УДК 669.776

Г.В.ПЕТРОВ, А.М.БЕЛЕНЬКИЙ, А.Я.БОДУЭН
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНИДА СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучено поведение селенида серебра во всем интервале значений pH с применением термодинамических расчетов и поляризационных измерений. Построены диаграммы Пурбе при температурах 25 и 80 °С. Установлены формы селена в кислых и щелочных растворах.

Studied behavior селенида silvers in all interval of values pH with using the thermodynamic calculations and поляризационных measurements. Diagrams φ-pH was built at temperatures 25 and 80 °C. Forms of the selenium are installed for tart and alkaline solutions.

При окислении селенида серебра в щелочной среде образование селенат-ионов является серьезным препятствием для последующего эффективного выделения селена из маточного раствора в силу высокой инертности этих ионов, восстановление которых водородом возможно лишь в автоклавных условиях. В кислой среде восстановление шестивалентного селена осуществляется при высоких концентрациях соляной кислоты и температуре и сопровождается выделением хлора, что вызывает технологические затруднения. Каталитические способы восстановления селенат-ионов в кислой среде при комнатной температуре (например, в присутствии солей титана) расширяют возможности использования окислительных процессов для вскрытия халькогенидсодержащих материалов, но не решают задачу выделения селена из щелочных растворов [1-3].

Для определения условий вскрытия халькогенсодержащего сырья, обогащенного благородными металлами, выполнено исследование взаимодействий в системе $Ag_2Se – H_2O$ во всем интервале pH с использованием термодинамических расчетов с построением диаграммы Пурбе и потенциостатических измерений.

Поляризационные измерения проводили на потенциостате П-5827 с использованием электронного потенциометра КСП-4 и трехэлектродной электрохимической ячейки с разделенным электродным пространством. Рабочий электрод – серебряная пластина, покрытая тонким слоем Ag_2Se, сформированного непосредственно перед измерениями путем погружения электродов в раствор полиселенида натрия. Вспомогательный электрод – платиновый, электрод сравнения – хлорсеребряный. Измерения выполняли при скорости развертки тока 75 А/(м^2·мин) и выдержке, обеспечивающей установление стационарных потенциалов. Плотность тока i изменялась в интервале 1,0-1500 А/м^2.

При взаимодействии в системе $Ag_2Se – H_2O$ элементное серебро может являться как продуктом восстановления, так и продуктом окисления. Были выполнены термодинамические расчеты с учетом растворимости селената серебра и константы диссоциации селеновой кислоты и построена уточненная диаграмма потенциал φ – pH для системы $Ag_2Se – H_2O$ (рис.1).

В диаграмме системы $Ag_2Se – H_2O$ для 25 °С (рис.1, *а*) во всем интервале значений pH, за исключением pH ≤ 1, область устойчивого существования селенида серебра ограничивается сверху линиями 1-3, соответствующими равновесным потенциалам восстановления ионов серебра до металла и окисления селенид-иона до селенита. Область преимущественного существования

этого иона узкая, и перенапряжение всего на 0,1-0,2 В может вызвать его окисление до селената. При pH ≤ 1 серебро концентрируется в растворе в ионном виде. Выше линий 7-11 лежит область, в которой серебро преимущественно находится в ионной форме или в виде оксида. При повышении температуры до 80 °С общий вид диаграммы (рис.1, *б*) не претерпевает существенных изменений, отражая малую зависимость поведения Ag_2Se от температуры во всем интервале значений pH.

На анодных поляризационных кривых окисления селенид серебра в щелочной среде (концентрация NaOH 80-200 г/л, 80 °С) наблюдаются три характерные волны (рис.2). Первая начинается при потенциале 0,3 В и плотности тока 170 А/м^2 и в соответствии с диаграммой Пурбе (рис.1, *б*) отвечает процессу образования элементного Ag и селенит-ионов. Вторая волна наблюдается при потенциале 0,4-0,5 В и соответствует окислению селенит-ионов до селената.

Третья волна при потенциалах 0,55-0,6 В отвечает окислению элементного серебра до оксида. Вслед за третьей волной наблюдается область совместного разряда с выделением кислорода. Таким образом, избежать образования в щелочной среде инертных селенат-ионов можно при низкой плотности тока (рис.2).

По диаграмме Пурбе восстановление селенида серебра до элементного серебра с образованием селенидных ионов протекает при потенциалах от –0,4 до –0,8 В (25 °С) и от –0,5 до –0,9 В (80 °С). Однако при pH < 4,0 (25 °С) и pH < 2,5 (80 °С) из раствора возможно выделение селеноводорода. При более высоких значениях pH газообразный селеноводород из раствора не выделяется. Повышение температуры уменьшает перенапряжение водорода (граница существования H_2Se удаляется от области устойчивости воды), что может вызвать затруднения в реализации реакции

$$HSe^- + 2Ag = Ag_2Se + H^+ + 2e.$$

Благодаря значительному перенапряжению водорода на серебре восстановление Ag_2Se до элементного серебра и селенид-

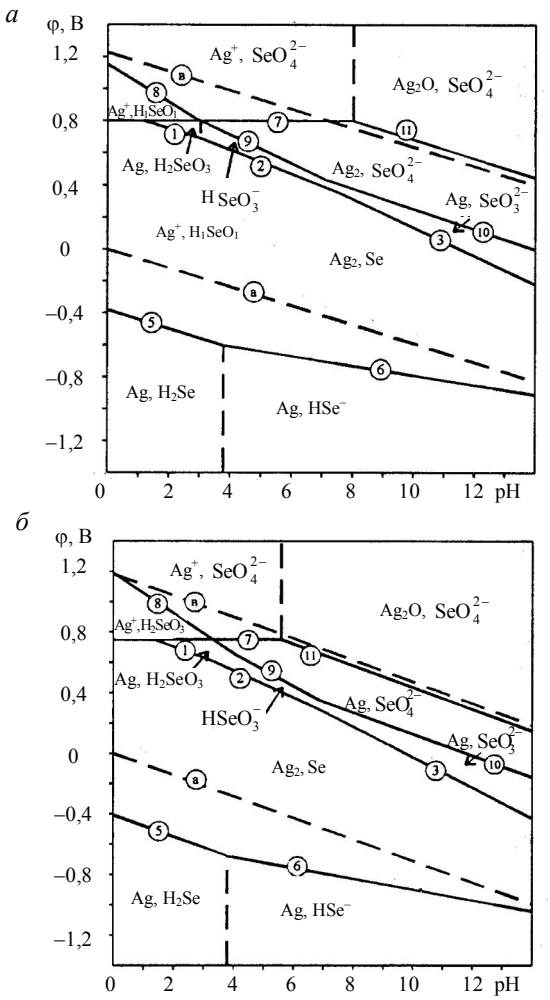


Рис.1. Уточненная диаграмма Пурбе системы $Ag_2Se – H_2O$ при температуре 25 °С (*а*) и 85 °С (*б*)

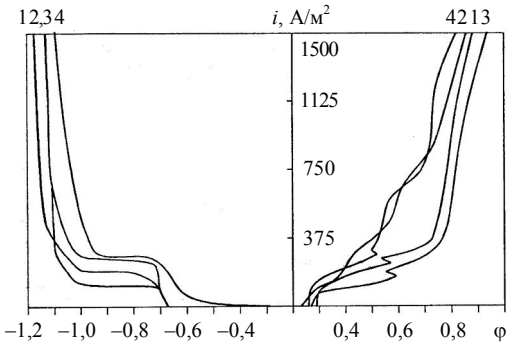


Рис.2. Поляризация Ag_2Se в щелочной среде
1, 2, 3 и 4 – концентрация NaOH 80, 120, 160 и 200 г/л соответственно

иона может реализоваться в широком интервале температур и значениях pH существенно ниже 14. Таким образом, для перевода селена в раствор процесс нужно вести в ще-

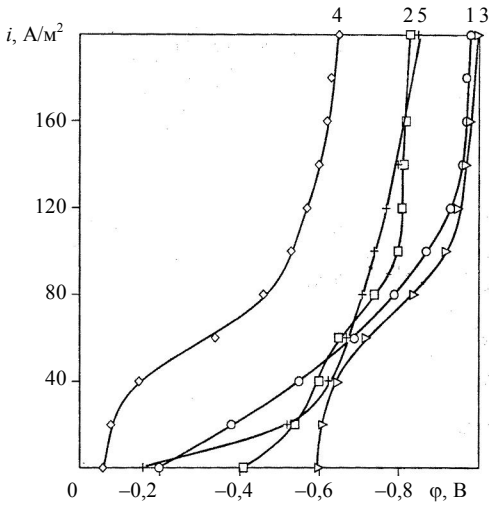


Рис.3. Катодная поляризация Ag_2Se в щелочной среде в присутствии ПАВ (температура 80 °С, концентрация NaOH 80 г/л)

1 – без ПАВ; 2-5 – с ПАВ; 2 и 3 – 5 и 100 г/л Na_2S; 4 и 5 – 5 и 100 г/л C_2H_5OH

лочной, нейтральной или слабокислой среде (pH > 4).

Катодные поляризационные кривые Ag_2Se в щелочной среде имеют несколько перегибов (рис.2). В процессе поляризации приэлектродное пространство окрашивается в коричнево-красный цвет за счет образования селенид- и полиселенид-ионов. В результате катодной поляризации электрод приобретает серовато-металлический цвет из-за образования металлического серебра. На катоде реализуются следующие реакции:

$$Ag_2Se + 2e = Se^{2-} + 2Ag,\ \varphi^0 = -1{,}0\ В; \quad (1)$$

$$2Ag_2Se + 2e = Se_2^{2-} + 4Ag,\ \varphi^0 = -0{,}54\ В; \quad (2)$$

$$4Ag_2Se + 2e = Se_4^{2-} + 8Ag,\ \varphi^0 = -0{,}44\ В. \quad (3)$$

При значительных перенапряжениях в области токов насыщения образуется водород:

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-,\ \varphi^\circ = -0{,}83\ В.$$

Участок катодной кривой при плотности тока от 30 до 60 А/м^2 характеризуется постоянным значением потенциала –0,65 В, что, вероятно, связано с осуществлением катодных реакций образования полиселенид-ионов по реакциям (2) и (3).

С повышением плотности тока от 100 до 1300 А/м^2 потенциал катода незначительно меняется и достигает –1,1 В, что соответствует области образования и устойчивого существования моноселенида.

Учитывая гидрофобность халькогенов и халькогенидов, изучено влияние поверхностно-активных веществ (сульфид натрия, этиловый спирт) на характер катодной поляризации Ag_2Se в щелочной среде (рис.3). Присутствие этих добавок при восстановлении селенида серебра в щелочных растворах увеличивает скорость восстановления и стабилизирует полиселенид-ионы, сдвигая катодный потенциал в электроположительную область и подавляя побочный процесс выделения водорода. Применение ПАВ при электрохимическом разложении или при гидрохимическом восстановлении халькогенсодержащего сырья способствует переходу селена в щелочной полиселенидный раствор (95-98 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. Принципы гидрометаллургической технологии переработки медеэлектролитных шламов / А.М.Беленький, Г.В.Петров, К.А.Плеханов и др. // Цв. металлы. 1999. № 1. С.43-45.

2. *Букетов Е.А.* Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов / Е.А.Букетов, М.З.Угорец. Алма-Ата: Наука, 1975. 326 с.

3. *Грейвер Т.Н.* Селен и теллур / Т.Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косовер. М.: Металлургия, 1977. 296 с.