УДК 669.776

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*
А.Ю.СПЫНУ, *студент, kafmetall@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

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

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНА В БИСЕЛЕНИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Проведен термодинамический анализ системы Se – H_2O. Построены зависимости концентраций оксианионов селена от pH-раствора и поляризационные кривые для различных материалов анода. Сделаны выводы о закономерностях процесса электроэкстракции селена из селенистых растворов.

***Ключевые слова*:** селен, безреагентный электрохимический способ, селенистый раствор, термодинамический анализ, поляризационные кривые, электроэкстракция.

STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SELENIUM IN BISELENIUM ELECTROLYTES

A thermodynamic analysis of the system Se – H_2O was prospect. Plotted dependences the concentrations of selenium oxyanions from the pH of the solution and polarization graphs for various materials of the anode. Draw conclusions about the regularities of selenium electroextraction from selenium solutions.

***Key words*:** selenium, reagentless electrochemical method, selenium solution, thermodynamic analysis, polarization graph, electroextraction.

Одним из перспективных направлений совершенствования обжиговоселенидной технологии получения селена при переработке медеэлектролитных шламов может рассматриваться электрохимическое выделение селена из растворов газоочистки обжигового передела [1-3].

Термодинамический анализ системы Se – H_2O показывает, что особенности электрохимического поведения селена зависят от условий равновесия его свободных и протонизированных ионов в электролите. Константы диссоциации селенистой кислоты можно записать в виде

$$H_2SeO_3 = HSeO_3^- + H^+,$$

$$k_1 = \frac{[HSeO_3^-][H^+]}{[H_2SeO_3]} = 3{,}5\cdot 10^{-3};$$

$$HSeO_3^- = SeO_3^{2-} + H^+,$$

$$k_2 = \frac{[SeO_3^{2-}][H^+]}{[HSeO_3^-]} = 5{,}8\cdot 10^{-8}.$$

Равновесие представим в виде системы уравнений:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1k_2} = \frac{[H_2SeO_3]}{C_{H_2SeO_3}};$$

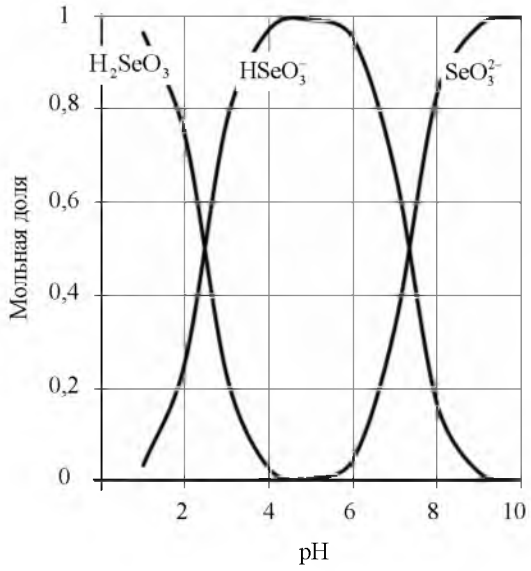


Рис.1. Зависимость концентрации ионов Se от pH-раствора

$$\alpha_1 = \frac{k_1\alpha_0}{[H^+]} = \frac{[HSeO_3^-]}{C_{H_2SeO_3}};$$

$$\alpha_2 = \frac{k_1k_2\alpha_0}{[H^+]^2} = \frac{[SeO_3^{2-}]}{C_{H_2SeO_3}}.$$

где α_n – мольная доля аниона в растворе.

На основании расчета значений термодинамических потенциалов, характеризующих состояние оксианионов селена в водных растворах, построены зависимости концентраций ионов Se от pH-раствора (рис.1).

В зависимости от формы существования селена в растворе катодные реакции могут быть представлены в виде

$$HSeO_3^- + 2H_2O + 4e \rightarrow Se^o + 5\,OH^- \ (pH < 7{,}3);$$

$$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightarrow Se^o + 6\,OH^- \ (pH > 7{,}3).$$

Суммарные электродные реакции без разделения катодного и анодного пространства в зависимости от исходной формы селена с учетом анодного выделения кислорода:

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

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

Возрастание концентрации гидроксильных ионов в селенитном электролите будет происходить в 2 раза быстрее, чем в биселенитном. Уменьшение буферной емкости при возрастании начального pH-электролита обусловливает начало процесса выделения селена при pH = 2,5-3.

Для изучения поведения селена в водных растворах по стандартным методикам были построены поляризационные кривые с использованием потенциостата IPC-Pro и стандартной электрохимической ячейки (рис.2, 3).

Вид поляризационных кривых заметно зависит от материала анода. Основные сложности осуществления электроэкстракции селена из селенистых растворов связаны с выбором устойчивого материала анода и предотвращением анодного окисления Se (IV) до кинетически инертного Se (VI).

Наибольшее перенапряжение выделения кислорода наблюдается на свинцовом и платиновом анодах, а также на аноде из рутенированного титана. Однако, если на Pb- и Pt-анодах процесс окисления селенит-иона до селената протекает в значительной мере, то на $Ti_{(Ru)}$-аноде выход по току Se (VI) при электролизе заметно меньше. По условиям получения рутенированного титана токопроводящая пленка занимает только часть поверхности, поэтому фактическая плотность тока на токопроводящих участках намного выше кажущейся. По-видимому, в этих условиях перенапряжение окисления Se (IV) до Se (VI) выше, чем перенапряжение выделения кислорода.

Нежелательно также использование в качестве материала анодов нержавеющей стали, отличающейся низкой коррозионной устойчивостью, и графита, обладающего невысокой механической прочностью.

Учитывая, что материал катода слабо влияет на величину окислительно-восстановительного потенциала, целесообразно применение титана, обладающего высокими эксплуатационными характеристиками в кислых селенистых средах.

Характер поляризационных кривых указывает на то, что изменение параметров электрохимического процесса в диапазоне катодной плотности тока 300-1000 А/м^2 и pH = 3-8 заметно не влияет на катодный

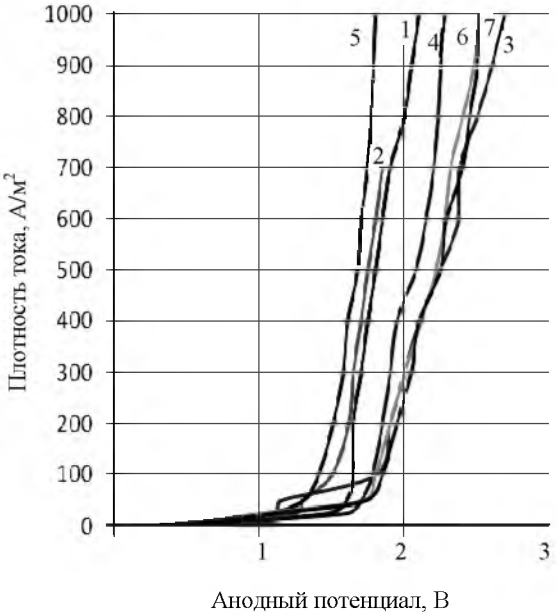


Рис.2. Анодные поляризационные кривые

1 – Se 77 г/л, pH – 4,6, материал анода – нержавеющая сталь; 2 – Se 75 г/л, pH – 4,6, никель; 3 – Se 87 г/л, pH – 3,0, свинец; 4 – Se 87 г/л, pH – 3,0, нержавеющая сталь; 5 – Se 79 г/л, pH – 3,0, свинец; 6 – Se 80 г/л, pH – 3,0, платина; 7 – Se 85 г/л, pH – 3,0, рутенированный титан

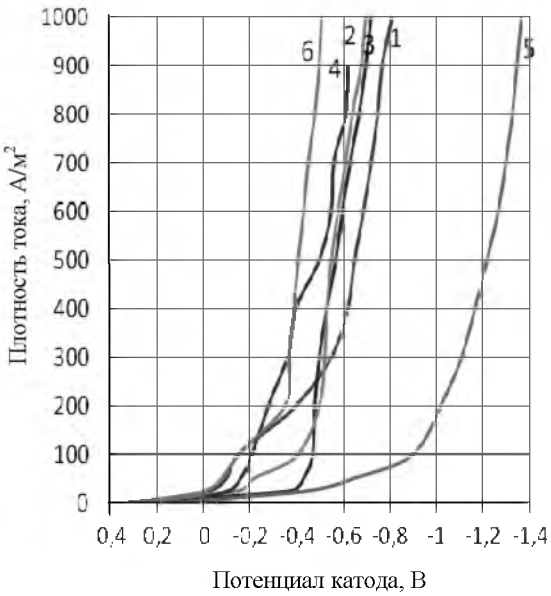


Рис.3. Катодные поляризационные кривые

1 – Se 132 г/л, pH – 4,9, материал катода – нержавеющая сталь; 2 – Se 77 г/л, pH – 4,6, нержавеющая сталь; 3 – Se 75 г/л, pH – 4,6, никель; 4 – Se 70 г/л, pH – 4,6, титан; 5 – Se 0 г/л, pH – 4,7, нержавеющая сталь; 6 – Se 77 г/л, pH – 4,6, графит

процесс выделения элементарного селена. Снижение pH-электролита < 2,5 сопровождается резким ростом напряжения на ванне. Повышение агрессивности среды способствует ускорению коррозии электродов. Увеличение pH (> 9) в процессе электролиза сопровождается уменьшением перенапряжения водорода и сдвигом равновесного потенциала системы Se (IV) / Se в электроотрицательную область, а также оказывает негативное воздействие на выход по току селена.

Выводы

1. Зависимости выделения селена в электрохимических процессах обусловлены условиями равновесия свободных и протонизированных анионов селена в растворе; проведение электроэкстракции в биселенитном электролите с начальным pH = 2,5 обеспечивает высокую степень катодного осаждения селена.

2. На основе анализа поляризационных кривых установлено, что изменение параметров электроэкстракции в диапазоне катодной плотности тока 300-1000 А/м^2 и pH = 3-8 практически не влияет на механизм катодного процесса выделения элементарного селена.

3. При осуществлении электроэкстракции селена из селенистых растворов для устранения сложностей при выборе устойчивого материала анода и предотвращения анодного окисления Se (IV) до Se (VI) в качестве материала анода следует использовать рутенированный титан, обладающий высокими электрохимическими и эксплуатационными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2393256 РФ, МПК C22B61/00. Способ извлечения селена при переработке шламов электролиза меди / Т.Н.Грейвер, Г.В.Петров, А.А.Чернышев, В.Н.Ковалев. Заявл. 29.12.2008; Опубл. 27.06.2010.

2. Современные технологии переработки медеэлектролитных шламов / А.А.Чернышев, Г.В.Петров, А.М.Беленький, В.Н.Ковалев // Цветная металлургия. 2009. № 4. С.20-24.

3. *Chernyshev A.A., Petrov G.V.* Researching of regularitys of electrochemical selenium abstraction in redesigning of cuprum electrolysis muds // Freiberger Forschung-

shefte Innovations in Geoscience, Geoingineering and Mettalurgy. Freiberg. 2008. P.158-160.

REFERENCES

1. Patent 2393256 RF. MPK C221361/00. 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.

2. *Chernyshev A.A., Petrov G.V., Belenky A.M., Kovalev V.N.* Modern technologies for processing copper electrolyte slurry // Nonferrous metallurgy. 2009. № 4. P.20-24.

3. *Chernyshev A.A., Petrov G.V.* Researching of regularitys of electrochemical selenium abstraction in redesigning of cuprum electrolysis muds // Freiberger Forschungshefte Innovations in Geoscience, Geoingineering and Mettalurgy. Freiberg. 2008. P.158-160.