

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА ОТ ПРИМЕСЕЙ СВИНЦА

А.А. Мирзоева, И.Б. Бахтиярлы

Амина Агамирза кызы Мирзоева, Ихтияр Бахрам оглы Бахтиярлы*

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАНА, пр. Г. Джавида, 113, г. Баку, Азербайджанская Республика, AZ1143

E-mail: mirzoyeva36@mail.ru, chem@science.az*

Разработаны электрохимические способы отделения селена от примесей свинца в техническом селене, полученном при рафинировании анодных шламов Щелковского комбината при использовании азотнокислых и сернокислых электролитов. В оптимальных условиях проведения электролиза при использовании азотнокислых электролитов почти весь свинец осаждается на аноде и отделяется от селена. После отделения основной массы свинца осуществлялось электроосаждение селена на катоде. Содержание свинца в катодном селене составило $1 \cdot 10^{-4}\%$. При оптимальных условиях осаждения селена из солянокислотных электролитов в составе катодных осадков селена свинец не обнаруживается.

Примеси различных элементов (Te, Pb, Bi, Ag, Si др.), присутствующие в техническом селене, сильно понижают его электрофизические свойства. Для получения селена высокой степени чистоты широкое распространение приобретают научные исследования в области разработки электролитической очистки технического селена. Установлена возможность использования электрохимических способов отделения селена от примесей свинца в техническом селене, полученном при рафинировании шламов Щелковского комбината, содержащих примеси Pb, Mn, Mg, Si, Al, Sn, Cu. Разработанные способы основаны на электролитическом осаждении селена из азотнокислых и солянокислых растворов электролита. Получен электролитический селен высокой степени чистоты (99,999% Se) с содержанием 0,0001% свинца при использовании азотнокислого электролита. В катодных осадках селена при использовании солянокислого электролита наблюдается отсутствие свинца. Содержание селена в катодных осадках составляет 99,997%.

Ключевые слова: селен, свинец, электролитическое осаждение, азотнокислый электролит, солянокислый электролит, плотность тока, температура, продолжительность

ELECTROLYTIC SEPARATION OF SELENIUM FROM LEAD ADMIXTURES**A.A. Mirzoyeva, I.B. Bakhtiyarli**

Amina A. Mirzoyeva, Ikhtiyar B. Bakhtiyarli*

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev of ANAS, H. Javid ave., 113, Baku, AZ1143, Azerbaijan

E-mail: mirzoyeva36@mail.ru, chem@science.az*

In this article the electrochemical methods were developed for selenium separation from the lead admixtures in technical selenium which was obtained at the refining the anodic muds from Shchelkovo combine at the use of nitro-acidic and sulfur-acidic electrolytes. At the optimal conditions of carrying out the electrolysis under using nitrogen acidic electrolytes almost all lead is precipitated on the anode and, accordingly, it is separated from selenium. Later, after separation of the main mass of lead, the precipitation of selenium on the cathode was carried out. According to technology proposed the electrolytic selenium of high purity degree (99.999%) was obtained at application of nitric solutions of electrolyte. The content of lead in the complex cathode-selenium was $1 \cdot 10^{-4}\%$. Under the optimal conditions of selenium precipitation from the hydrochloric acidic electrolytes, selenium was not found in the cathode sediments of lead. The admixtures of different elements (Te, Pb, Bi, Ag, Si and others) existing in technical selenium make worse its electrophysical properties very strongly. In order to obtain selenium with a high degree of purity, it is necessary to carry out the wide scientific investigations in the field of electrolytic purification of technical selenium.

Key words: selenium, lead, electrolytic precipitation, nitro-acidic electrolyte, hydrochlor-acidic electrolyte, current density, temperature, duration

Для цитирования:

Мирзоева А.А., Бахтиярлы И.Б. Электролитическое отделение селена от примесей свинца. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 67–71.

For citation:

Mirzoyeva A.A., Bakhtiyarli I.B. Electrolytic separation of selenium from lead admixtures. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 67–71.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в условиях всемирной тенденции повышения энерго-эффективности и энергоснабжения быстрыми темпами развиваются масштабы производства, ассортимент продукции, состояние технологии и области применения селена. В связи с возрастающей востребованностью этого металла, используемого в различных отраслях промышленности (стеклянной, химической, металлургической и др.), совершенствование технологии переработки селенсодержащих продуктов является одной из важных проблем цветной металлургии. Прогнозируется, что потребность в селене еще более возрастает при расширении производства оптоэлектронных приборов [1].

Технический селен получают при рафинировании промпродуктов и отходов предприятий

цветной металлургии. Основным источником производства селена (около 90%) являются отходы, образующиеся на предприятиях по рафинированию меди (медьэлектролитные шламы), а также пыли свинцового производства, промпродукты свинцово-цинкового производства, серноокислотные шламы химического и целлюлознобумажного производства, характеризующиеся разнообразием и сложностью состава. В связи с внедрением схем получения меди, исключающих образование шламов электролиза, все большую актуальность приобретает поиск альтернативных медьэлектролитным шламам источников получения селена в формах и количествах, достаточных для их утилизации [2, 3].

Примеси различных элементов (Te, Pb, Bi, Ag, Si др.), присутствующие в техническом селене, сильно понижают его электрофизические свойства. Для получения селена высокой степени чистоты

широкое распространение приобретают научные исследования в области разработки электролитической очистки технического селена. В этом аспекте весьма перспективными явились наши предыдущие исследования, посвященные разработке электрохимического способа очистки технического селена от примесей теллура [4].

Настоящие исследования также посвящены этой актуальной проблеме, а именно: разработке электрохимического способа отделения селена от примесей свинца в техническом селене.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

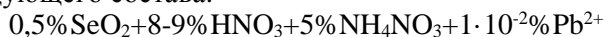
Исследуемый технический селен, полученный при рафинировании шламов Щелковского комбината, соответствующий требованиям ГОСТа 10298-79 «Селен технический», имел следующий химический состав, %: Mn = 0,03–0,1; Pb = 0,01; Mg = 0,0005–0,001; Si = 0,001–0,003; Al = 0,0005–0,001; Sn = 0,001–0,003; Cu = 0,0001–0,0005.

Несмотря на резкое отличие окислительно-восстановительных потенциалов системы $\text{Se/Se}^{4+} = +0,74\text{В}$ и $\text{Pb/Pb}^{2+} = -0,13\text{В}$ [5], во всех селеновых осадках обнаруживается свинец, если его концентрация в электролите превышает $5 \cdot 10^{-4}\%$.

В качестве электролитов применяли азотнокислые и солянокислые растворы диоксида селена ($C_{\text{SeO}_2} = 0,5\text{--}1,0$ моль/л), содержащие от 0,1 до $1 \cdot 10^{-3}\%$ свинца.

Осаждение селена из азотнокислых электролитов

Для выяснения возможности отделения свинца от селеносодержащих азотнокислых растворов электролиз проводили из электролита следующего состава:



Свинец в азотнокислом электролите находится в форме $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Анодом служила платиновая сетка с поверхностью 53 см^2 , катодом – платиновая пластинка с поверхностью 5 см^2 .

При электролизе азотнокислых растворов в определенных условиях свинец количественно осаждается на аноде в виде PbO_2 [6].

Содержание свинца в анодных осадках и в электролите определяли полярографическим методом [7]. В качестве полярографического фона применяли однонормальный раствор натриевой щелочи. О достоверности результатов анализа судили по сходимости суммы содержания свинца в анодных осадках (PbO_2) и концентрации свинца в электролите с исходной концентрацией свинца.

Установлено, что при анодном процессе основная часть свинца в виде PbO_2 осаждается на аноде и отделяется от селена. Данные приведены в табл. 1.

На процесс анодного выделения свинца заметное влияние оказывают температура и продолжительность электролиза (табл. 2.) С момента начала электролиза в результате осаждения свинца в виде PbO_2 на аноде концентрация его в электролите убывает.

Увеличение температуры электролита заметно ускоряет осаждение оксида свинца на аноде (табл. 2).

После отделения основной массы свинца электроосаждение селена проводили с электродами из титана (катод) и графита (анод) при температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$, плотности тока 20 мА/см^2 в течение 2 ч. На катоде осаждается кристаллический селен, в котором обнаруживается менее $1 \cdot 10^{-4}\%$ свинца.

Полученные при использовании модельных растворов результаты исследований были применены по отношению к исследуемому техническому селену. Катодное осаждение селена проводилось при оптимальных условиях: $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $i_a = 20 \text{ мА/см}^2$, $\tau = 2 \text{ ч}$.

С использованием спектрального анализа установлено, что содержание свинца в катодном селене составило $0,0001\%$ (табл. 3).

Таблица 1

Степень извлечения свинца из раствора. Состав электролита: 0,5% SeO_2 + 8–9% HNO_3 + 5% NH_4NO_3 + $1 \cdot 10^{-2}\%$ Pb^{2+} ($t=70 \text{ }^\circ\text{C}$; $i_a=20 \text{ мА/см}^2$, $\tau=2 \text{ ч}$)*

Table 1. Extraction degree of lead from solution. Composition of electrolyte: 0.5% SeO_2 + 8–9% HNO_3 + 5% NH_4NO_3 + $1 \cdot 10^{-2}\%$ Pb^{2+} ($t=70 \text{ }^\circ\text{C}$; $i_a=20 \text{ мА/см}^2$, $\tau=2 \text{ h}$)*

Концентрация свинца в исходном электролите, СРb, %	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Степень извлечения свинца из раствора, %	80	79	91	80

* Примечание: СРb-концентрация свинца в исходном электролите; t-температура; i_a -плотность тока; τ – продолжительность электролиза

* Note: СРb-concentration of lead in the initial electrolyte; t-temperature; i_a -current density; τ -electrolysis time

Таблица 2

Степень извлечения свинца из раствора в зависимости от температуры и продолжительности электролиза ($i_a=20 \text{ мА/см}^2$)

Table 2. Extraction degree of lead from solution depending on temperature and electrolysis time ($i_a=20 \text{ мА/см}^2$)

0,5% SeO_2 ÷ 8-9% HNO_3 + 5% NH_4NO_3 + $1 \cdot 10^{-2}\%$ Pb^{2+}	Температура $^\circ\text{C}$, ($\tau = 2 \text{ ч}$)			Продолжительность, ч ($t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$)		
	20	70	90	2	4	6
Степень извлечения свинца из раствора, %	51	79	91	79	82	85

Таблица 3

Результаты спектрального анализа катодного селена после отделения основной массы свинца ($i_a=20$ мА/см², $t=70$ °С)

Table 3. Results of the spectral analysis of cathodic selenium after separation of the main bulk of lead ($i_a=20$ мА/см², $t=70$ °С)

Образец селена	Примеси, %						
	Mn	Pb	Mg	Si	Al	Sn	Cu
Исходный селен	0,03–0,1	0,01	0,0005–0,001	0,001–0,003	0,0005–0,001	0,001–0,003	0,001–0,0005
Катодный селен	–	0,0001	–	0,0005–0,001	–	–	–

Осаждение селена из солянокислых электролитов

Электролит имеет следующий состав:



Свинец в солянокислом электролите присутствует в форме PbCl_2 .

Нами установлено, что содержание оксида свинца в осадках селена понижается с повышением температуры и плотности тока (табл. 4).

С уменьшением концентрации HCl в электролите содержание свинца в катодных осадках селена увеличивается (табл. 5).

Электролиз проводили при температуре 70 °С, плотности тока 20 мА/см² в течение 2 ч, катод-пластинка из титана, анод-графит. В этих условиях изменение концентрации свинца в электролите после электролиза определяли дитизиновым методом [8]. После электролиза основную массу селена отделяли осаждением сернистым газом. В электролитических осадках селена при концентрации свинца в электролите ниже $5 \cdot 10^{-5}$ последний не обнаруживается. Он обнаруживается лишь при содержании его в электролите в концентрациях выше $5 \cdot 10^{-4}\%$. Таким образом установлено, что в электролитических осадках селена содержание свинца значительно уменьшается, если электролиз проводить из солянокислых

Таблица 4

Влияние плотности тока и температуры на содержание свинца в катодных осадках селена ($C_{\text{SeO}_2} = 0,5$ М; $C_{\text{Pb}} = 1 \cdot 10^{-2}\%$)

Table 4. The influence of current density and temperature on the lead content in cathodic depositions of selenium ($C_{\text{SeO}_2} = 0,5$ М; $C_{\text{Pb}} = 1 \cdot 10^{-2}\%$)

№	Температура, °С	Плотность тока, мА/см ²	Концентрация свинца в катодных осадках селена, %
1	20	20	$6,2 \cdot 10^{-3}$
2	70	20	$3 \cdot 10^{-3}$
3	90	20	$1 \cdot 10^{-3}$
4	70	40	$2 \cdot 10^{-3}$
5	70	60	$1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 5

Зависимость содержания свинца в катодных осадках селена от концентрации соляной кислоты ($C_{\text{SeO}_2} = 0,5$ М; $C_{\text{Pb}} = 1 \cdot 10^{-2}\%$; $i_a=20$ мА/см², $t=70$ °С, $\tau=2$ ч)

Table 5. Dependence of the lead content in electrolytic (cathodic) depositions of selenium on the concentration of hydrochloric acid ($C_{\text{SeO}_2} = 0,5$ М; $C_{\text{Pb}} = 1 \cdot 10^{-2}\%$; $i_a=20$ мА/см², $t=70$ °С, $\tau=2$ h)

C_{HCl} , М	3	0,1	0,01
Концентрация свинца в катодных осадках селена, %	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 6

Результаты спектрального анализа катодного селена после отделения основной массы свинца ($i_a=20$ мА/см², $t=70$ °С, $\tau=2$ ч)

Table 6. Results of the spectral analysis of cathodic selenium after depositions of the main bulk of lead ($i_a=20$ мА/см², $t=70$ °С, $\tau=2$ h)

Образцы селена	Примеси, %								
	Mn	Pb	Mg	Si	Al	Sn	Ni	Cu	Ca
Исходный селен	0,03–0,1	0,01	0,0005–0,001	0,001–0,003	0,0005–0,001	0,001–0,003	–	0,001–0,0005	–
Катодный селен	–	–	0,001	0,001	–	–	–	0,001	–

электролитов. При проведении экспериментов непосредственно с использованием исследуемого технического селена в катодных осадках селена свинец отсутствует, если электролиз проводить из солянокислых электролитов в оптимальных условиях ($i_a = 20$ мА/см², $t = 70$ °С, $\tau = 2$ ч). Результаты спектрального анализа катодного селена после отделения основной массы свинца показаны в табл. 6.

ВЫВОДЫ

Установлена возможность использования электрохимических способов отделения селена от примесей свинца в техническом селене, полученном при рафинировании шламов Щелковского комбината, содержащих примеси Pb, Mn, Mg, Si, Al, Sn, Cu. Разработанные способы основаны на электролитиче-

ском осаждении селена из азотнокислых и солянокислых растворов электролита. Получен электролитический селен высокой степени чистоты (99,999% Se) с содержанием 0,0001% свинца при использовании азотнокислого электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Наумов А.В.** Большая инновационная экономика и малые металлы. *Национальная металлургия*. 2008. № 2. С. 43-53.
2. **Иванов А.С., Матвеев И.Е.** Мировая энергетика на рубеже второго десятилетия XXI века. *БИКИ*. 2011. № 89. С. 14-15.
3. **Арешина Н.С., Касиков А.Г., Мальц И.Э., Зенкевич Т.Р.** Извлечение селена из продуктов газоочистки ОАО «Кольская ГМК». *Цветные металлы*. 2011. № 11. С. 62-65.
4. **Мирзоева А.А., Агаева С.С.** Электрохимическое отделение селена от примесей теллура в шламах химического комбината. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 54-57.
5. **Латимер В.М.** Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Издательство иностранной литературы. 1954. 400 с.
6. **Schleier L.** Electroanalytische. Schenllmethoden. Stuttgart. 1947.
7. **Иоффе П.В., Ван Вень-Синь, Ридвен Р.М.** Экстракция сложных кислот кислородсодержащим растворителем. Экстракция полония, висмута и свинца кетонами, простых и сложных эфиров. *Радиохимия*. 1966. № 8. С. 14.
8. **Бабко А.Н., Пилипенко А.Т.** Колориметрический анализ. М.: Гос. Научно-техническое издательство химической литературы. 1958. 409 с.

В катодных осадках селена при использовании солянокислого электролита наблюдается отсутствие свинца. Содержание селена в катодных осадках составляет 99,997%.

REFERENCES

1. **Naumov A.V.** Large innovational economics and small metals. *Natsionalnaya metallurgiya*. 2008. N 2. P. 43-53 (in Russian).
2. **Ivanov A.S., Matveyev I.E.** World energetics at the boundary of the second ten-year of XXI century. *BIKI*. 2011. N 89. P. 14-15 (in Russian).
3. **Areshina N.S. Kasikov A.G., Maltz I.E., Zenkevich T.R.** Extraction of selenium from the products of gas-refining. ОАО "Kolskaya GMK". *Tsvetnye metally*. 2011. N 11. P. 62-65 (in Russian).
4. **Mirzoyeva A.A., Agayeva S.S.** Electrochemical separation of selenium from admixtures of tellur in chemical plant muds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 9. P. 54-57 (in Russian).
5. **Latimer V.M.** Oxidative states of elements and their potentials in water solutions. M.: Inostr. Lit. 1954. 400 p. (in Russian).
6. **Schleier L.** Electroanalytische. Schenllmethoden. Stuttgart. 1947.
7. **Ioffe P.V., Van Ven-Sin, Ridven R.M.** Extraction of complex acids by oxygen-containing solvents. Extraction of polonium, bismuth and lead by ketones, simple and compound ethers. *Radiokhimiya*. 1966. N 8. P. 14 (in Russian).
8. **Babko A.N., Pilipenko A.T.** Calorimetric analysis. M.: Gos. Nauchno-Tekh. Izd. Khim Lit.. 1958. 409 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.10.2016
Принята к опубликованию 09.02.2017*

*Received 21.10.2016
Accepted 09.02.2017*