

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНИДОВ МЕДИ В ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРАХ

Петров Г.В.

*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»,
Санкт-Петербург, e-mail: petroffg@yandex.ru*

При цементационном осаждении селена из сернокислых растворов газоочистки медного и медно-никелевого производств металлической медью образуется селеновый цементат, содержащий до 50% селена, преимущественно в виде селенидов меди. С целью создания универсального метода для извлечения селена из элементарных и селенидных форм, характеризующегося замкнутостью цикла растворов, в статье рассмотрено выщелачивание селенового цементата в щелочных серосодержащих растворах, где окислителем селена выступает сера различной степени окисления. Проведенная термодинамическая оценка возможности взаимодействия селенидов меди различной валентности с серой и полисульфидами свидетельствует об образовании в щелочной среде устойчивых сульфоселенидов и сульфодиселенид-ионов. Установлено, что закономерности полисульфидного разложения селенидов меди в щелочной сернистой среде определяются степенью ее полисульфидности. Максимальный переход селена в щелочной раствор (до 86%) обеспечивает применение тетрасульфидного раствора. Последующее выделение селена из сульфодиселенидных растворов при 20°С с введением серы из расчета образования пентасульфид-ионов сопровождается извлечением 60% селена в нерастворимый остаток.

Ключевые слова: медные цементаты, селен, селениды, полисульфиды, селеносульфиды

FEATURES OF BEHAVIOUR OF COPPER SELENIDE IN POLYSULFIDE SOLUTIONS

Petrov G.V.

National Mineral Resources University, Saint-Petersburg, e-mail: petroffg@yandex.ru

Selenium cementate generated during selenium cementation by metal copper from sulfate solutions of water scrubbing at copper and copper-nickel productions. It contains to 50% of selenium, mainly in the form of copper selenides. Leaching of selenium cementate in alkaline sulfur-bearing solutions, where sulfur in different oxidation states acts as an oxidizer for selenium, is considered in article. This is done in order to create a universal method for the extraction of selenium from elementary and selenide forms with a closed loop solutions. The thermodynamic assessment of possibility of interaction of copper selenides with sulfur and polysulfides is carried out. It indicates about formation sulfoselenide- sulfodiselenide- ions, sustainable in an alkaline environment. It is established that regularities of leaching of copper selenide by polysulfides in the alkaline sulphurous environment are defined by degree of its polysulfidity. Use of tetrasulfide solution provides the maximum transition of selenium to alkaline solution (to 86%). Release of selenium from the sulfodiselenide solutions at 20°C with introduction of sulfur is followed by extraction of 60% of selenium into the insoluble residue.

Keywords: copper cementate, selenium, selenides, polysulfides, selenosulphides

Глубокое извлечение селена из сернокислотных растворов, образующихся при переработке медного и медно-никелевого сульфидного сырья, достигается цементацией с использованием медного порошка, в результате чего образуется кек, содержащий до 50% селена, преимущественно в виде селенидов меди [1–3, 5, 6]. С целью создания эффективного метода для извлечения селена из элементарных и селенидных форм, характеризующегося замкнутостью цикла растворов, исследовано выщелачивание селенсодержащего материала в щелочных серосодержащих растворах, где окислителем селена выступает сера различной степени окисления.

Для принципиальной оценки метода и выбора реагента выполнены термодинамические расчеты вероятности протекания процессов взаимодействия селенидов

меди с серосодержащими соединениями в растворах при температурах 298 и 373 К. Ввиду отсутствия в литературе данных о термодинамических характеристиках селенидов меди и селеносульфатов натрия, они были рассчитаны при помощи метода Келли и правила Киреева. Данные методы относятся к аддитивным схемам расчета термодинамических данных, основанным на допущении постоянства инкрементов (составляющих рассматриваемого свойства или параметра), относящихся к определенным атомным группировкам, или на допущении постоянства разности инкрементов, соответствующих замещению данного атома или атомной группировки на другой определенный атом или атомную группировку в разных соединениях.

Согласно [4] были определены значения инкрементов энтропии для ионов Cu^+ ,

Cu²⁺ и Se²⁻, которые составляют 49,37; 45,61 и 35,56 Дж/моль·К соответственно. С учетом стехиометрии реакции были рассчитаны значения энтропии для селенидов меди $S_{298, \text{CuSe}}^{\circ} = 81,17$ Дж/моль·К и $S_{298, \text{Cu}_2\text{Se}}^{\circ} = 134,3$ Дж/моль·К.

Энтропия селеносульфита натрия была определена по методу Киреева. Основой сопоставления в методе Киреева является однотипность соединений, то есть аналогичная формула, различающаяся лишь одним элементом, принадлежащим к одной подгруппе периодической системы и находящимся в одинаковом валентном состоянии. Для однотипных соединений двух аналогичных рядов наблюдается постоянство разностей значений энтропий.

Так как соединения Na₂SeSO₃ и Na₂SSO₃ являются однотипными, изменение энтропии при реакции (1) равно нулю:



$$S_{298, \text{Na}_2\text{SeSO}_3}^{\circ} = S_{298, \text{Na}_2\text{SSO}_3}^{\circ} + S_{298, \text{Se}}^{\circ} - S_{298, \text{S}}^{\circ}. \quad (2)$$

Соответственно, по формуле (2) значение энтропии Na₂SeSO₃ составляет 131,59 Дж/моль·К.

Значения энергии Гиббса и энтальпии для селеносульфата натрия были определены исходя из того, что константа равнове-

сия реакции растворения селена в сульфите натрия (3) близка к единице, поэтому величины ΔG_{298}° и ΔH_{298}° для Na₂SO₃ и Na₂SeSO₃ отличаются мало и в первом приближении соответственно равны -1121,81 и -1010,98 кДж/моль.



Анализ расчетных данных свидетельствует о термодинамической вероятности взаимодействия селенидов меди с серой и полисульфидами. Изменение энергии Гиббса в пересчете на 1 моль селенида незначительно зависит от степени полисульфидности; термодинамическая вероятность вытеснения селена из Cu₂Se больше, чем из CuSe. Повышение температуры в свою очередь способствует сдвигу равновесия реакции в сторону вытеснения селена из селенидов серой. Взаимодействие селенидов меди с тиосульфатом маловероятно, а с моносulfидом практически невозможно.

Возможность выделения селена из селеносульфидов, образующихся в результате взаимодействия полиселенидов меди с серой в различных степенях окисления, описывается реакциями 13 и 14 (табл. 2). Равновесие этих реакций сдвигается вправо при понижении температуры и введении серы в раствор из расчета на образование пентасульфиды натрия.

Таблица 1

Значения термодинамических констант, принятые в расчетах

Вещество	Фазовое состояние	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/моль·град
CuSe	кр. гекс.	-39,54	-	81,17
Cu ₂ Se	к. куб.	-59,29	-	134,3
CuS	к. гекс.	-53,14	-53,57	66,53
Cu ₂ S	к. ромб.	-79,50	-85,65	100
S ²⁻	р-р H ₂ O	35,35	91,88	-26,57
S ₂ ²⁻	-	31,59	82,63	23,05
S ₃ ²⁻	-	28,58	75,19	69,79
S ₄ ²⁻	-	26,40	69,54	113,47
S ₅ ²⁻	-	25,40	65,65	154,98
Se ²⁻	-	132,21	155,64	83,68
Se ₂ ²⁻	-	117,99	125,52	184,10
Se ₃ ²⁻	-	105,86	99,58	271,96
Se ₄ ²⁻	-	97,91	81,59	396,82
SSe ²⁻	-	62,76	81,59	154,81
SSe ₂ ²⁻	-	92,47	73,22	322,17
S	к. ромб.	0	0	31,80
Na ₂ SO ₃	р-р ст.	-1121,81	-1010,98	70,54
Na ₂ SeSO ₃	р-р ст.	-1121,81	-1010,98	131,59
Se	к. гекс.	0	0	41,84

Таблица 2

Расчет изменения энергии Гиббса в процессах взаимодействия серосодержащих соединений с селенидами меди в водных растворах

№ п/п	Реакция	ΔH_{298}^0 кДж/моль	ΔS_{298}^0 кДж/моль·град	ΔG_{298}^0 кДж/моль	ΔG_{373}^0 кДж/моль
Реакции разложения селенидов меди					
1	$\text{CuSe} + \text{S} = \text{CuS} + \text{Se}$	-3,25	-1	-2,95	-2,88
2	$\text{CuSe} + \text{S}^{2-} = \text{CuS} + \text{Se}^{2-}$	19,9	23,0	13,05	11,32
3	$\text{CuSe} + \text{S}_2^{2-} = \text{CuS} + \text{SSe}^{2-}$	4,2	28,09	-4,17	-6,58
4	$2\text{CuSe} + \text{S}_3^{2-} = 2\text{CuS} + \text{SSe}_2^{2-}$	8,77	53,52	-7,18	-11,19
5	$2\text{CuSe} + 2\text{S}_4^{2-} = 2\text{CuS} + \text{Sse}_2^{2-} + \text{S}_5^{2-}$	9,05	53,0	-6,74	-10,72
6	$\text{CuSe} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CuS} + \text{Na}_2\text{SeSO}_3$	3,17	-1,00	3,47	3,54
7	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Se}$	-4,3	0	-4,3	-4,3
8	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{S}^{2-} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Se}^{2-}$	18,85	23,95	11,71	9,92
9	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{S}_2^{2-} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SSe}^{2-}$	3,15	29,09	-5,52	-7,70
10	$2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{S}_3^{2-} = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{SSe}_2^{2-}$	5,61	55,52	-10,93	-15,10
11	$2\text{Cu}_2\text{Se} + 2\text{S}_4^{2-} = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Sse}_2^{2-} + \text{S}_5^{2-}$	5,89	55,0	-10,5	-14,62
12	$\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SeSO}_3$	1,59	-0,705	1,79	1,82
Реакции выделения элементарного селена из сульфоселенидных растворов					
13	$\text{Sse}_2^{2-} + 3\text{S} = \text{S}_4^{2-} + 2\text{Se}$	-15,79	-52,68	-0,092	3,86
14	$\text{Sse}_2^{2-} + 4\text{S} = \text{S}_5^{2-} + 2\text{Se}$	-16,03	-48,2	-1,67	1,95

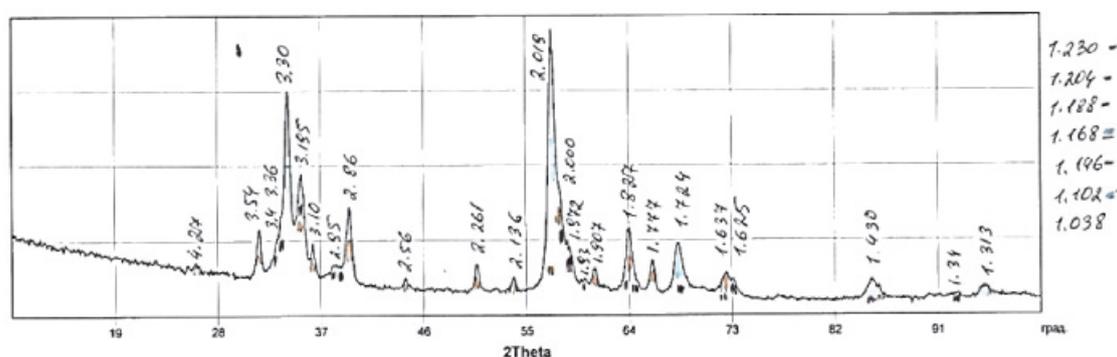
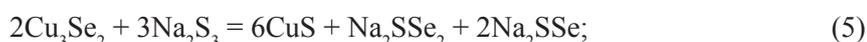


Рис. 1. Данные рентгенодифракционного анализа медного цемента

Эксперименты по выщелачиванию селена в полисульфидных растворах осуществлялись с использованием медного цемента, полученного при цементации селена медным порошком из чистого раствора селенистой кислоты при температуре 25°C. Согласно данным рентгенодифракционного анализа (использовался дифрактометр ДРОН-6 в $\text{FeK}\alpha_1, \alpha_2$ – излучении с использованием монохроматора (кристалла графита) на первичном пучке) цементатов основной фазой в них является умангит Cu_3Se_2 и берциалинит Cu_{2-x}Se (рис. 1).

Исходные полисульфидные растворы готовили путем растворения элементарной серы в сернистом натрии, причем количество серы соответствовало заданной степени полисульфидности, которая варьировалась от 2 до 4 [3]. Для придания устойчивости растворам в них вводился едкий натрий в количестве 5–10 г/дм³. Расчет теоретически необходимого количества полисульфида производился на основании следующих реакций:



Из представленных реакций очевидно, что расход реагента на 1 в.ч. селена снижается с повышением степени полисульфидности. Эксперименты осуществлялись в открытых стаканах, при механическом перемешивании, с аналитическим контролем растворов и остатков по селену. Выборочно твердые остатки подвергались рентгеноструктурному анализу.

Результаты экспериментов (табл. 3) свидетельствуют, что извлечение селена в раствор увеличивается от 48 до 61% при увеличении степени полисульфидности от 2 до 3 (опыты 1 и 6). Дальнейшее увеличение извлечения селена обусловлено не столько ростом полисульфидности, сколько увеличением расхода реагента при неизменном Ж:Т пульпы (оп. 7 и 21, 8 и 22). Поэтому преимущественно эксперименты проводились на растворе полисульфида натрия со степенью полисульфидности 3 (Na_2S_3).

$$Y = -425,1269 + 427,8082X_1 - 42,9759X_2 - 89,9177X_1^2 + 15,9427X_1X_2 - 0,1595X_2^2, \quad (6)$$
 где Y – извлечение селена в раствор; X_1 – степень полисульфидности; X_2 – расход полисульфида.

Установлено, что увеличение концентрации реагента при одинаковом его расходе не сказывается на полноте извлечения селена (оп. 8, 16, 17).

Из сопоставления результатов опытов 17 и 18 следует, что понижение температуры с 90 до 70°C приводит к снижению извлечения селена с 79 до 70%. Увеличение продолжительности выщелачивания с одного до трех часов незначительно сказывается на результатах, увеличивая извлечение селена с 81 до 86% (оп. 7, 8, 10), что свидетельствует о достижении равновесного состояния системы практически за один час.

С использованием всей совокупности экспериментальных данных было оценено влияние на извлечение селена степени полисульфидности и расхода реагента в программе Statistica 10 (Statsoft Inc) (рис. 2).

Соответствующее уравнение регрессии, математически описывающее влияние данных параметров на извлечение селена, имеет вид

Таблица 3

Разложение селенида меди растворами полисульфидов натрия

Номер опыта	Условия выщелачивания						Конечный раствор			Кек		
	m , г	C_{Se} , %	Форма S_n^{2-}	Расх., от т.н.	C , м/л	Ж:Т	ϵ_{Se} , %	V , мл	C_{Se} , г/л	m , г	Вых., %	C_{Se} , %
1	5	49,6	Na_2S_2	2,0	0,9	20	48	100	11,7	4,7	96	27,0
6	5	42,0	Na_2S_3	2,0	1,7	5	61	28	44,5	4,51	90	17,5
7	5	42,4	Na_2S_3	4,5	1,8	10	62	50	27,3	4,59	92	18,6
8	5	49,6	Na_2S_3	8,5	1,8	20	81	100	18,5	4,24	85	14,2
10	2,5	49,6	$\text{Na}_2\text{S}_{3,5}$	10	1,8	20	83*	50	20,6*	1,69	68	12,6
12	2,5	49,6	Na_2S_4	12	1,8	20	74*	50	18,4*	2,07	83	15,3
16	5	49,6	Na_2S_3	8,5	3,6	10	81	50	32,0	4,37	87	8,49
17	10	42,4	Na_2S_3	8,5	3,6	10	79	100	34,0	8,89	89	10,36
18	5	42,0	Na_2S_3	8,5	3,6	10	70	50	29,2	4,55	91	14,0
21	5	42,0	Na_2S_3	8,5	3,6	10	86	50	35,0	4,32	86	6,81
22	2,5	42,0	Na_2S_3	17	3,6	20	85	50	16,6	2,07	83	7,5

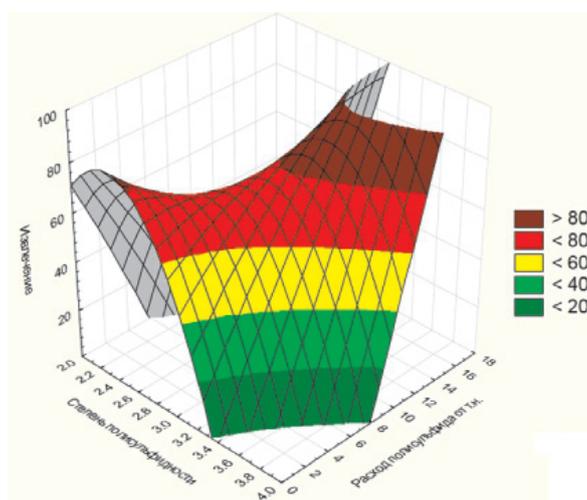


Рис. 2. Зависимость извлечения селена от степени полисульфидности и расхода реагента

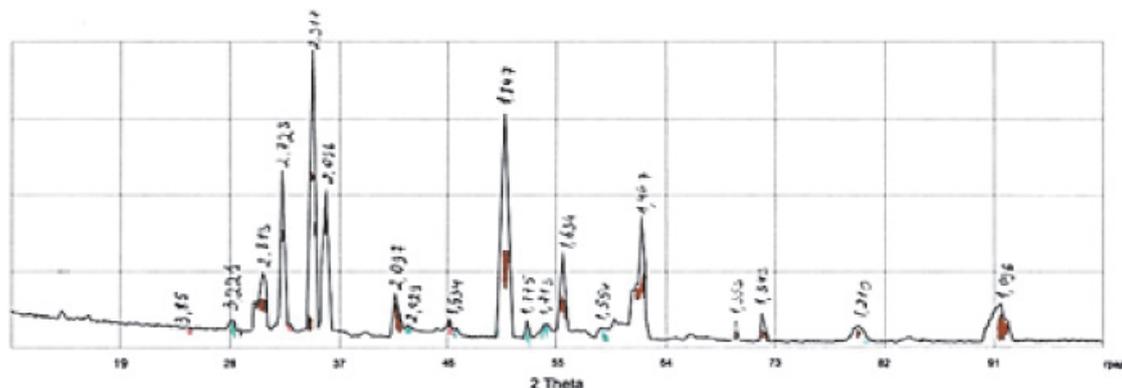


Рис. 3. Дифрактограмма осадка полисульфидного выщелачивания

Таблица 4

Выделение селена из селеносульфидов

№ п/п	Условия разложения			Нерастворимый остаток		Конечный раствор	
	V р-ра, мл	C_{Se} , г/л	m_s , г	ε_{Se} , %	m , г	C_{Se} , г/л	V , мл
1	100	18,5	1,5	57	1,11	7,8	98
2	50	20,6	0,83	58	0,62	8,7	50
3	50	18,4	0,74	60	0,55	7,4	49

Полученные экспериментальные данные подтверждают принципиальную возможность разложения селенида меди полисульфидными растворами. Для выяснения причины неполного извлечения селена и определения его форм в нерастворимом остатке был выполнен их рентгеноструктурный анализ (рис. 3).

Установлено, что в соответствии с реакциями 2–4 преимущественной фазой в твердом остатке является сульфид меди в гексагональной модификации, а именно – ковеллин CuS . Линии селенида меди расплывчатые и четко не идентифицированы. Возможно изоморфное вхождение селена в структуру ковеллина и наоборот – серы в структуру селенида меди. Последнее предположение объясняет неполное выщелачивание селена с извлечением его в остаток 15–20%.

Снижение температуры сульфодиселенидного раствора до $20^\circ C$ с введением серы из расчета образования пентасульфид-ионов сопровождается извлечением не более 60% селена в нерастворимый остаток (табл. 4).

Резюмируя, можно сделать следующие выводы:

1. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала реакций гидрохи-

мического взаимодействия селенидов меди различной валентности с серой и полисульфидами свидетельствует об образовании в щелочной среде устойчивых сульфоселенид- и сульфодиселенид- ионов в интервале температур 298–373 К.

2. Закономерности поведения селенида меди в щелочной сернистой среде определяются степенью ее полисульфидности; применение тетрасульфидного раствора обеспечивает максимальный переход селена (до 86%) в щелочной раствор ($90^\circ C$, 8,5-кратный избыток от теоретически необходимого, при продолжительности 3 часа) с концентрированием меди в нерастворимом остатке.

3. Согласно данным дифрактометрического анализа неполное выщелачивание селена из медного цементата обусловлено изоморфным вхождением серы в структуру селенида меди с образованием ковеллина, и наоборот – селена в структуру ковеллина, являющегося преимущественной минеральной фазой кека полисульфидного выщелачивания.

4. Снижение температуры сульфодиселенидного раствора до $20^\circ C$ с введением серы из расчета образования пентасульфид-ионов сопровождается извлечением не более 60% селена в нерастворимый остаток.

Список литературы

1. Арешина Н.С. Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК» / Н.С. Арешина, А.Г. Касиков, И.Э. Мальц, Т.Р. Зенкевич // Цветные металлы. – № 11. – 2011. – С. 62–65.
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.: Metallurgija, 1977. – 296 с.
4. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М: Химия, 1970. – 520 с.
5. Петров Г.В. Переработка медных шламов: современное состояние и перспективы / Г.В. Петров, А.А.Чернышев, А.М. Беленький // Metallurg. – 2009. – № 5. – С. 54–56.
6. Петров Г.В. Совершенствование технологии попутного получения селена при переработке анодных шламов электролиза меди / Г.В. Петров, А.А. Чернышев, Ю.В. Андреев // Записки Горного института. – 2011. – № 1. – С. 58–61.

References

1. Areshina N.S. Izvlechenie selena iz produktov gazo-ochistki ОАО «Kolskaja GMK» / N.S. Areshina, A.G. Kasikov, I.Je. Malc, T.R. Zenkevich // Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals). no. 11. 2011. pp. 62–65.

2. Buketov E.A. Gidrohimicheskoe okislenie halkogenov i halkogenidov / E.A. Buketov, M.Z. Ugorec. Alma-Ata: Nauka, 1975. 326 p.

3. Grejver T.N. Selen i tellur / T.N. Grejver, I.G. Zajceva, V.M. Kosover. M.: Metallurgija, 1977. 296 p.

4. Kireev V.A. Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij / V.A. Kireev. M: Himija, 1970. 520 p.

5. Petrov G.V. Pererabotka mednyh shlamov: sovremennoe sostojanie i perspektivy / G.V. Petrov, A.A.Chernyshev, A.M. Belenkij // Metallurg. 2009. no. 5. pp. 54–56.

6. Petrov G.V. Sovershenstvovanie tehnologii poputnogo poluchenija selena pri pererabotke anodnyh shlamov jelektroliza medi / G.V. Petrov, A.A. Chernyshev, Ju.V. Andreev // Zapiski Gornogo instituta. 2011. no. 1. p. 58–61.

Рецензенты:

Бричкин В.Н., д.т.н., заведующий кафедрой металлургии, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург;

Бажин В.Ю., д.т.н., декан факультета переработки минерального сырья, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», г. Санкт-Петербург.