УДК 661.691

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕЛЕНА В СЕРНОКИСЛОЙ ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

Мардарь И.И., Петров Г.В., Фокина С.Б.

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

Основным источником селена служат медеэлектролитные шламы. Повышение сквозного извлечения селена при комплексной переработке сульфидного полиметаллического сырья может быть достигнуто за счет переработки промежуточных продуктов сернокислого производства. В представленной статье отражены результаты исследований по восстановлению селена в сернокислой хромсодержащей среде с использованием сернистого газа, сульфита натрия и медного порошка. Установлено, что при использовании всех изученных восстановителей в оптимальных условиях обеспечивается практически полное восстановление селена (VI), селен (IV) при этом восстанавливается в количестве не более 60%. Хром (VI) практически нацело восстанавливается до трехвалентного состояния. Присутствующий в растворах хром (III) не влияет на показатели восстановления селена. Выбор метода восстановления в значительной степени определяется конкретными особенностями предприятия.

Ключевые слова: селен, сульфидные медные руды, промывная кислота

SELENIUM REDUCTION IN SULFURIC ACID CHROMIUM-CONTAINING MEDIUM

Mardar I.I., Petrov G.V., Fokina S.B.

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

The main source of selenium are copper electrolyte slimes. Increase of extraction of selenium at complex processing of sulphidic polymetallic raw materials can be reached due to processing of intermediate products of sulfate production. Results of researches on reduction of selenium in the chromium-containing sulfuric acid medium by sulfurous gas, sodium sulphite and copper powder are reflected in the presented article. It is established that use of all studied reducers in optimum conditions provides almost complete recovery of selenium (VI), selenium (IV) thus is restored in number of no more than 60%. Chrome (VI) is practically totally restored to a trivalent state. The chrome (III), which is present at solutions, doesn't influence on indicators of selenium restoration. Choosing recovery method is determined by the specific features of the enterprise.

Keywords: selenium, sulphide copper ores, washing acid

В последнее время наблюдается увеличение спроса на селен, что обусловлено расширением его применения в наукоемких областях промышленности. Однако объемы производства селена остались на прежнем уровне [5].

Ключевыми промышленными источниками селена служат шламы, образующиеся при электролитическом рафинировании анодной меди. При этом степень извлечения селена из сульфидного медного полиметаллического рудного сырья в шламы составляет менее 40% [6]. Основная часть потерь селена приходится на долю сернистых газов пирометаллургических переделов [1].

При проведении мокрой очистки печных газов медно-никелевого производства в промывных башнях образуются два типа жидкофазных селенсодержащих промышленных полупродуктов – промывная серная кислота электрофильтров и сильнокислые конденсаты. В настоящее время весь объем конденсатов сбрасывается на шлакоотвал для нейтрализации, куда также вывозятся и избыточные объемы промывной кислоты, невостребованные в основной технологии [4].

В печные газы в случае переработки сульфидных полиметаллических рений-содержащих руд, а затем и в промывную кислоту совместно с селеном переходят рений и осмий. С целью извлечения рения из промывной кислоты применяют жидкостную экстракцию третичными аминами. При этом до 80% селена остается в рафинате, что негативно сказывается на дальнейших процессах электролиза тяжелых металлов. Полученный реэкстракт направляют на сорбционное извлечение рения, эффективность которого снижается ввиду присутствия в растворах селена [8]. Однако заметное количество селена наряду с рением концентрируется в твердофазных продуктах экстракционной переработки промывной кислоты и, не извлекаясь, теряется со сбросными сернокислыми растворами осмиевого передела [3]. Вследствие использования в осмиевой технологии хромсодержащих реагентов сбросные растворы,

концентрирующие в себе рений и селен, содержат также значительные количества хрома.

С учетом вышесказанного актуальным является изучение особенностей восстановления селена в сернокислой хромсодержащей среде, что позволит исключить каналы потерь селена с промежуточными продуктами сернокислого производства при комплексной переработке сульфидного полиметаллического сырья и тем самым увеличить объемы его производства и так же повысить степень извлечения рения.

На основе анализа литературных и патентных данных в качестве наиболее перспективных методов извлечения селена (IV) и (VI) из сернокислых растворов были выбраны восстановительные и цементационные методы [1, 2, 7]. Проведенная термодинамическая оценка возможности выделения селена из сернокислых растворов при температурах 298–348 К с использованием сернистого газа, сульфита натрия и медного порошка по реакциям

$$H_2SeO_3 + 4Cu + 2H_2SO_4 = Cu_2Se + 2CuSO_4 + 3H_2O; \quad (1)$$

$$H_2SeO_3 + 2Na_2SO_3 = Se + 2Na_2SO_4 + H_2O; \quad (2)$$

$$H_2SeO_3 + 4Na_2SO_3 + 2CuSO_4 + H_2O = Cu_2Se + 2H_2SO_4 + 4Na_2SO_4; \quad (3)$$

$$H_2SeO_3 + 2SO_2(г) + H_2O = Se + 2H_2SO_4; \quad (4)$$

$$H_2SeO_4 + 5Cu + 3H_2SO_4 = Cu_2Se + 3CuSO_4 + 4H_2O; \quad (5)$$

$$H_2SeO_4 + 3Na_2SO_3 = Se + 3Na_2SO_4 + H_2O; \quad (6)$$

$$H_2SeO_4 + 2SO_2 + H_2O = H_2SeO_3 + 2H_2SO_4 \quad (7)$$

подтвердила высокую вероятность восстановления селенит-ионов SeO_3^{2-} и в меньшей степени селенат-ионов SeO_4^{2-} (изменение энергии Гиббса реакций (1)–(7) находится в интервале от –112 до –592 кДж/моль).

Эксперименты по осаждению селена осуществлялись на синтетических сернокислых растворах, содержащих, (г/л): 5–15 Se(IV), 5 Se(VI), 60 Cr (III), 5 Cr(VI), 20–200 H_2SO_4. Контроль redox-потенциала исследуемых систем осуществлялся с помощью платинового и насыщенного хлорсеребряного электродов с использованием pH-милливольтметра (pH-673). Определение концентрации селена и хрома в растворах проводили с использованием масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой на спектрометре (ICAP-6300Duo).

Осаждение селена (IV) сернистым газом при постоянной скорости его продувки сопровождается снижением redox-потенциала системы (рис. 1). Началу процесса восстановления селенистой кислоты до селена соответствует первый скачок redox-потенциала, горизонтальные участки свидетельствуют о протекании процесса восстановления селена (IV), второй скачок потенциала – об окончании восстановления селена (IV), когда его концентрация в растворе близка к нулю. Потенциалы, соответствующие выделению селена (IV) из раствора, свидетельствуют о весьма низком содержании в нем сернистого газа ($5 \cdot 10^{-16}$ г/л) – сернистый газ, попадая в раствор, сразу же расходуется на восстановление селена (IV), что обуславливает ограничение скорости процесса восстановления селена (IV) скоростью растворения SO_2. С ростом концентрации H_2SO_4 повышается redox-потенциал горизонтального участка кривой (рис. 2), что отвечает уменьшению квазистационарной концентрации сернистого газа и согласуется с данными работы [9].

Анализ кинетических кривых (рис. 1) также подтверждает, что лимитирующей стадией процесса является растворение сернистого газа: прямолинейные участки кинетических кривых свидетельствуют о том, что скорость реакции восстановления не зависит от концентрации халькогена в растворе, и реакция имеет при данных условиях нулевой порядок по концентрации селена.

Рассчитанные отрицательные значения кажущейся энергии активации процесса восстановления селена (IV) сернистым газом (–8,21; –15,22; –22,4 и –28,9 кДж/моль) в диапазоне кислотности 100–250 г/л H_2SO_4 свидетельствуют о сложности формального описания процесса традиционным уравнением Аррениуса.

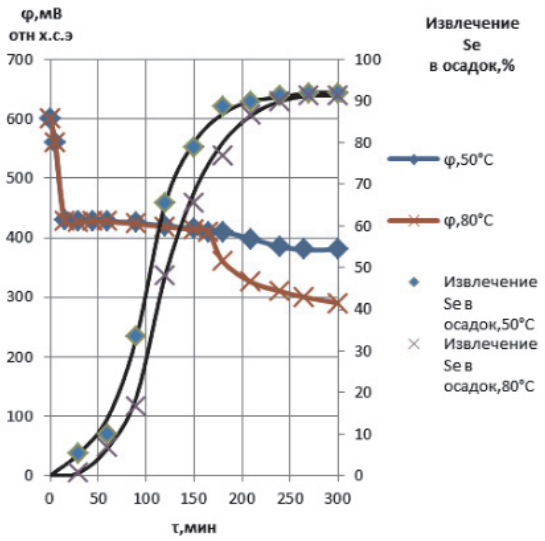

Рис. 1. Кинетика осаждения селена (IV) сернистым газом в сернокислых растворах. Состав раствора (г/л): Se(IV) – 5, H_2SO_4 – 100, температура опытов – 50 и 80 °C, максимальное время осаждения – 5 часов

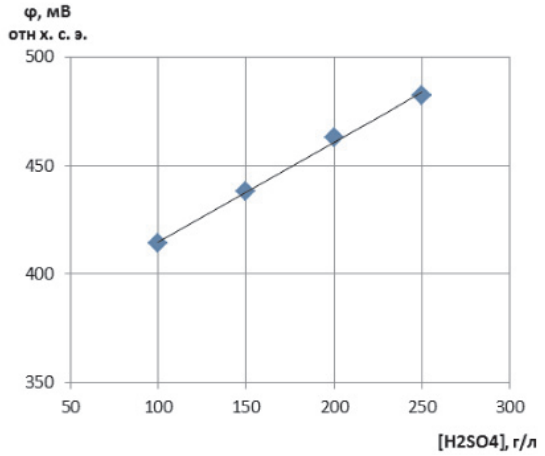

Рис. 2. Зависимость потенциала восстановления селена (IV) сернистым газом от концентрации серной кислоты (80 °C, концентрация селена 7,5 г/л)

Установлено, что повышение температуры отрицательно сказывается на процессе восстановления селена сернистым газом, что обусловлено снижением растворимости сернистого газа. Следовательно, найденные отрицательные значения кажущихся энергий активаций формально характеризуют зависимость скорости диффузии сернистого газа от температуры. Процесс восстановления селена протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

В растворах Cr (III) образует нейтральные, отрицательно и положительно заряженные комплексы с координационным числом 6 и октаэдрической конфигурацией, относительные количества которых зависят от состава растворов. К таким комплексам относится комплекс с анионами SO_4^{2-} [10]. Заметного влияния Cr(III) на показатели извлечения из сернокислого раствора Se (IV) не обнаружено.

В кислых средах преобладающей формой хрома (VI) является $HCrO_4^-$. Восстановление $HCrO_4^-$ в кислых средах сопровождается поглощением H^+ (8), поэтому на снижение потенциала влияет не только снижение концентрации хрома, но и понижение кислотности среды.

$$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e^- \leftrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O; \quad (8)$$

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- \leftrightarrow Cr(OH)_3 + 5OH. \quad (9)$$

Присутствие в растворе шестивалентного хрома в относительно низкой концентрации существенно не изменяет начальный окислительно-восстановительный потенциал исследуемой системы (равновесный redox-потенциал колеблется в интервале 550–620 мВ отн. вод. эл.). Продувка сернистым газом синтетического сернокислого раствора, содержащего 60 г/л Cr (III), 5 г/л Cr (VI), 5 г/л Se (IV) и 1 г/л Se (VI), при температуре 50 °C в течение 3 часов (общий расход восстановителя до 300 %) обеспечивает полное восстановление шестивалентного хрома и выделение до 90 % селена в виде склонного к комкованию черно-серого осадка.

При использовании сульфита натрия независимо от кислотности среды в первый момент времени наблюдается резкое снижение концентрации селена (IV) в синтетическом растворе с 15 до 0,5–1,0 г/л, что говорит о значительно большей скорости процесса восстановления селена сульфитом натрия, по сравнению с сернистым газом (рис. 3). Большая скорость выделения селена с применением сульфита натрия обусловлена снятием диффузионных ограничений, связанных с растворением сернистого газа. При этом увеличение кислотности среды способствует более глубокому осаждению селена из раствора.

Выявлено, что применение сульфита натрия для выделения селена в осадок обеспечивает восстановление до 92,5 % четырехвалентной формы селена и не менее 48 % Se (VI) при температуре 50 °C за 30 мин при кислотности 200 г/л H_2SO_4, и 1,5-кратном расходе восстановителя. При наличии в синтетическом растворе хрома (VI) высокое извлечение селена в кек сохраняется при оптимальных параметрах восстановительного процесса. При этом

степень восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного состояния достигает 95–97%.

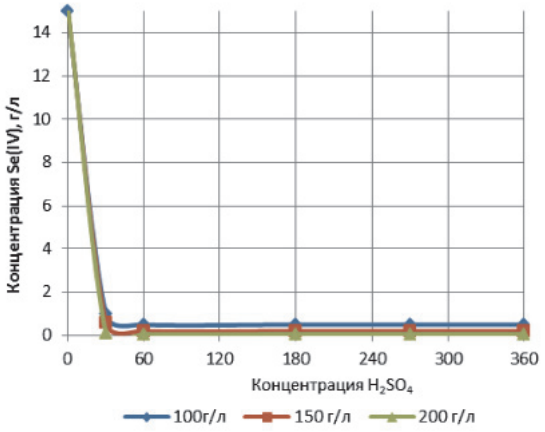

Рис. 3. Осаждение селена (IV) сульфитом натрия. Состав раствора (г/л): Se(IV) – 5, H_2SO_4 – 100, 150 и 200 г/л, температура – 50 °C, максимальное время осаждения – 6 часов, расход сульфита натрия 150%

Однако, несмотря на полученные удовлетворительные результаты по выделению селена с использованием описанных выше методов, их применение сдерживается интенсивным вспениванием сернокислого раствора в процессах восстановления сернистым газом или сульфитом натрия и получением селена в виде высокодисперсного порошка наряду с большим расходом реагентов.

Проведенные эксперименты по цементации селена (IV) и селена (VI) из раствора медным порошком показали, что скорость перехода селена в цементат повышается с увеличением кислотности среды (рис. 4). Влияние концентрации кислоты на кинетику процесса обусловлено сдвигом потенциала системы с ростом кислотности раствора и переходом от более инертных гидроксокомплексов к более лабильным формам [2].

Установлено, что селен (IV) удовлетворительно цементируется только при повышенных температурах (80–90 °C). Увеличение расхода медного порошка в два раза позволяет повысить степень извлечения селена на 20–25%. Дальнейшее увеличение расхода цементатора не оказывает существенного влияния на показатели цементации.

Найденное значение энергии активации процесса цементации при концентрации серной кислоты 100 г/л равно 26,32 кДж/моль, свидетельствует о протекании процесса преимущественно в диффузионной области.

В ходе экспериментальных исследований получено, что оптимальными параметрами цементации селена медным порошком, обеспечивающими практически полное извлечение селена (IV) и не менее 60% селена (VI), являются: температура 80–90 °C, кислотность более 200 г/л H_2SO_4, продолжительность 100 мин, расход медного порошка – двукратный. Присутствующий в синтетических растворах хром (VI) по окончании цементации полностью восстанавливается до хрома (III) (рис. 5).

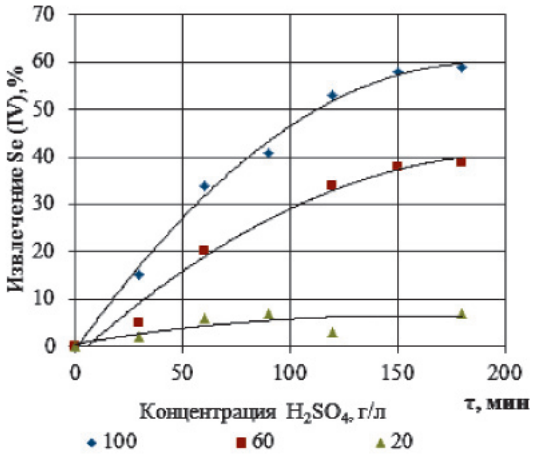

Рис. 4. Извлечение селена (IV) в цементат. Состав раствора (г/л): Se(IV) – 5, H_2SO_4 – 20, 40 и 60 г/л, t – 25°C, τ – 3 часа, расход мед. пор. – 2 кр.

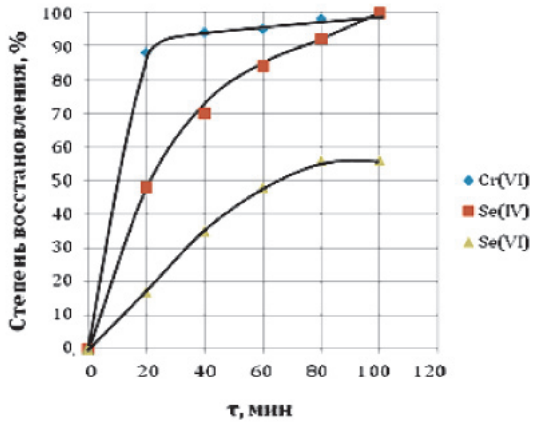

Рис. 5. Цементация Cr (VI), Se (IV) и Se (VI) из сернокислого раствора медным порошком. Состав раствора (г/л): Se(IV) – 5, Se(VI) – 5, Cr(VI) – 60, H_2SO_4 – 200, t – 80–90 °C, расход мед. пор. – 2 кр.

Согласно результатам рентгено-дифракционного анализа основными формами селена в цементатах являются селениды меди: берцеллианит ($Cu_{2-x}Se$, структура с дефицитом атомов меди: $x \cong 0...0,2$), умангит Cu_3Se_2 и CuSe. Полученные осадки подлежат дальнейшему разделению на медь и селен.

Заключение

При использовании всех изученных восстановителей в оптимальных условиях обеспечивается практически полное восстановление селена (VI), селен (IV) при этом восстанавливается в количестве не более 60 %.

Присутствующий в растворах хром (III) не влияет на показатели восстановления селена. Хром (VI) практически нацело восстанавливается до трехвалентного состояния, что в свою очередь исключает его негативное воздействие на показатели последующей сорбции рения из очищенных от селена растворов.

Выбор метода восстановления в значительной степени определяется конкретными особенностями предприятия. Процесс восстановления сульфитом натрия (сернистым газом) сопровождается интенсивным вспениванием сернокислого раствора, а также получением высокодисперсного селена. Высокий расход сернистого газа, продолжительность процесса и необходимость аппаратурных решений также в определенной степени может осложнить промышленную реализацию данного варианта. Использование медного порошка для выделения селена в процессе цементации определяется в первую очередь его доступностью на металлургических предприятиях.

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. – 2011. – № 11. – С. 62–65.

2. Грейвер Т.Н. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования / Т.Н. Грейвер, И.Г. Зайцева, М.М. Косовцева. – М.: Металлургия. 1977. – 296 с.

3. Загородняя А.Н. О составе осадков, образующихся в процессе твердофазной реэкстракции рения / А.Н. Загородняя, З.С. Абишева, Е.И. Пономарева и др. // Комплексная переработка минерального сырья. – 2002. – С. 52–56.

4. Касиков А.Г. Применение методов сорбции и экстракции в процессах утилизации растворов газоочистки медно-никелевого производства / А.Г. Касиков, Н.С. Арешина, А.М. Петрова // Сборник докладов III международного симпозиума по сорбции и экстракции. – 2010. – С. 100–102.

5. Кульчицкий Н.А. Современное состояние рынков селена и соединений на его основе / Н.А. Кульчицкий, А.В. Наумов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 3. – С. 40–48.

6. Мастюгин С.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля^ vонография / С.А. Мастюгин, Н.А. Волкова, С.С. Набойченко, М.А. Ласточкина; под общ. ред. С.С. Набойченко. – Екатеринбург: УрФУ, 2013. – 258 с.

7. Патент RU 2285662 Способ осаждения элементарного селена из кислых растворов, содержащих Se(VI) / Грейвер Т.Н., Шнеерсон Я.М., Ласточкина М.А., Глазунова Г.В., Тер-Оганесянц А.К., Анисимова Н.Н. заявл. 31.08.2004; опубл. 10.02.2006.

8. Петров Г.В. Сорбционное выделение рения из сульфатных хромсодержащих растворов / Г.В. Петров, Ю.В. Андреев, А.Ю. Спыну // Сборник докладов четвертого международного конгресса «Цветные металлы-2012». – 2012. – С. 166–169.

9. Смыслов Н.И. Извлечение селена в производстве серной кислоты из селенсодержащего сырья – М., 1961. – С. 88 .

10. A novel process for recovery of Te and Se from copper slime autoclave leach solution. Shijie Wang, Brad Wesstrom and Jean Fernandez Phelps Dodge Mining Company El Paso Operations 850 Hawkins Blvd., El Paso, TX 79915.

References

1. Areshina N.S. Izvlechenie selena iz produktov gazoochistki OAO «Kolskaja GMK» / N.S. Areshina, A.G. Kasikov, I.Je. Malc, T.R. Zenkevich // Cvetnye metally. 2011. no. 11. pp. 62–65.

2. Grejver T.N. Selen i tellur. Novaja tehnologija poluchenija i rafinirovanija / T.N. Grejver, I.G. Zajceva, M.M. Kosovceva. M.: Metallurgija. 1977. 296 p.

3. Zagorodnjaja A.N. O sostave osadkov, obrazujushhihsja v processe tverdofaznoj rejekstrakcii renija / A.N. Zagorodnjaja, Z.S. Abisheva, E.I. Ponomareva i dr. // Kompleksnaja pererabotka mineralnogo syrja. 2002. pp. 52–56.

4. Kasikov A.G. Primenenie metodov sorbcii i jekstrakcii v processah utilizacii rastvorov gazoochistki medno-nikelevogo proizvodstva. / A.G. Kasikov, N.S. Areshina, A.M. Petrova // Sbornik dokladov III mezhdunarodnogo simpoziuma po sorbcii i jekstrakcii. 2010. pp. 100–102.

5. Kulchickij N.A. Sovremennoe sostojanie rynkov selena i soedinenij na ego osnove / N.A. Kulchickij, A.V. Naumov // Izvestija vuzov. Cvetnaja metallurgija. 2015. no. 3. pp. 40–48.

6. Mastjugin S.A. Shlamy jelektroliticheskogo rafinirovanija medi i nikelja. Monografija. / S.A. Mastjugin, N.A. Volkova, S.S. Nabojchenko, M.A. Lastochkina; pod obshh. red. S.S. Nabojchenko. Ekaterinburg: UrFU, 2013. 258 p.

7. Patent RU 2285662 Cposob osazhdenija jelementarnogo selena iz kislyh rastvorov, soderzhashhih Se(VI) Grejver T.N., Shneerson Ja. M., Lastochkina M.A., Glazunova G. V., Ter-Oganesjanc A. K., Anisimova N. N zajavl. 31.08.2004; opubl. 10.02.2006.

8. Petrov G.V. Sorbcionnoe vydelenie renija iz sulfatnyh hromsoderzhashhih rastvorov / G.V. Petrov, Ju.V. Andreev, A.Ju. Spynu // Sbornik dokladov chetvertogo mezhdunarodnogo kongressa «Cvetnye metally-2012». 2012. pp. 166–169.

9. Smyslov N.I. Izvlechenie selena v proizvodstve sernoj kisloty iz selensoderzhashhego syrja M., 1961. pp. 88.

10. A novel process for recovery of Te and Se from copper slime autoclave leach solution. Shijie Wang, Brad Wesstrom and Jean Fernandez Phelps Dodge Mining Company El Paso Operations 850 Hawkins Blvd., El Paso, TX 79915.