С.Мукушева, С.В.Беляев // Комплексная переработка минерального сырья: Сб. трудов. Алма-Ата. 2002. Т.3. С.239-243.
10. *Наумов А.В.* Мировые рынки селена и теллура: их состояние, кризис и его последствия / А.В.Наумов, М.А.Наумова // Цветные металлы. 2010. № 11. С.6-10.
11. О составе осадков, образующихся в процессе твердофазной экстракции рения / А.Н.Загородняя, З.С.Абишева, Е.И.Пономарева и др. // Комплексная переработка минерального сырья. 2002. Т.2. С. 52-56.
12. Попутное извлечение редких микроэлементов при комплексной переработке сульфидных медных руд / А.Я.Бодуэн, Г.В.Петров, А.Ю.Спыну, И.И.Мардарь // Металлург. 2014. № 1. С.83-85.
13. *Петров Г.В.* Сорбционное выделение рения из сульфатных хромсодержащих растворов / Г.В.Петров, Ю.В.Андреев, А.Ю.Спыну // Сборник докладов Четвертого международного конгресса «Цветные металлы-2012», Красноярск, 2012. С.166-169.
14. *Садыханова С.Э.* Выявление причин формирования межфазных образований в экстракционной технологии извлечения рения из промывной серной кислоты медного производства и методы их переработки: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Алматы, 2010. 22 с.
15. Справочник химика / Под ред. В.П.Никольского. М.: Химия. 1964. Т.3. 1008 с.
16. *Мастюгин С.А.* Шламы электролитического рафинирования меди и никеля / С.А.Мастюгин, Н.А.Волкова, С.С.Набойченко, М.А.Ласточкина / УрФУ. Екатеринбург, 2013. 258 с.
17. *Янтилина Д.Р.* Промышленные технологии восстановления соединений шестивалентного хрома // Башкирский химический журнал. 2006. Т.13. № 2. С.116-118.
18. *Geoffroy N.* The elimination of selenium(IV) from aqueous solution by precipitation with sodium sulfide / N.Geoffroy, G.P.Demopoulos // Journal of Hazardous Materials. 2011. Vol.185. Iss.1. P.148-154.
19. *James E. Hoffmann.* Recovering selenium and tellurium from copper refinery slimes // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. 1989. Vol.41. Iss.7. P.33-38.
20. *Kul'chitskii N.A.* Modern state of markets of selenium and selenium-based compounds / N.A.Kul'chitskii, A.V.Naumov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2015. Vol.56. Iss.4. P.409-416.

Авторы: Г.В.Петров, д-р техн. наук, профессор, petroffg@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия), М.И.Калашникова, д-р техн. наук, начальник сектора гидromеталлургии, kalashnikova_mi@yandex.ru (ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия), С.Б.Фокина, канд. техн. наук, ассистент, fokina_sb@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).

Статья принята к публикации 18.04.2016.