

Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №2 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-2>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/55TVN215.pdf>

DOI: 10.15862/55TVN215 (<http://dx.doi.org/10.15862/55TVN215>)

УДК 669-1

Мардарь Ирина Игоревна

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет "Горный"»

Россия, Санкт-Петербург¹

Аспирант кафедры «Металлургии»

E-mail: ilinaira89@mail.ru

Петров Георгий Валентинович

ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет "Горный"»

Россия, Санкт-Петербург

Профессор кафедры «Металлургии»

Доктор технических наук

E-mail: petroffg@yandex.ru

Изучение процессов обезмеживания селенистых медных цементатов в кислой среде

¹ 199406 г. Санкт-Петербург, ул. Наличная, д. 28/16

Аннотация. Основные объемы селена в металлургической промышленности получают при комплексной переработке сульфидного полиметаллического сырья. Необходимость увеличения производства селена, ликвидации каналов потерь и сокращения безвозвратного техногенного рассеяния в рамках существующих технологий комплексной переработки медного сырья обуславливает актуальность разработки научно обоснованной технологии селективного извлечения селена, соответствующей современным требованиям экологической безопасности и технико-экономической эффективности. В статье представлен краткий обзор методов окисления медно-селенистых цементатов, представляющих собой промежуточный продукт технологии переработки селена. С целью установления возможности осуществления разложения медно-селенистых цементатов была проведена термодинамическая оценка диспропорционирования халькогенов при взаимодействии халькогенидов меди с халькогенсодержащими кислотами. Экспериментально было установлено влияние основных технологических факторов обезмеживания в сернокислой среде с использованием в качестве окислителя селенистой кислоты (температуры, расхода окислителя, продолжительности, интенсивности перемешивания, кислотности среды) на полноту вскрытия медно-селеновых цементатов. Рассчитаны кинетические характеристики процесса. Установлено, что сернокислотное обезмеживание медно-селеновых цементатов с использованием селенистой кислоты при оптимальных параметрах процесса сопровождается полным диспропорционированием селена до элементарного состояния, что обеспечивает получение технического селена и практически полное удаление меди сульфатный раствор.

В результате анализа полученных данных были получены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие практически полный переход меди в сульфатный раствор.

Ключевые слова: обезмеживание; селенистая кислота; медно-селеновые цементаты; окисление халькогенидов; сернокислотное выщелачивание; диспропорционирование селена; разложение цементатов.

Ссылка для цитирования этой статьи:

Мардарь И.И., Петров Г.В. Изучение процессов обезмеживания селенистых медных цементатов в кислой среде // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №2 (2015) <http://naukovedenie.ru/PDF/55TVN215.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/55TVN215

Введение

В настоящее время подтвержденные мировые запасы селена оцениваются USGS на начало 2013 года в 97,5 млн.т. [1] Основное количество селена приходится на медные месторождения. Также селен содержится в угле и сырой нефти (от 0,5 до 12 г/т), что увеличивает мировые запасы селена в 80-90 раз, однако его производство на данном этапе развития технологий переработки из указанных источников является нерентабельным. Наиболее значительные количества селена производят японские, бельгийские и немецкие компании (табл 1).

Таблица 1

Основные производители селена [2]

Страна	Компании-производители	Доля в мировом производстве
Япония	Mitsubishi Materials Corp. Nippon Mining and Metals Co. Shinko Kagaku Kogyo Co. Suitomo Metal Mining Co	30-50%
Канада	Noranda Inc. Falconbridge	16-20%
Бельгия	Umicore S.A.	10-14%
Германия	Retorte GmbH Tradium GmbH	7%
США	Phelps Dodge Refining Corp. Rio Tinto Zink	20%
Филлипины	Pasar S.A.	3-6%
Россия	ОАО «ГМК «Норильский никель» Уральская горно-металлургическая компания Кыштымский медеплавильный завод	8-10%

Селен халькофилен, поэтому наиболее часто встречается в сульфидных рудах, а основным источником его производства (около 90%) являются шламы электролиза меди, содержащие также теллур и благородные металлы. Таким образом, традиционно было принято, что перспективы роста производства селена определяются тенденциями производства меди, однако в последнее время, в связи с внедрением новой технологии выщелачивания меди, разработанной в начале 80-х годов фирмами «Phelps Dodge Corp.» и «Placer Dome» (SW-EW-технология, или «обжиг – выщелачивание – электроэкстракция»), в которой электролизные шламы не образуются, объемы мирового производства селена утратили свою зависимость от объемов производства меди. В 2003 г. компания «Норильский никель» также ввела в эксплуатацию участок по выщелачиванию меди в Кольской ГМК. По оценкам экспертов, широкое внедрение этой технологии будет наиболее долгосрочным фактором, определяющим мировой рынок селена. Возможно, уровень цен на селен, получаемый традиционным способом, окажется неприемлемо высоким для потребителей, в связи с чем более востребованным станет получение селена из дополнительных источников, которые в настоящее время не имеют большого промышленного значения - различных селенсодержащих кеков и промежуточных продуктов основных технологий. [3].

Поскольку исходным сырьем для получения селена являются промежуточные, в большей части многокомпонентные продукты металлургического производства, соблюдение

высокой комплексности при переработке этих продуктов определяет общую степень извлечения селена [12].

Основными производителями селена в России являются ГМК «Норильский Никель» (~100 т/год), Уральская горно-металлургическая компания (80 т/год) и Кыштымский медеплавильный завод (5 т/год) [3]. Объем производства селена УГМК по годам представлен на рисунке 1.2.

Современное развитие интенсивных высокотемпературных технологий переработки медного и медно-никелевого сырья сопровождается увеличением степени перехода селена в газовую фазу и изменению его распределения между шламами электролиза меди, являющимися основным источником получения селена, и продуктами сернокислотных производств [14-17]. При переработке медных ренийсодержащих руд заметное количество селена наряду с радиогенным осмием и рением концентрируется в твердофазных продуктах экстракционной переработки промывной кислоты и не извлекается, теряясь со сбросными хромсодержащими растворами осмиевого передела [13].

Необходимость увеличения производства селена, ликвидации каналов потерь и сокращения безвозвратного техногенного рассеяния в рамках существующих технологий комплексной переработки медного сырья обуславливает актуальность разработки научно обоснованной технологии селективного извлечения селена, соответствующей современным требованиям экологической безопасности и технико-экономической эффективности.

Исследованию окисления селенидов и теллуридов металлов в кислых растворах посвящено относительно небольшое число работ. Они связаны в основном с потребностями химического анализа и лишь в некоторой степени с технологией цветных и редких металлов. Известно, что окисление элементарных селена и теллура в кислых растворах кинетически затруднено, хотя и в меньшей степени, чем серы. Это дает основание предполагать, что при окислении селенидов и теллуридов металлов в кислых растворах в той или иной мере должны образовываться элементарные селен и теллур как промежуточные продукты.

Окисление в атмосферных условиях. В работе [4] показано, что при атмосферном окислении синтезированных термическим методом из элементов селенидов и теллуридов свинца, висмута, железа и серебра кислыми растворами, содержащими (100 г/л Fe^{3+}), (50 г/л Cu^{2+}) и сульфатными (68 г/л Fe^{3+}) при температуре кипения все изученные халькогениды (за исключением селенида серебра) разлагаются. При недостатке окислителя в твердых фазах концентрируются селен и теллур, при избытке же — теллур, как и металлы, растворяется, а селен более чем на 90% остается в остатках. При четырехкратном избытке окислителя степень разложения Ag_2Se составила около 78%. В этом случае кинетические затруднения связаны с образованием твердых продуктов — хлорида серебра и селена. Реакции окисления, например селенида и теллурида серебра, описываются уравнениями:



При аналитическом разложении селенидов и теллуридов металлов в избытке окисляющих растворов (азотная кислота, соляная кислота с хлоратом калия, царская водка) почти все соединения относительно легко окисляются и растворяются. При этом элементарные селен и теллур не образуются [5].

Отдельные соединения могут быть окислены при различающихся условиях. Так, если селениды цинка ZnSe и свинца PbSe растворяются в 3,5—7,0 н. растворе HNO_3 , то селенид ртути HgSe в этих условиях не вскрывается [6].

В работе [7] показано, что теллурид свинца PbTe растворяется при кипении даже в таком слабом растворе, как 1% HCl в присутствии 1% пероксида водорода H₂O₂ (50—200 мг теллура в 50 мл раствора в течение 30 мин). Теллурид серебра можно растворить лишь в растворе HNO₃ (1:1). То же самое относится и к Ag₂Se. Способность этих соединений растворяться в смеси азотной и серной кислот положена в основу одного из способов переработки медеэлектролитных шламов [6].

Изучая окисление берцелианита Cu_{2-x}Se нитрозилсерной кислотой (NOHSO₄) по методике вращающегося диска, авторы [8] показали образование в качестве промежуточного соединения наряду с CuSe и Se также CuSe и Cu₂Se (умангита).

По [9], окисление селенида меди Cu₂Se в 3,4 н. растворе азотной кислоты при малой скорости вращения диска (60 об/мин) протекает в кинетической области ($E^* = 88,7$ кДж/моль) в интервале температур 25—55° С и в диффузионной ($E^* = 23,9$ кДж/моль) - при 55—85° С. Процесс, по-видимому, контролируется диффузией через слой твердых продуктов реакции.

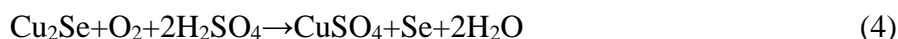
Кинетика окисления Cu₂Se и Cu₂Te раствором FeCl₃ с использованием методики вращающегося диска изучена в работе [10]. Процесс протекает по схеме:



с образованием пленки элементарных селена и теллура. Примечательно, что авторам удалось наблюдать две диффузионные области: при числе оборотов диска в минуту менее 500 скорость процесса определяется диффузией через жидкую пленку раствора (скорость пропорциональна \sqrt{n} , энергии активации равны 15,9 и 18 кДж/моль для Cu₂Se и Cu₂Te); при большей интенсивности вращения диска лимитирующей становится диффузия через твердую пленку (скорость не зависит от «n», энергии активации равны соответственно 21,8 и 23 кДж/моль). Однако в обоих режимах скорость процесса остается пропорциональной концентрации окисляющего раствора, что также характерно для диффузионной кинетики.

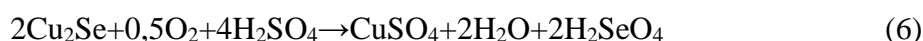
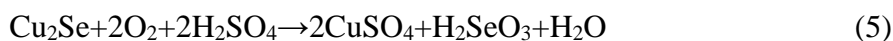
Использование для обезмеживания медных селенистых цементатов в качестве окислителей азотной кислоты, хлорида железа (III) и нитрозилсерной кислоты представляется необоснованным ввиду их высокой стоимости и относительно малой распространенности. Учитывая, что эти вещества являются нетрадиционными реагентами для технологий медной промышленности, их применение может быть рекомендовано, по-видимому, в исключительно аналитических методиках.

Окисление в автоклавных условиях. По данным работы [7] селенид меди Cu₂Se (аналогичным предполагается поведение теллурида меди) окисляется кислородом воздуха при длительной обработке в сернокислой среде по реакции



По одному из японских патентов [8] селенид меди Cu₂Se разлагают в слабом растворе серной или соляной кислоты при 100—250° С под давлением 5—100 атм кислорода или воздуха. Медь и небольшая часть селена переходят в раствор. При длительной обработке под давлением 40 атм и температуре 180° растворяется около 30% селена.

Близкие результаты получены в работе [11] при изучении окисления порошкообразного селенида меди Cu₂Se кислородом в сернокислом растворе. Степень перехода селена в раствор не превышала 23% (при температуре 150 С, давлении кислорода 40 атм, концентрации кислоты 4 н., времени 3 час). По их данным, наряду с преобладающей реакцией (3.14) протекают реакции:



В работе зафиксировано образование промежуточного продукта CuSe, окисление которого и определяет скорость процесса. Подобные же результаты получены и для теллурида меди. При числе оборотов диска в минуту менее 200 процесс контролируется диффузией через жидкую пленку, выше 200 — вероятно протекает в смешанной области. Так величины энергии активации равны 22,2 (Cu₂Te) и 18,4 кДж/моль (Cu₂Se) для первого режима, 39,7 и 37,2 — соответственно для второго. С повышением концентрации H₂SO₄ до 1,4 M (при P_{O₂}=0,21 ат) или до 1,8 M (при P_{O₂}=1 ат) скорость окисления увеличивается, далее — уменьшается. Это связано с изменением растворимости кислорода. Повышение парциального давления кислорода над раствором существенно ускоряет процесс.

Сопоставление характера окисления халькогенидов металла на примере соединений меди показывает существование общих закономерностей. Во всех случаях промежуточными являются либо обогащенные по халькогену твердые продукты, либо элементарные халькогены. Кинетические кривые имеют ступенчатый характер и отражают стадийное протекание процесса. Это особенно хорошо прослеживается на примере окисления кислородом воздуха в сернокислой среде [11]. Примечательно, что скорость окисления увеличивается по ряду Cu₂S<Cu₂Se<Cu₂Te<Cu, что отражает соответствующее увеличение роли ковалентно-металлических связей.

Учитывая, что окисление селенидов меди в кислой среде с использованием кислорода воздуха эффективно может быть реализовано только при заметном избыточном давлении и температуре выше 150° С, целесообразным представляется изучение процесса обезмеживания селенистых медных цементатов, основанного на протекании реакций диспропорционирования селена.

Следует, однако, отметить, что цементаты, образующиеся при выделении селена из маточных растворов осмиевого производства, имеют гидрохимическое происхождение. Известно, что для поведения в металлургических процессах халькогенидов металлов принципиальное значение их генезис. Для соединений, образованных в гидрохимических условиях, характерна более высокая реакционная способность, чем для веществ, полученных с использованием высоких температур. Это, очевидно, связано с несовершенством кристаллической структуры и множеством разнотипных дефектов. Скорости гидрометаллургического окисления селенида меди существенно отличаются для образцов, синтезированных термическим и гидрохимическим методами [5].

Термодинамические предпосылки для выбора метода

Термодинамическая оценка взаимодействий халькогенидов меди с халькогенсодержащими окислителями в сернокислой среде свидетельствует об их высокой вероятности, судя по высоким отрицательным значениям изменения энергии Гиббса (табл.2).

Таблица 2

Термодинамика реакций обезмеживания халькогенидов меди (составлена автором)

№ п.п.	Реакция	ΔG ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль
1	Cu ₂ Se + H ₂ SeO ₃ + 2H ₂ SO ₄ = 2CuSO ₄ + 2Se + 3H ₂ O	-176,5
2	Cu ₂ Se + H ₂ TeO ₃ + 2H ₂ SO ₄ = 2CuSO ₄ + Se + Te + 3H ₂ O	-63,2
3	Cu ₂ Te + H ₂ TeO ₃ + 2H ₂ SO ₄ = 2CuSO ₄ + 2Te + 3H ₂ O	-88,9
4	Cu ₂ Te + H ₂ SeO ₃ + 2H ₂ SO ₄ = 2CuSO ₄ + Se + Te + 3H ₂ O	-202,16

Реакция диспропорционирования селенида меди с селенистой кислотой, сопровождаемая образованием элементарного селена и раствора сульфата меди, может быть

использована для обезмеживания селенистых цементатов, образующихся при предварительной очистке ренийсодержащих растворов, поступающих на сорбцию рения.

Методика работы

Эксперименты по обезмеживанию медных цементатов осуществлялись на синтезированных препаратах, полученных при цементации селена медным порошком из чистого раствора селенистой кислоты при температуре 25° С. Предварительный рентгено-дифракционный анализ цементатов показал, что они представляют собой смесь селенидов меди Cu_3Se_2 , $CuSe$ и Cu_2Se (рис 1). Содержание селена в цементатах составляло 42,4-49,6%.

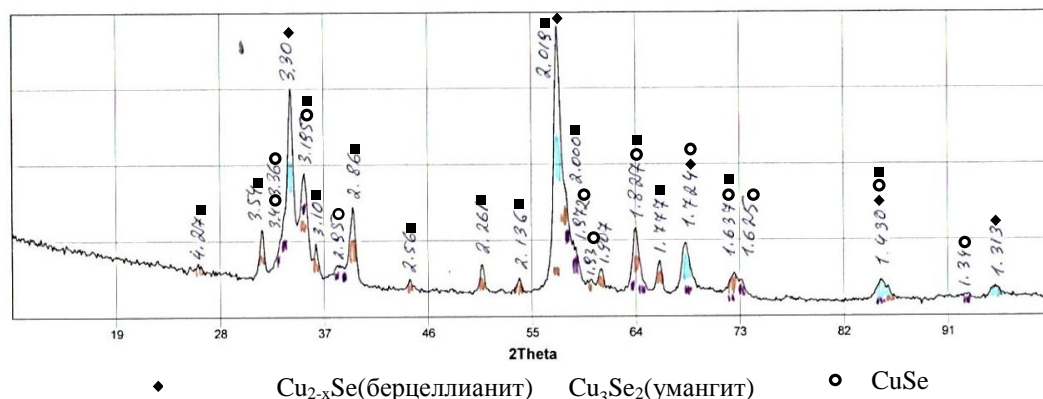


Рисунок 1. Дифрактограмма цементата (составлен автором)

Навеска цементата во всех опытах составляла 15 г, отношение жидкого к твердому Ж:Т=5:1.

Исследовалось влияние расхода селенистой кислоты, температуры (20-80 °С), продолжительности (до 1 час), скорости перемешивания (200-500 об/мин) и концентрации серной кислоты (50-200 г/л) на степень извлечения меди в раствор. Количество вводимого окислителя рассчитывалось согласно реакции 1 таблицы 2.

Опыты осуществлялись в стеклянных стаканах с механическим перемешиванием, которые термостатировались в ультратермостате UTU-282 с точностью поддержания температуры $\pm 0,5$ °С.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что повышение температуры обезмеживания способствует увеличению скорости процесса: Степень превращения $\alpha=0,6$ с 20° С до 80° С достигается соответственно за 24 и 7 мин. Извлечение меди в сернокислый раствор (150 г/л H_2SO_4) при 2-кратном расходе селенистой кислоты и скорости перемешивания 500 об/мин составило 96,2% (рис.2).

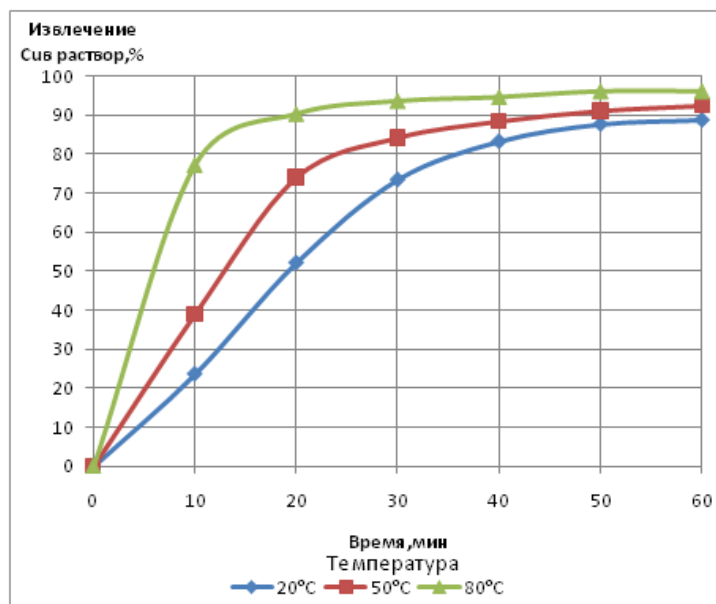


Рисунок 2. Влияние температуры на извлечение меди в раствор. Масса навески цемента 15г, ж:т = 5:1, скорость мешалки – 500 об/мин, расход H_2SeO_3 2х - кратный(по реакции 1, табл. 3.5), концентрация H_2SO_4 – 150г/л, температура 20,50 и 80°C (составлен автором)

Выход сelenового остатка относительно веса исходного цемента 81,3 % при содержании селена в форме селенит-иона в сульфатном растворе 91,7 г/л. Остаток представляет собой высокодисперсный порошок черного цвета, содержащий 99,65% селена.

Рассчитанное значение энергии активации показало, что процесс протекает в диффузионной области ($E^* = 17,42$ кДж/моль К).

Заметное влияние оказывает интенсивность перемешивания пульпы: увеличение скорости вращения импеллера с 200 до 500 об/мин приводит к увеличению извлечения меди в раствор за 30 мин с 68,1% до 95,1 %. Кривая, иллюстрирующая извлечение меди в раствор при низкой скорости перемешивания, имеет более плавный характер, однако при продолжительности опыта 60 мин степень перехода меди жидкую фазу имеет близкие значения для выбранных режимов перемешивания (200 и 500 об/мин) – 96,2% и 92,8% (рис. 3).

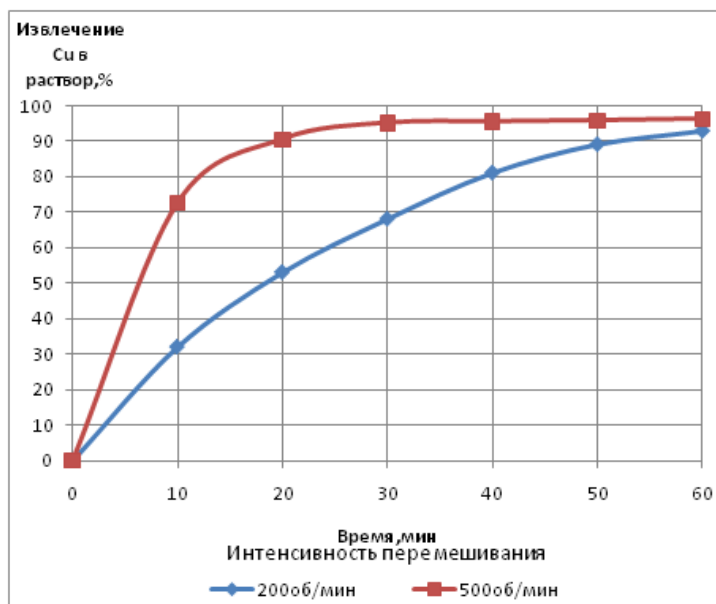


Рисунок 3. Зависимость извлечения меди в раствор от интенсивности перемешивания. Масса навески цементата 15г, ж:т = 5:1, скорость мешалки – 200 и 500 об/мин, расход H_2SeO_3 2х-кратный(по реакции 1, табл. 3.5), концентрация H_2SO_4 – 150г/л, температура 80°C (составлен автором)

Влияние изменения кислотности исходного раствора заметно лишь при относительно низких концентрациях серной кислоты (50 и 100 г/л). В интервале кислотности 150-200 г/л H_2SO_4 степень вскрытия селенистого цементата колеблется в пределах 95,6-96,2 % при продолжительности выщелачивания около 30 мин (рисунок 4).

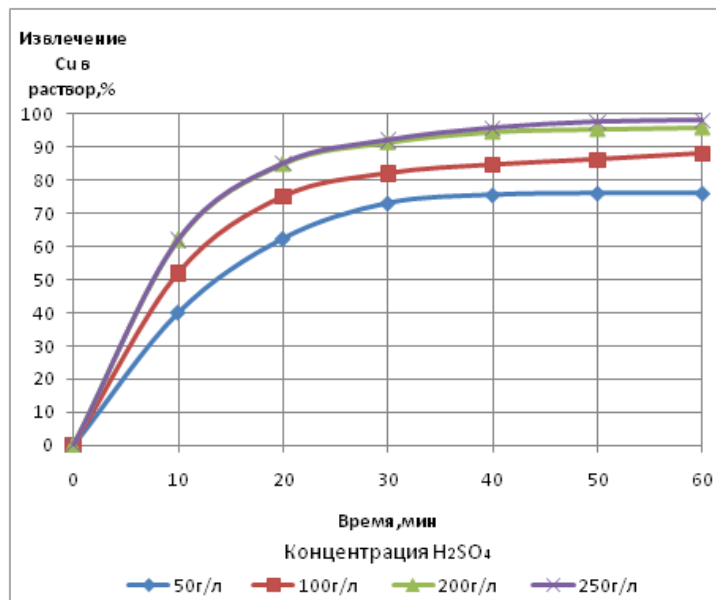


Рисунок 4. Влияние концентрации серной кислоты на извлечение меди в раствор. Масса навески цементата 15г, ж:т = 5:1, скорость мешалки – 500 об/мин, расход H_2SeO_3 2х-кратный(по реакции 1, табл. 3.5), концентрация H_2SO_4 – 50, 100, 200 и 250г/л, температура 80°C (составлен автором)

Более заметно влияние расхода окислителя на показатели разложения исходного селенида меди: при теоретически необходимом и 1,5-кратном избытке извлечение меди в раствор не превышает 76,3%. (рис. 5).

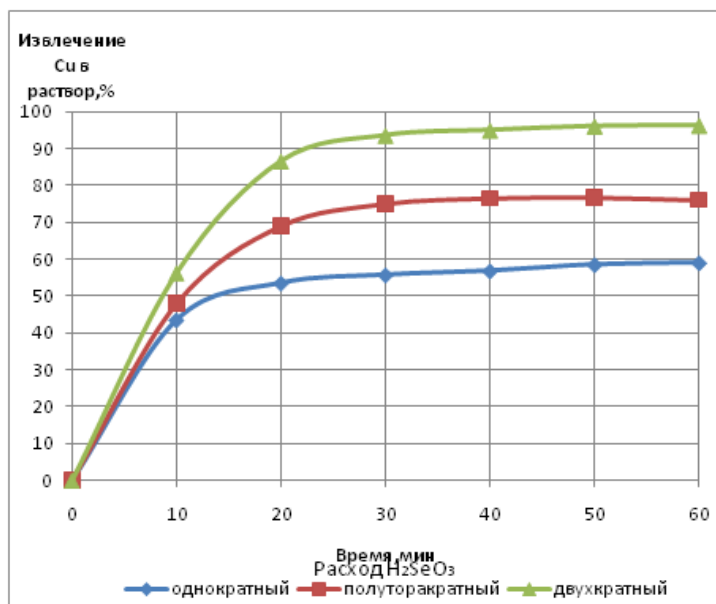


Рисунок 5. Влияние расхода селенистой кислоты на извлечение меди в раствор. Масса навески цементата 15г, ж:t = 5:1, скорость мешалки – 500 об/мин, расход H₂SeO₃ - 1, 1,5 и 2х -кратный(по реакции 1, табл. 3.5), концентрация H₂SO₄ – 150г/л, температура - 80°C (составлен автором)

Суммарное влияние температуры и расхода селенистой кислоты на показатели вскрытия селенистого цементата иллюстрирует рисунок 6 (обработка данных была проведена с использованием программного пакета Statistica Statsoft Inc).

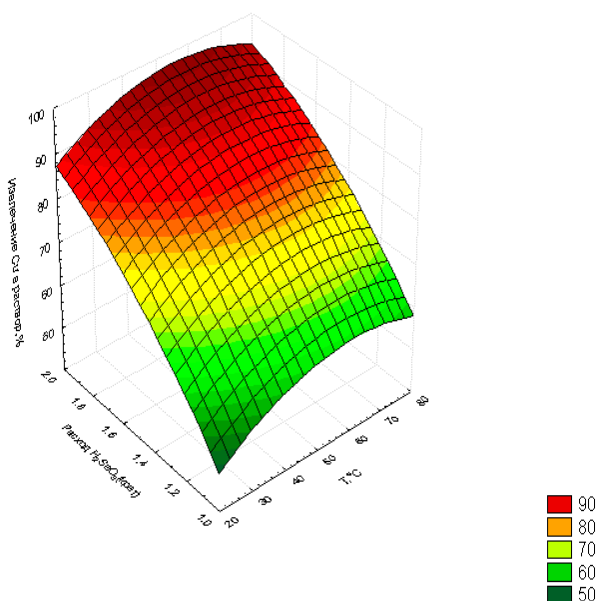


Рисунок 6. Суммарное влияние температуры и расхода селенистой кислоты на извлечение меди в раствор (составлен автором)

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

$$Y = -42,4333 + 0,9875X_1 + 93,975X_2 - 0,0078X_1^2 + 0,0583X_1X_2 - 18,15X_2^2 \quad (7),$$

где Y-извлечение меди в раствор, X₁-температура процесса, X₂- расход селенистой кислоты.

На основании выполненных экспериментов определены оптимальные параметры процесса обезмеживания селенистых цементатов: концентрация серной кислоты 150 г/л, 1-1,25-кратный расход окислителя, продолжительность 30 мин, скорость перемешивания не менее 500 об/мин, температура 80 °С.

Выводы

1. На основании литературных сведений показана возможность разложения халькогенидов металлов в присутствии нетрадиционных для медного производства окислителей (азотная кислота, хлорида железа (III) и нитрозилсерной кислоты), а также в автоклавных условиях при температурах более 150 °С и давлении кислорода 40 ат.
2. Термодинамическая оценка диспропорционирования халькогенов при взаимодействии халькогенидов меди с халькогенсодержащими кислотами в сернокислой среде свидетельствует о возможности образования в гидрохимических условиях элементарных халькогенов и сульфата меди.
3. На основании результатов модельных экспериментов с использованием синтезированного гидрохимическим методом селенида меди было установлено влияние основных технологических факторов обезмеживания (температуры, расхода окислителя, продолжительности, интенсивности перемешивания, кислотности среды) на полноту его вскрытия.
4. Оптимальные условия обезмеживания селенистых цементатов, обеспечивающие практически полный переход меди в сульфатный раствор, полученные на основании анализа экспериментальных данных составляют: концентрация серной кислоты 150 г/л, 1-1,25- кратный расход селенистой кислоты, продолжительность 30 мин, скорость перемешивания не менее 500 об./мин, температура 80° С.

ЛИТЕРАТУРА

1. USGS geological survey Эл. Ресурс. Режим доступа: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/selenium/mcs-2014-selen.pdf>
2. Мастюгин С.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Монография. / С.А. Мастюгин, Н.А. Волкова, С.С. Набойченко, М.А.Ласточкина; под общ. ред. С.С. Набойченко.-Екатеринбург: УрФУ, 2013. - 258 с.
3. Наумов А.В. Мировые рынки селена и теллура: их состояние, кризис и его последствия. / Наумов А.В., Наумова М.А. // Цветные металлы. - 2010. - №11. - С 6-10.
4. Азербайева Р.Г, Цефт А.Л. // Metallurgical and chemical industry of Kazakhstan. - 1962. - №6(22). - С. 92.
5. Букетов Е.А. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов./ Е.А. Букетов, М.З. Угорец. - Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. - 330 с.
6. Ерденбаева М.И. / М.И. Ерденбаева, З.М. Усенова // Журнал аналитической химии. - 1964. - №8. - С. 985.
7. Сагиндыкова З.Б., Исследование скорости окисления селенида и теллурида меди кислородом воздуха в серно-кислой среде. З.Б. Сагиндыкова, М.З. Угорец, К.М. Ахметов // Деп. ВИНТИ,- № 3094-75.
8. Патент JP 1617. Коидзуми И., Танигиси И. 18.031961. РЖмет., 1962, 7Г194.
9. Бабаян Г.Г., Чтян Г.С., Паносян Г.С. и др. // Ученые записки Ереванского университета, естественные науки. - 1972.- №2 (120). - С. 66.
10. Ртвеладзе В.В., / В.В. Ртвеладзе, С.М. Бондин, А.Н. Крестовников // Известия вузов. Цветная металлургия. - 1970, №3, с 18.
11. Сагиндыкова З.Б. О скорости окисления меди кислородом воздуха в сернокислой среде / З.Б. Сагиндыкова, М.З. Угорец, Х.И. Байкенов //Цветные металлы. - 1972. - №8, С. 7.
12. Петров Г.В. Особенности поведения редких микрокомпонентов при переработке сульфидных медных руд и пути повышения их производства / Г.В. Петров, А.Я. Бодуэн, А.Ю. Спыну [и др.] // Сборник докладов четвертого международного конгресса «Цветные металлы-2012» – Красноярск, 2012. – С.158-160.
13. 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» – Красноярск, 2012. – С.166-169.
14. Петров Г.В. Переработка медных шламов: современное состояние и перспективы./ Г.В. Петров, А.А. Чернышев, А.М. Беленький// Металлург.-2009.-№ 5.
15. Petrov G.V. Extraction of precious metals by concentration from technogenic sulfide copper-nickel raw material Петров Георгий Валентинович, Ковалев Виктор Николаевич Petrov G.V., Diakite M. L.L, Kovalev V.N. METALLURGIST. 2012. № 3-4

16. 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.
17. Петров Г.В. Изучение особенностей электрохимического поведения селена в биселенитных электролитах. / Г.В. Петров, А.А. Чернышев, В.Н. Ковалев// Записки Горного института.- 2011. № 1.

Рецензент: Бажин Владимир Юрьевич, д.т.н., зав.кафедры АТПП, декан факультета переработки минерального сырья ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет "Горный"».

Mardar Irina Igorevna

National university of mineral resources “Mining”
Russia, Saint Petersburg
E-mail: ilinaira89@mail.ru

Petrov Georgiy Valentinovich

National university of mineral resources “Mining”
Russia, Saint Petersburg
E-mail: petroffg@yandex.ru

The research of selenium copper precipitate decoppering in acidic environment

Abstract. The main volumes of selenium in the metallurgical industry is obtained by complex processing of polymetallic sulfide raw materials. The need to increase the production of selenium, eliminating the loss and reduction of technogenic irrevocable scattering in the framework of existing technologies for complex processing of raw copper determines the urgency of developing science-based technologies of selective selenium extraction corresponding to the modern requirements of environmental safety and technical and economic efficiency. The article provides a brief overview of the methods of oxidation of the copper-selenium precipitate, which are intermediate processing technology selenium. In order to establish the feasibility of the expansion of the copper-selenium precipitate was conducted thermodynamic evaluation of the interaction of chalcogens with chalcogenic acids. The influence of the basic technological parameters (temperature, oxidant flow, duration, intensity of mixing, pH) on decoppering in sulfuric acid using the selenious acid as oxidant has been experimentally established. The kinetic characteristics of the process were determined. It was found that sulfuric acid decoppering of copper-selenium precipitates using selenous acid at the optimal parameters of the process is accompanied by a complete disproportionation to elemental selenium, which provides technical selenium and almost complete removal of the copper to sulfate solution. The analysis of obtained data showed the optimal parameters of the process that provide almost complete transfer of copper to sulphate solution.

Keywords: decoppering; selenious acid; copper and selenium precipitate; oxidation chalcogenides; sulfate leaching; disproportionation selenium precipitate decomposition.

REFERENCES

1. USGS geological survey El. Resurs. Rezhim dostupa: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/selenium/mcs-2014-selen.pdf>
2. Mastuyugin S.A. Shlamy elektroliticheskogo rafinirovaniya medi i nikelya. Monografiya. / S.A. Mastuyugin, N.A. Volkova, S.S. Naboychenko, M.A. Lastochkina; pod obshch. red. S.S. Naboychenko.-Ekaterinburg: UrFU, 2013. -258 s.
3. Naumov A.V. Mirovye rynki selena i tellura: ikh sostoyanie, krizis i ego posledstviya. / Naumov A.V., Naumova M.A. // Tsvetnye metally. - 2010. - №11. - S 6-10.
4. Azerbaeva R.G, Tseft A.L. // Metallurgicheskaya i khimicheskaya promyshlennost' Kazakhstana. – 1962. - №6(22). - S. 92.
5. Buketov E.A. Gidrokhimicheskoe okislenie khal'kogenov i khal'kogenidov./ E.A. Buketov, M.Z. Ugorets. - Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1975. - 330 s.
6. Erdenbaeva M.I. / M.I. Erdenbaeva, Z.M. Usenova // Zhurnal analiticheskoy khimii. - 1964. - №8. - S. 985.
7. Sagindykova Z.B., Issledovanie skorosti okisleniya selenida i tellurida medi kislorodom vozdukha v serno-kisloy srede. Z.B. Sagindykova, M.Z. Ugorets, K.M. Akhmetov // Dep. VINITI,- № 3094-75.
8. Patent JP 1617. Koidzumi I, Tanigisi I. 18.031961. RZhmet., 1962, 7G194.
9. Babayan G.G., Chtyan G.S., Panosyan G.S. i dr. // Uchenye zapiski Erevanskogo universiteta, estestvennye nauki. – 1972. - №2 (120). - S. 66.
10. Rtveladze V.V., / V.V. Rtveladze, S.M. Bondin, A.N. Krestovnikov // Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. - 1970, №3, s 18.
11. Sagindykova Z.B. O skorosti okisleniya medi kislorodom vozdukha v sernokisloy srede / Z.B. Sagindykova, M.Z. Ugorets, Kh.I. Baykenov //Tsvetnye metally. - 1972. - №8, S. 7.
12. Petrov G.V. Osobennosti povedeniya redkikh mikrokomponentov pri pererabotke sul'fidnykh mednykh rud i puti povysheniya ikh proizvodstva / G.V. Petrov, A.Ya. Boduen, A.Yu. Spynu [i dr.] // Sbornik dokladov chetvertogo mezhdunarodnogo kongressa «Tsvetnye metally-2012» – Krasnoyarsk, 2012. – S.158-160.
13. Petrov G.V. Sorbtsionnoe vydelenie reniya iz sul'fatnykh khromsoderzhashchikh rastvorov / G.V. Petrov, Yu.V. Andreev, A.Yu. Spynu // Sbornik dokladov chetvertogo mezhdunarodnogo kongressa «Tsvetnye metally-2012» – Krasnoyarsk, 2012. – S.166-169.
14. Petrov G.V. Pererabotka mednykh shlamov: sovremennoe sostoyanie i perspektivy./ G.V. Petrov, A.A. Chernyshev, A.M. Belen'kiy// Metallurg.- 2009.-№ 5.
15. Petrov G.V. Extraction of precious metals by concentration from technogenic sulfide copper-nickel raw material Petrov Georgiy Valentinovich, Kovalev Viktor Nikolaevich Petrov G.V., Diakite M. L.L, Kovalev V. N. METALLURGIST. 2012. № 3-4
16. Petrov G.V. Sovershenstvovanie tekhnologii poputnogo polucheniya selena pri pererabotke anodnykh shlamov elektroliza medi./ G.V. Petrov, A.A. Chernyshev, Yu.V. Andreev. // Zapiski Gornogo instituta, 2011. № 1.
17. Petrov G.V. Izuchenie osobennostey elektrokhimicheskogo povedeniya selena v biselenitnykh elektrolitakh. / G.V. Petrov, A.A. Chernyshev, V.N. Kovalev// Zapiski Gornogo instituta.- 2011. № 1.