

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ШЛАМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕДИ

В настоящее время производство редких халькогенов и благородных металлов осуществляется при переработке сульфидного полиметаллического сырья, преимущественно из шламов электролиза меди и никеля. Рассматривается возможность извлечения селена из щелочных растворов с использованием электролиза. Выполнен расчет выбора pH исходного раствора. Приводятся результаты поляризационных измерений осаждения селена из селенитно-биселенитных растворов. Сделаны заключения о возможности получения селена с использованием электролиза.

Now manufacturing of rare chalcogens and precious metals is realizing in processing of sulphidic polymetallic raw material, mainly from muds of copper and nickel electrolysis. In the article the possibility of selenium extraction from alkaline solutions, using electrolysis. Detachment of choosing pH of initial solution are made. Also you can find results of polarizing admeasurements of selenium extraction from selenite – biselenite solutions. The conclusions of possibility of selenium procurement, using electrolysis.

Производство селена осуществляется при переработке сульфидного полиметаллического сырья, преимущественно из шламов электролиза меди [4]. Технологическая схема обжигово-селенидной технологии, применяемой на крупнейших отечественных предприятиях-производителях селена (УГМК, «Норильский никель»), включает в качестве основных стадий окислительный обжиг халькогенсодержащего материала, улавливание диоксида селена из печных газов в системе мокрой газоочистки оборотными содо-щелочными растворами, восстановление селена алюминиевым порошком или гидразин-гидратом, аэрационное выделение кристаллического селена из селенидного раствора. При всех очевидных достоинствах технология связана с использованием дорогостоящих реагентов-восстановителей и накоплением в сбросных и оборотных растворах селеносульфата натрия Na_2SeSO_3 , устойчивого на восстановительном и аэрационном переделах. В случае применения алюминиевого порошка (в количестве 40-50 % от массы селена) дополнительные проблемы создает образование отвалного гид-

роксида алюминия. Поэтому создание нового безреагентного метода извлечения селена из медеэлектролитных шламов является актуальной задачей.

К настоящему времени выполнено достаточно большое количество работ по электрохимии селена. Электроосаждение селена из кислых растворов, получившее практическое использование при рафинировании селенистой кислоты и получении селеновых покрытий, изучено весьма обстоятельно [2]. Количество работ по электроосаждению селена из нейтральных и щелочных растворов относительно невелико [1, 3].

Анализ публикаций свидетельствует, что выделение селена из щелочных растворов сложного состава, содержащих селенит натрия, принципиально возможно осуществить в двух вариантах: из растворов с pH = 7-9 с ориентацией на катодное осаждение селена либо из сильнощелочных растворов с катодным восстановлением селена до селенида с протеканием в объеме электролита реакции диспропорционирования с частичным осаждением селена на аноде. Необходимость сброса отработанных рас-

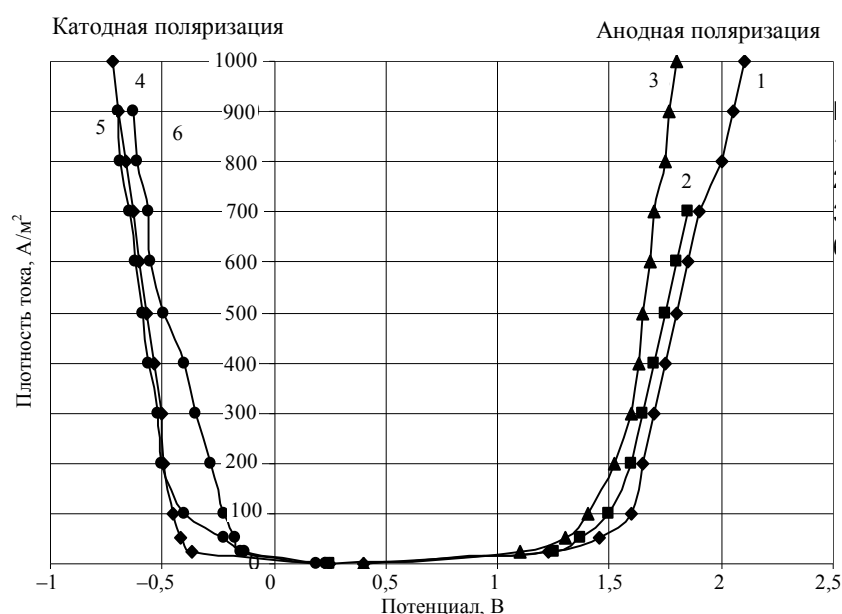
творов, затягивание процесса во времени из-за низких выходов по току, реагентный характер методов не позволяют их рассматривать как перспективные электрохимические схемы.

Целью данной работы является изыскание возможности повышения извлечения селена за один цикл электролиза путем использования буферных свойств селенитно-биселенитных растворов, позволяющих работать в большем диапазоне pH.

При разработке электрохимического способа катодного осаждения селена выбор значения pH исходного электролита базируется на оценке граничных условий существования в растворе ионов HSeO_3^- и SeO_3^{2-} . Величины констант диссоциации селенистой кислоты по данным [3] составляют $K_1 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$. Учитывая стадийность диссоциации, считаем,

что при $a[\text{HSeO}_3^-]/a[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 1$ и $a[\text{SeO}_3^{2-}]/a[\text{HSeO}_3^-] = 1$ соответственно $\text{pH} = \text{p}K_1 = 2,46$ и $\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,3$. Следовательно, можно заключить, что анионы HSeO_3^- преобладают при $\text{pH} < 7,3$, при $\text{pH} > 7,3$ доминируют ионы SeO_3^{2-} .

Для выбора оптимальных условий осуществления катодного и анодного процессов по стандартным методикам [5] были сняты поляризационные кривые в зависимости от концентрации селена в растворе, материала электрода и pH электролита (см. рисунок). Условия проведения измерений: концентрация Se 75 г/л; pH = 4,6; температура электролита 75 °С. Значения потенциала были замерены относительно хлор-серебряного электрода сравнения и пересчитаны на водородную шкалу.



Результаты поляризационных измерений

Материал электрода – 1, 4 – нержавеющая сталь; 2, 5 – никель; 3 – графит; 6 – титан

Анализ катодных поляризационных кривых показал, что вследствие высокого перенапряжения водорода в изученных пределах катодной плотности тока на катоде происходит процесс выделения элементарного селена. В области плотности тока 300-1000 А/м² pH раствора в диапазоне 3-8 прак-

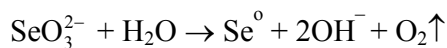
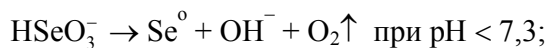
тически не влияет на катодный процесс выделения селена. Испытанные в качестве катода материалы (нержавеющая сталь марки Х18Н9Т, никель, титан) слабо влияют на потенциал разряда селенит-ионов, при том, что наиболее коррозионноустойчивым является титановый электрод.

Пассивация катода осадком селена не наблюдается, хотя селен обладает низкой электропроводностью; осадок получается рыхлый, плохо сцепленный с металлической основой, сползающий на дно ванны. Учитывая, что катодный потенциал меньше $-0,4$ В, возможно появление в качестве промежуточных продуктов селеноводорода или HSe^+ -ионов и их взаимодействие вблизи катода с селенит-ионом, сопровождающееся реакцией диспропорционирования с образованием элементарного селена вблизи поверхности катода в объеме электролита.

При анализе анодных поляризационных кривых отмечена деполяризация электродов при повышении pH растворов и сильное влияние материала анода на вид поляризационных кривых. Перенапряжение выделения кислорода на аноде достигает максимума при использовании рутенированного титана в сравнении со сталью, свинцом и платиной. При этом на испытанных образцах из рутенированного титана выход по току шестивалентного селена был невелик. По условиям получения рутенированного титана токопроводящая пленка занимает незначительную часть поверхности, поэтому фактическая плотность тока на токопроводящих участках значительно выше кажущейся. По-видимому, в этих условиях перенапряжение окисления селена (IV) до селена (VI) выше, чем перенапряжение выделения кислорода, чем и объясняется наблюдаемая картина. В целом окисление селенита до селената в большей или меньшей степени определяется условиями осуществления анодного процесса и малоизученным каталитическим действием ионов титана. Окисление селенита на аноде является нежелательным, так как шестивалентный селен является химически инертной формой, в результате многократного оборота он накапливается в растворе, и будет необходима дополнительная операция по его осаждению.

По совокупности полученных данных суммарные реакции при осуществлении процесса без разделения электродного про-

странства могут быть представлены в следующем виде:



при pH > 7,3.

Из сравнения уравнений реакций видно, что во втором случае концентрация ионов OH^- в растворе будет расти в два раза быстрее, чем в первом, что определяет уменьшение буферной емкости раствора при возрастании начального pH. Таким образом, процесс выделения селена на катоде предпочтительнее начинать при pH = 2,5-3.

Результаты поляризационных измерений свидетельствуют, что использование буферных свойств селенитно-биселенитных растворов и осуществление электролиза при начальном pH = 2,5-3 позволяет ожидать катодного выхода по току селена, близкого к 100 %, с высоким извлечением халькогена за одну операцию в широком диапазоне плотностей тока.

Создание безреагентной электрохимической схемы извлечения селена из селенитно-биселенитных растворов шламового передела позволит повысить рентабельность и экологическую безопасность производства, создав замкнутый цикл технологических продуктов с полной регенерацией реагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Букетов Е.А. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов / Е.А.Букетов, Н.З.Угорец. Алма-Ата: Наука, 1975. 326 с.
2. Грейвер Т.Н. Селен и теллур. / Т.Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косов. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
3. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Металлургия, 1968. 340 с.
4. Наумов А.В. Состояние перспективы мирового рынка селена // Цветная металлургия. 2007. № 5.
5. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И.Фрейман, В.А.Макаров, И.Е.Брыкин. М.: Химия, 1972.

Научный руководитель д-р т.н. проф. Г.В.Петров