УДК 661.776

Г.В.ПЕТРОВ, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
А.А.ЧЕРНЫШЕВ, *аспирант, kafmetall@mail.ru*
В.Н.КОВАЛЕВ, *аспирант, kafmetall@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет
Ю.В.АНДРЕЕВ, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

G.V.PETROV, *Dr. in eng. sc, professor, kafmetall@mail.ru*
A.A.CHERNYSHEV, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*
V.N.KOVALEV, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining University
Y.V.ANDREEV, *Dr. in eng. sc, professor, kafmetall@mail.ru*
Saint Petersburg State Polytechnical University

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОПУТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АНОДНЫХ ШЛАМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕДИ

Показаны недостатки традиционной обжиговоселенидной технологии извлечения селена. Приведены результаты исследований по разработке безреагентного электрохимического способа его извлечения. Предложена принципиальная технологическая схема получения технического селена на основе электроэкстракции.

***Ключевые слова*:** селен, обжиговоселенидная технология, безреагентный электрохимический способ, селенистый раствор, электроэкстракция.

IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY ASSOCIATED PRODUCTION OF SELENIUM IN RECYCLING SLUDGE ANODIC ELECTROLYSIS OF COPPER

Shows the shortcomings of traditional roasting-selenide technology of extraction of selenium. The results of studies on the development of reagentless electrochemical method of removing it. A basic technological scheme of obtaining technical selenium in terms of electroextraction was offer.

***Key words*:** selenium, roasting-selenide technology, reagentless electrochemical method, selenide solution, electroextraction.

В последнее десятилетие возросла потребность в селене во многом благодаря увеличению спроса на него в марганцевой, стекольной и других отраслях промышленности Китая. Анализ данных по производству селена свидетельствует, что на долю РФ приходится до 8-10 % мирового рынка. Производство селена осуществляется при переработке сульфидного полиметаллического сырья, преимущественно из шламов электролиза меди, которые являются концентраторами благородных металлов и редких халькогенов. Учитывая чрезвычайную актуальность комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов, более широкого внедрения безотходных технологических процессов, повышения эффективности мер по охране природы принципиально важно совершенствование технологии переработки медеэлектролитных шламов с более

эффективным использованием гидрометаллургических процессов как в части отдельных переделов, так и технологии в целом.

До недавнего времени в России для извлечения селена применялась исключительно обжиговоселенидная технология, которая была внедрена в 70-х гг. на Норильском и Алмалыкском ГМК и комбинате «Уралэлектромедь». В условиях резкого сокращения потребления селена в 80-90-х гг. и соответственно падения цен на селен сохранение селеновых переделов представлялось нецелесообразным. На комбинате «Уралэлектромедь», где наблюдалось также снижение содержания селена в анодных шламах, обжиговоселенидная технология была упразднена и обезмеженные шламы направлялись непосредственно в плавку на сплав Доре.

Резкий рост цен на селен в начале века и необходимость формирования канала вывода селена изменил ситуацию – в 2000-2003 гг. специалистами ОАО «Уралэлектромедь» были разработаны и внедрены технологии извлечения редких халькогенов из полупродуктов отделения пылеулавливания и газоочистки: селена из кислых селенистых растворов и селена и теллура из плавильных свинецсодержащих пылей и шлаков методом выщелачивания.

Обжиговоселенидная технология в настоящее время сохранена на НГМК и АГМК (Узбекистан), где основными стадиями являются: окислительный обжиг шлама, улавливание диоксида селена из печных газов в системе мокрой газоочистки оборотными содощелочными растворами, восстановление селенит-иона гидразин-гидратом (либо алюминиевым порошком), аэрационное выделение кристаллического селена из селенидного раствора. При всех очевидных достоинствах (малооперационность, высокое извлечение селена и др.) она связана с использованием дорогостоящих реагентов и сопровождается накоплением в сбросных и оборотных растворах селеносульфата натрия, устойчивого на восстановительных и аэрационных операциях [2].

Одним из направлений совершенствования обжиговоселенидной технологии является разработка безреагентного электрохимического способа извлечения селена из растворов газоулавливания обжигового передела.

Термодинамический анализ системы $Se - H_2O$ показывает, что особенности электрохимического поведения селена зависят от условий равновесия его свободных и протонизированных ионов в электролите. Суммарные электродные реакции при осуществлении процесса без разделения катодного и анодного пространства в зависимости от исходной формы селена с учетом анодного выделения кислорода имеют вид

$$HSeO_3^- \rightarrow Se^o + OH^- + O_2;$$

$$SeO_3^{2-} + H_2O \rightarrow Se^o + 2OH^- + O_2.$$

Поскольку возрастание концентрации гидроксильных ионов в селенитном электролите происходит в 2 раза быстрее, чем в биселенитном, для обеспечения высокого одностадийного извлечения селена целесообразна электроэкстракция селена из биселенитных растворов при начальном pH = 2,5-3.

На основе анализа поляризационных кривых, полученных с помощью потенциостата IPC Pro L, установлено, что изменение параметров электролиза в диапазоне катодной плотности тока 300-1000 А/м^2 и pH = 3-8 практически не влияет на механизм катодного процесса выделения элементарного селена. При электроэкстракции селена из селенистых растворов для устранения сложностей при выборе устойчивого материала анода и предотвращения анодного окисления Se (IV) до инертного Se (VI) в качестве материала анода следует использовать рутенированный титан, обладающий высокими электрохимическими и эксплуатационными свойствами [3].

Экспериментальные исследования катодного электроосаждения селена осуществлялись с использованием синтетических селенит-биселенитных растворов на лабораторных электролизерах, обеспечивающих возможность проведения процесса с разделением и без разделения электродного пространства.

Осаждение селена на титановом катоде протекает с высоким выходом по току,

близким к 95-97 %. Выход по току селена с ростом катодной плотности тока незначительно уменьшается. Его величина не зависит от конечной концентрации Se (IV) в электролите вплоть до ≤ 0,5 г/л. Извлечение селена за одну стадию электролиза при D_k = 500 А/м^2, D_a = 400 А/м^2, $pH_{исх}$ = 3 и продолжительности 7 ч составляет 77,2 %, что существенно выше показателей электроосаждения из бикарбонатных растворов (30-50 %) [4]. Выход по току селена составляет 94,1 %, содержание селена в катодном продукте более 98 %.

На аноде из рутенированного титана протекают два конкурирующих процесса – выделение кислорода и образование Se (VI). Окисление селена до шестивалентного состояния протекает в незначительной степени:

$$SeO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e.$$

С увеличением извлечения селена образование Se (VI) на рутенированном титане достигает определенного постоянного значения (около 10 %). Возможно, в электролите устанавливается равновесие между образованием Se (VI) и его химическим восстановлением при каталитическом действии ионов титана [1].

При электроэкстракции селена с разделением электродного пространства ионообменной мембраной МК 40 при D_k = = 350 А/м^2, D_a = 500 А/м^2, $pH_{исх}$ католита 2,5-3 и продолжительности процесса 5 ч катодное извлечение селена находится на уровне 77-80 % за один цикл электролиза при высоком выходе по току. Благодаря разделению электродного пространства удается снизить образование инертного Se (VI) до 2 %.

Селенсодержащие растворы, поступающие на электроэкстракцию, содержат тяжелые цветные металлы, железо и теллур. В процессе электролиза эти примеси не удаляются, и при последующем обороте обедненных растворов в цикл газоочистки на абсорбцию селена накапливаются, вызывая загрязнение товарного селена. Использование ионообменной очистки селенистых растворов с комбинированным сорбентом, представляющим смесь 1:1 ионитов АН-105-12-П и АН-31, обеспечивает удаление четырехвалентного Te (коэффициент распределения $K_р$ = 140), Cu ($K_р$ = 380), в меньшей степени Fe ($K_р$ = 70) и обеспечивает в дальнейшем получение технического селена.

Результаты исследований по извлечению селена из полупродуктов медного производства позволяют рекомендовать принципиальную технологическую схему, включающую обжиг обезмеженного шлама, ионообменную очистку селенсодержащих поглотительных растворов и электроэкстракцию селена из биселенитного электролита с получением технического селена. Преимуществами электроэкстракционной технологии получения селена из поглотительных растворов шламового производства являются отсутствие отвальных продуктов, замкнутая схема регенерации электролита, уменьшение количества технологических операций для получения конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Букетов Е.А.* Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов / Е.А.Букетов, М.З.Угорец. Алма-Ата: Наука, 1975.

2. *Грейвер Т.Н.* Селен и теллур / Т.Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косовер. М.: Металлургия, 1977.

3. Пат. 2393256 РФ. Способ извлечения селена при переработке шламов электролиза меди / Т.Н.Грейвер, Г.В.Петров, А.А.Чернышев, В.Н.Ковалев; Опубл. 27.06.2010.

4. *Козырева Т.А.* Исследование электроосаждения селена и теллура и разработка рациональных схем извлечения их из медеэлектролитных шламов: Автореф. дис. … канд. техн. наук. Л., 1975.

REFERENCES

1. *Buketov E.A., Ugorets M.Z.* Hydrochemical oxidation of chalcogens and chalcogenides. Alma-Ata: Nauka, 1975.

2. *Graver T.N., Zaitseva I.G., Kosover V.M.* Selenium and tellurium. M.: Metallurgy, 1977.

3. Patent 2393256 RF. Method of extraction of selenium in the treatment of sludge of copper electrolysis / T.N.Graver, G.V.Petrov, A.A.Chernyshev, V.N.Kovalev; Publ. 27.06.2010.

4. *Kozyreva T.A.* Investigation of electrodeposition of selenium and tellurium, and the development of rational schemes of extracting them from the copper electrolyte slurry: Diss. on receipt extent of candidate of technical science. Leningrad, 1975.