

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ОТХОДОВ

RECYCLING OF MAN-MADE MINERAL FORMATIONS AND WASTE

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)
УДК 669.334:532.741:546.492:661.691.1
DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-3-44-53



КИНЕТИКА ЦЕМЕНТАЦИИ РТУТИ И СЕЛЕНА НА АЛЮМИНИИ

Королев А.А., Шунин В.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Воинков Р.С.

АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия

Аннотация. Постановка задачи. Актуальность работы определяется необходимостью совершенствования и оптимизации существующей комплексной многооперационной технологии переработки поликомпонентного медеэлектролитного шлама, в частности для селективного выделения, концентрирования и очистки селена при получении товарного продукта. Действующая технология предусматривает цементационное осаждение селена на алюминиевом порошке с последующей обработкой пиро- и гидрометаллургическими способами: сплавление со смесью нитрата и хлорида аммония; выщелачивание растворами сульфидов и сульфитов натрия и аммония; обработка Se-Hg-шламов алюминиевым порошком в щелочной среде для восстановления ртути и выделения в виде отдельной фазы; выщелачивание цементационного осадка раствором серной кислоты; электровыщелачивание цементационного осадка в растворе едкого натра; растворение сульфитным раствором в присутствии тиомочевины или тиосульфата натрия, едкого натра, сульфида натрия для связывания ртути; выщелачивание в бисульфите натрия. **Цель работы.** Исследование кинетики начальной стадии – цементации макро- и микрокомпонентов (селен/ртуть) раствора выщелачивания медеэлектролитного шлама на металлическом алюминии, во многом определяющей общую скорость комплексной технологии получения товарного селена. **Используемые методы.** Параметры цементационного осаждения селена в зависимости от температуры раствора, скорости вращения диска, исходной концентрации компонентов раствора, определены методом вращающегося алюминиевого диска, который обеспечивает наиболее корректные кинетические данные, благодаря равнодоступности поверхности в диффузионном отношении. О скорости цементационного осаждения селена и ртути судили по уменьшению концентрации металлов за определенный промежуток времени в жидкой фазе; константу скорости цементации/растворения определяли, исходя из механизма восстановления ионов цементируемого металла, протекающего на предельном токе, когда осаждение осуществляется на внешней поверхности катодных участков диска, которая остается постоянной на протяжении всего процесса. **Новизна.** В условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов цементационного осаждения селена и ртути в широких диапазонах величин влияющих параметров: температура и состав растворов, скорость вращения алюминиевого диска. Установлены режимы протекания и определены детали механизма изученных процессов. **Результат.** Кинетические параметры ($W \cdot 10^{-6}$, г-ат/дм 2 ·с; $K \cdot 10^{-6}$, с $^{-1}$; $D \cdot 10^{-11}$, м 2 /с) процесса цементации селена/ртути имеют тенденцию к возрастанию при увеличении следующих параметров системы: концентрация компонентов Se/Hg, $C_i = (10-100)/(0,003-0,2)$ г/дм 3 ; $W = (4,7-180)/(0,008-1,4)$; $K = (1,9-7,6)/(28,6-73,5)$; $D = (1,5-89)/(0,006-1,0)$; скорость перемешивания растворов Se/Hg, $\omega = 17-73$ рад/с: $W = (156-180)/(1,2-1,4)$; $K = (6,6-7,6)/(29-73)$; $D = (69-89)/(0,9-1,1)$; температура растворов Se/Hg, $T = 293-323^\circ\text{C}$: $W = (156-208)/(0,8-3,1)$; $K = (6,6-8,7)/(42-174)$; $D = (69-125)/(0,6-2,3)$. **Практическая значимость.** Получены исходные данные для оптимизации режима цементации: при достижении условий стационарного процесса уравновешиваются скорости восстановления селена, образования селенида ртути, формирования элементной ртути и алюминиевой соли селеновой/селенистой кислоты. Информация по кинетике цементационного осаждения на алюминии позволяет разработать технологические рекомендации по извлечению селена из технологических растворов.

Ключевые слова: ртуть, селен, алюминий, цементация, кинетика, шлам, раствор, выщелачивание, осадок, диск, концентрация, скорость.

© Королев А.А., Шунин В.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Воинков Р.С., 2021

Для цитирования

Кинетика цементации ртути и селена на алюминии / Королев А.А., Шунин В.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Воинков Р.С. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2021. Т.19. №3. С. 44–53. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-44-53>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

KINETICS OF MERCURY AND SELENIUM PRECIPITATION ON ALUMINUM

Korolev A.A., Shunin V.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S.

JSC URALELEKTROMED, Verkhnyaya Pyshma, Russia

Abstract. Problem Statement. The relevance of the research is determined by the need to improve and optimize the existing complex multi-operational technology for processing multicomponent copper anode sludge, in particular, for selective precipitation, concentration and purification of selenium when making a commercial product. The current technology provides for the selenium precipitation on aluminum powder with subsequent treatment by pyro- and hydrometallurgical methods: fusion with a mixture of nitrate and ammonium chloride; leaching with solutions of sodium and ammonium sulfides and sulfites; treatment of Se-Hg slurries with aluminum powder in an alkaline medium to reduce mercury and make it precipitate as a separate phase; leaching of the precipitation with a solution of sulfuric acid; electro-leaching of the precipitation in a solution of sodium hydroxide; dissolution with a sulfite solution in the presence of thiourea or sodium thiosulfate; sodium hydroxide, sodium sulfide to bind mercury; leaching in sodium bisulfite. **Objective.** The research is aimed at studying kinetics of the initial stage – precipitation of macro- and microcomponents (selenium/mercury) of the leaching solution of copper anode sludge on metallic aluminum, which largely determines the overall speed of the complex technology for producing commercial selenium. **Methods Applied.** The parameters of the selenium precipitation, depending on the solution temperature, the disk rotation speed, the initial concentration of the components of the solution, are determined by the method of a rotating aluminum disk, which provides the most correct kinetic data due to the equal accessibility of the surface in the diffusion ratio. The precipitation rate of selenium and mercury was judged by the decrease in the concentration of metals over a certain period of time in the liquid phase; the constant of the precipitation/dissolution rate was determined based on the mechanism of reduction of ions of the precipitated metal flowing at limiting current, when metals are deposited on the outer surface of the cathode sections of the disk, which remains constant throughout the entire process.

Originality. Under conditions of an equally accessible surface of a rotating disk, we studied the dependences of the specific velocities of selenium and mercury precipitation processes in a wide range of the influencing parameters: the temperature and composition of solutions, the rotation speed of the aluminum disk. The flow modes are established and the details of the mechanism of the studied processes are determined. **Findings.** Kinetic parameters ($W \cdot 10^{-6}$, g-at/dm²/s; $K \cdot 10^{-6}$, s⁻¹; $D \cdot 10^{-11}$, m²/s) of the selenium/mercury precipitation process tends to increase with an increase in the following system parameters: the concentration of components Se/Hg, $C_i = (10-100)/(0.003-0.2)$ g/dm³: $W = (4.7-180)/(0.008-1.4)$; $K = (1.9-7.6)/(28.6-73.5)$; $D = (1.5-89)/(0.006-1.0)$; mixing speed of solutions Se/Hg, $\omega = 17-73$ rad/s: $W = (156-180)/(1.2-1.4)$; $K = (6.6-7.6)/(29-73)$; $D = (69-89)/(0.9-1.1)$; temperature of solutions Se/Hg, $T = 293-323^\circ\text{C}$: $W = (156-208)/(0.8-3.1)$; $K = (6.6-8.7)/(42-174)$; $D = (69-125)/(0.6-2.3)$. **Practical Relevance.** We have obtained initial data for optimizing the precipitation mode: when the steady process conditions are reached, the rates of selenium reduction, mercury selenide formation, the formation of elemental mercury and aluminum salt of selenic/selenous acid are balanced. Information on the kinetics of precipitation on aluminum allows us to develop technological recommendations for the extraction of selenium from technological solutions.

Keywords: mercury, selenium, aluminum, precipitation, kinetics, sludge, solution, leaching, sediment, disk, concentration, speed.

For citation

Korolev A.A., Shunin V.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S. Kinetics of Mercury and Selenium Precipitation on Aluminum. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2021, vol. 19, no. 3, pp. 44–53. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2021-19-3-44-53>

Введение

Известен ряд схем и технологий по комплексной переработке медеэлектролитного шлама с выделением отдельных компонентов при получении соответствующих товарных продуктов. Например, при получении селена для очистки растворов от примесей тяжелых металлов селен и ртуть осаждают цементацией на Al-порошке с последующей его переработкой пиротехническими или гидрометаллургическими способами: сплав-

ление с NH_4NO_3 в присутствии NH_4Cl ; выщелачивание растворами реагентов $(\text{Na}_2\text{S}$, Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$); обработка Se-Hg-шламов Al-порошком в щелочной среде для восстановления ртути и выделения в виде отдельной фазы; выщелачивание цементационного осадка раствором H_2SO_4 ; электровыщелачивание цементационного осадка в растворе NaOH ; растворение сульфитным раствором в присутствии тиомочевины или тиосульфата натрия и едкого натра с добавками Na_2S для связывания ртути; выщела-

чивание в бисульфите натрия [1–6]. Учитывая многостадийность и громоздкость существующих технологий переработки медеэлектролитного шлама, актуальным является вопрос оптимизации и упрощения известных способов и отдельных операций сложных пиро- и гидрометаллургических схем переработки полиметаллического сырья. Конечной целью должно служить создание экологически безопасных, технологически эффективных и экономически выгодных высокопроизводительных схем по переработке сложных по составу промпродуктов и отходов [7–13]. Принимая во внимание, что начальной стадией переработки селенсодержащих растворов является цементация макро- и микрокомпонентов (селен/ртуть) на металлическом алюминии, именно кинетика этого процесса во многом определяет общую скорость всей технологии получения товарного селена, в связи с чем целью работы является выявление закономерностей и количественных параметров цементационного осаждения селена на металлическом алюминии в зависимости от температуры и состава растворов и скорости перемешивания системы при использовании метода врачающегося диска. Полученные данные позволят оптимизировать процесс выделения селена из растворов и впоследствии могут быть использованы при разработке технологических регламентов получения товарного селена.

Методика исследований

Проведены исследования кинетики последовательной цементации макро- и микрокомпонентов (селен/ртуть) раствора ($V = 0,1\text{--}1 \text{ дм}^3$) на металлическом алюминии методом врачающегося диска ($S = 5,27 \text{ см}^2$) в зависимости от следующих параметров процесса:

- температура раствора ($T = 298\text{--}328 \text{ К}$);
- скорость вращения диска ($\omega = 17\text{--}73 \text{ рад/с}$);
- исходная концентрация компонентов раствора C_o , г/дм^3 : $10\text{--}100 \text{ Se}$; $0,003\text{--}0,22 \text{ Hg}$.

Метод врачающегося диска является наиболее простым и совершенным способом изучения кинетики и деталей механизма процессов растворения. Метод обеспечивает хорошую воспроизводимость кинетических данных, обладает лучшими показателями эффективности при выяснении влияния ряда переменных факторов (температуры, концентрации реагентов, pH, наличия пассивирующих и активирующих примесей и т.д.). При ламинарном режиме вследствие сложения вращательной (тангенциальной), радиальной и осевой скоростей общая скорость

движения жидкости относительно поверхности диска одинакова во всех точках, расположенных на одинаковом расстоянии от поверхности диска. В результате обеспечивается одинаковая толщина эффективного диффузационного слоя над любой точкой поверхности диска, независимо от расстояния ее от оси вращения, т.е. равнодоступность поверхности, которая обеспечивает в каждой точке диска одинаковое количество подводимого реагента в единицу времени, постоянную концентрацию вещества у поверхности и скорость реакции на ней [17–21].

О кинетике цементации селена и ртути судили по убыли массы элементов в жидкой фазе, рассчитанную по уменьшению концентрации металлов за определенный промежуток времени. Удельную скорость цементации селена и ртути W_i , моль/ $\text{дм}^2\cdot\text{с}$, определяли по формуле

$$W_i = \frac{dm_i}{S \cdot A \cdot \tau},$$

где dm_i – количество цементируемого/растворяемого металла в единицу времени, моль/с; τ – продолжительность процесса с; S – площадь диска, дм^2 ; A_i – атомный вес цементируемого металла.

Константу скорости цементации/растворения K_i , с^{-1} , определяли исходя из механизма восстановления ионов цементируемого металла, протекающего на предельном токе, когда осаждение осуществляется на внешней поверхности катодных участков, которая остается постоянной на протяжении всего процесса:

$$\ln C_\tau = \ln C_o - K_i \cdot \tau,$$

где C_o и C_τ – концентрации цементируемого металла в растворе соответственно исходная и в момент времени τ , г/дм^3 .

Плотность диффузационного потока

$$j_i = \frac{dm_i}{S \cdot dt}.$$

Количество цементируемого/растворяемого i -компоненты

$$dm_i = -D_i \frac{dp}{dx} dS \cdot dt,$$

где D_i – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; dp/dx – градиент плотности, $\text{кг}/\text{м}^4$.

Коэффициент диффузии D_i при цементации/растворении рассчитывали по уравнению

$$D_i = -dm_i \frac{dx}{dp} dS \cdot dt,$$

где $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$; dx – толщина диффузного слоя на Al-диске ($\delta \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$).

Кажущиеся порядки реакции цементации/растворения рассчитывали по уравнению

$$n_i = \frac{\Delta \ln W_i}{\Delta \ln C_i},$$

где C_i – концентрация цементируемого/растворяемого компонента.

Вычисление величины кажущейся энергии активации цементации/ растворения E_i , кДж/моль, проводили по следующим формулам:

$$E_i = k \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{D_2}{D_1};$$

$$E_i = -R \cdot \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \frac{K_2}{K_1},$$

с проверкой по графической зависимости « $\ln \frac{D_2}{D_1} - \frac{1}{T}$ » или « $\ln K_i - \frac{1}{T}$ » [14–16].

Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные при исследовании влияния температуры растворов $T = 293\text{--}323 \text{ К}$, скорости вращения Al-диска $S = 5,27 \text{ см}^2$; $\omega = 17\text{--}73 \text{ рад/с}$ и исходной концентрации элементов, г/дм³: 10–100 Se; 0,003–0,22 Hg, на цементацию металлов, представлены в **табл. 1** и на **рис. 1–3**.

Установлено, что кинетические параметры ($W \cdot 10^{-6}$, г-ат/дм²·с; $K \cdot 10^{-6}$, с⁻¹; $D \cdot 10^{-11}$, м²/с) процесса цементации селена/ ртути и обратного ему явления растворения металлического алюминия при постоянной площади Al-диска имеют тенденцию к возрастанию при увеличении следующих параметров системы:

– концентрация монорастворов Se/Hg, $C_i = (10\text{--}100)/(0,003\text{--}0,22) \text{ г/дм}^3$:

$$W = (4,67\text{--}180,2)/(0,008\text{--}1,432);$$

$$K = (1,93\text{--}7,57)/(28,65\text{--}73,45);$$

$$D = (1,47\text{--}88,7) / (0,006\text{--}1,064);$$

– скорость перемешивания монорастворов Se/Hg, $\omega = 17\text{--}73 \text{ рад/с}$:

$$W = (156,2\text{--}180,2)/(1,162\text{--}1,432);$$

$$K = (6,56\text{--}7,57)/(28,65\text{--}73,45);$$

$$D = (68,8\text{--}88,7) / (0,863\text{--}1,064);$$

– температура монорастворов Se/Hg, $T = 293\text{--}323^\circ\text{C}$:

$$W = (156,2\text{--}208,3)/(0,840\text{--}3,102);$$

$$K = (6,56\text{--}8,73)/(41,91\text{--}173,56);$$

$$D = (68,8\text{--}124,9) / (0,624\text{--}2,304).$$

Величины кажущейся энергии активации процесса цементации/ растворения для монорастворов Se/Hg с проверкой по графической зависимости « $\ln K_i - 1/T$ » в низкотемпературном интервале ($T = 293\text{--}323 \text{ К}$) (см. **рис. 2**) составили $E_i = 5,76/26,42 \text{ кДж/моль}$, что характерно для процессов, протекающих в кинетической и переходной областях.

Физический смысл порядка для элементарных (одностадийных) химических реакций заключается в количестве одновременно изменяющихся концентраций и может быть равен сумме коэффициентов в стехиометрическом уравнении реакции, однако рассчитывается исключительно из экспериментальных данных и зависит от условий проведения реакции. Кажущиеся порядки реакции, определенные по концентрационным зависимостям металлов Se/Hg в координатах « $\ln j_i - \ln C_i$ » (см. **рис. 3**), имеют значения $n < 2$, а именно 1,78/1,19, что подтверждает соответствие процесса цементация/ растворение реакции первого порядка.

Таблица 1. Кинетические параметры цементации селена и ртути
Table 1. Kinetic parameters of selenium and mercury precipitation

Se/Hg, г/дм ³	ω , рад/с	T, К	$W \cdot (10^{-4}/10^{-6})$, моль/дм ² ·с	$K \cdot 10^{-6}$, с ⁻¹	$D \cdot (10^{-9}/10^{-11})$, м ² /с	$E_{\text{Se/Hg}}$, кДж/моль	
10/0,003	73	308	0,0467/0,0078	1,93/28,65	0,0147/0,0058	5,76/26,42	
40/0,012			0,454/0,108	4,76/104,01	0,177/0,080		
– /0,120			– /1,058	– /102,0	– /0,786		
100/0,22		17	1,802/1,432	7,57/73,45	0,887/1,064		
		39	1,562/1,162	6,56/28,65	0,688/0,863		
		73	1,722/1,274	7,21/64,83	0,803/0,947		
		293	1,562/0,840	6,56/41,91	0,688/0,624		
		323	2,083/3,102	8,73/173,56	1,249/2,304		

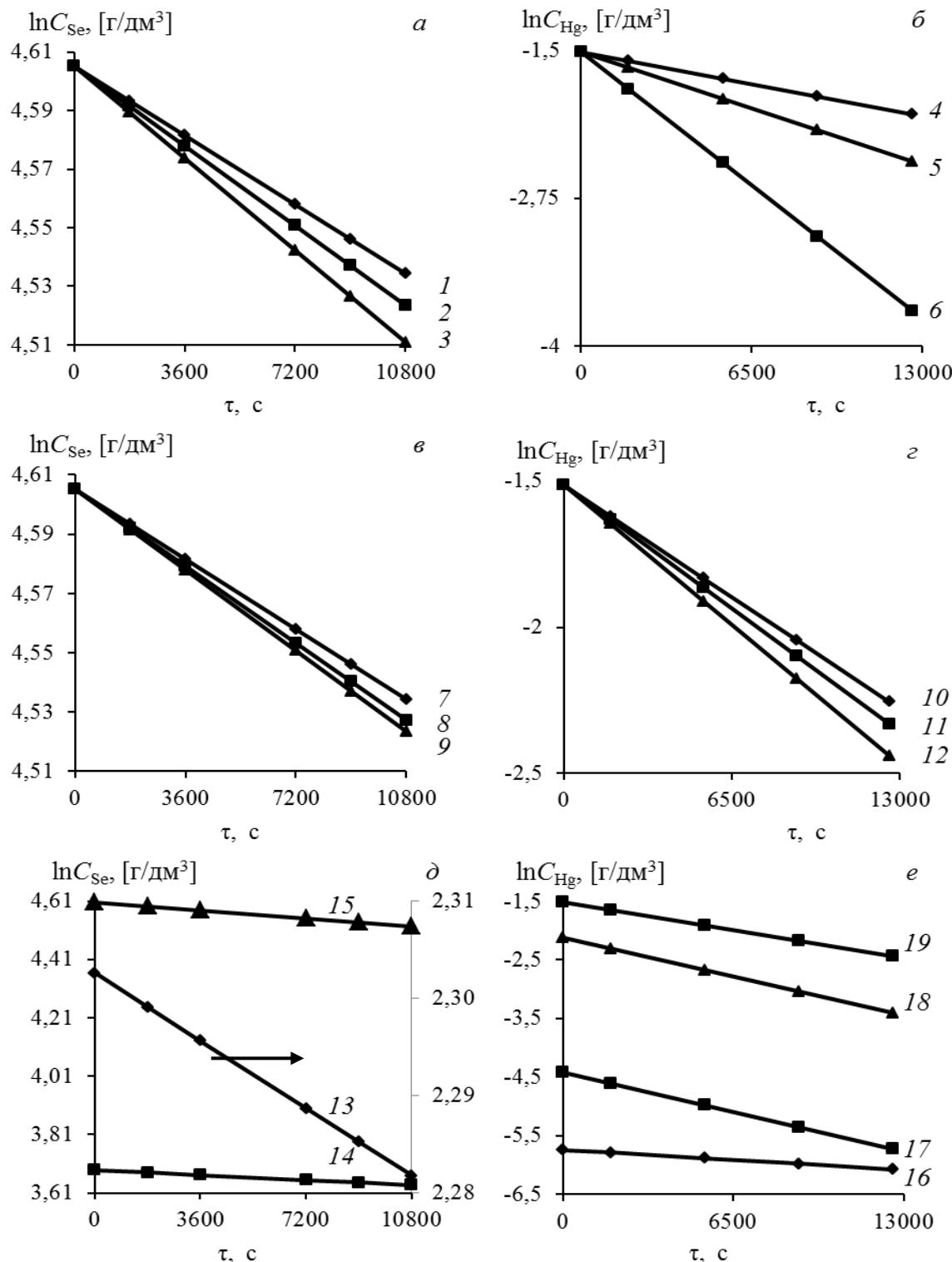


Рис. 1. Влияние продолжительности цементации на концентрацию селена (*a, в, д*) и ртути (*б, г, е*) из монорастворов на Al-диске при изменяющихся параметрах: *a, б* – T, K : 293 (1, 4); 308 (2, 5); 323 (3, 6); *в, г, е* – $\omega, \text{рад}/\text{s}$: 17 (7, 10); 39 (8, 11); 73 (9, 12); *д*, *е* – $\text{Se}, \text{г}/\text{дм}^3$: 10 (13); 40 (14); 100 (15); $\text{Hg} \cdot 10^{-3}, \text{г}/\text{дм}^3$: 3 (16); 12 (17); 120 (18); 220 (19)

Fig. 1. The effect of precipitation duration on the concentration of selenium (*a, в, д*) and mercury (*б, г, е*) from mono-solutions on an Al disk at changing parameters: *a, б* is T, K : 293 (1, 4); 308 (2, 5); 323 (3, 6); *в, г, е* is $\omega, \text{rad}/\text{s}$: 17 (7,10); 39 (8,11); 73 (9,12); *д, е* is $\text{Se}, \text{g}/\text{dm}^3$: 10 (13); 40 (14); 100 (15); $\text{Hg} \cdot 10^{-3}, \text{g}/\text{dm}^3$: 3 (16); 12 (17); 120 (18); 220 (19)

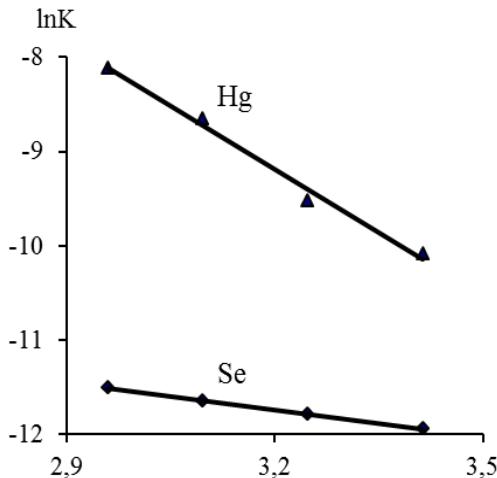


Рис. 2. Зависимость константы скорости цементации Se/Hg от температуры
Fig. 2. Dependence of the precipitation rate constant Se/Hg on temperature

Метод вращающегося диска информативен тем, что позволяет в общем гетерогенном процессе цементация/растворение идентифицировать диффузионную и кинетическую стадии, когда фактическая скорость реакции обусловлена двумя факторами: скоростью самой химической реакции и динамикой диффузионного массопереноса реагента к поверхности взаимодействия. Для расчетов использован «квазистационарный» метод или «равнодоступной поверхности», когда диффузионный массоперенос и химическая реакция на поверхности не зависят друг от друга, применяемый для однородной поверхности с одинаковыми свойствами, все участки которой открыты для диффузии.

В устоявшемся стационарном режиме скорость химической реакции, моль/м²·с,

$$w = k \cdot (C_s)^n,$$

где k – константа скорости процесса цементации/растворения, м/с (для реакции первого порядка); C_s – концентрация компонента у поверхности Al-диска, моль/м³; n – порядок реакции (для модели первого порядка $n = 1$).

Скорость химической реакции равна количеству реагента, доставляемому к поверхности путём диффузии, то есть диффузионному потоку на поверхность:

$$w = |j|.$$

Плотность диффузионного потока определяется эмпирическим выражением:

$$j = \beta \cdot (C_v - C_s),$$

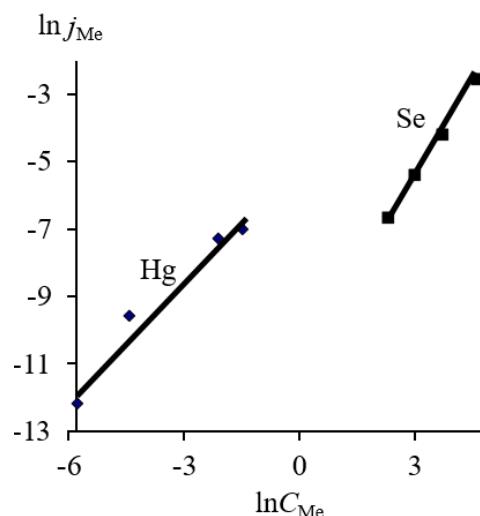


Рис. 3. Зависимость плотности диффузионного потока цементации
Fig. 3. Dependence of the density of the diffusion flow of cementation

где C_v – концентрация компонента в объеме раствора, моль/м³; β – коэффициент массопереноса или константа скорости диффузии, м/с.

Для равнодоступной поверхности и реакции первого порядка справедливо

$$k \cdot C_s = \beta \cdot (C_v - C_s), \quad C_s = \frac{\beta \cdot C_v}{k + \beta}.$$

Скорость реакции w выражается через концентрацию C_v :

$$w = k \cdot C_s = k \frac{\beta \cdot C_v}{k + \beta}.$$

$k_{\text{эфф}} = k \cdot \beta / (k + \beta)$ – эффективная константа скорости, определяемая кинетической (k) и диффузионной (β) составляющими.

Суммарное кинетическое сопротивление

$$\frac{1}{k_{\text{эфф}}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}.$$

При высокой скорости химической реакции ($k \gg \beta$), $k_{\text{эфф}} = \beta$, лимитирующей стадией является диффузия; при низкой скорости химической реакции ($k \ll \beta$), $k_{\text{эфф}} = k$, последняя определяет общую скорость процесса цементации/растворения.

В диффузионной кинетике оперируют понятием «пограничный слой», который стационарно существует около реакционной поверхности и не затрагивается перемешиванием. Прохождение вещества через пограничный слой толщиной δ достигается за счет диффузии и влияет на скорость химической реакции. На реакционной по-

верхности при $x = 0$ $C = C_s$; на внешней границе слоя при $x = \delta$ $C = C_v$. При стационарном режиме $dC/dt = 0$, согласно II-у закону Фика $d^2C/dx^2 = 0$, $dC/dx = \text{const}$. В результате

$$C_x = C_v \frac{x}{\delta} + C_s \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta}\right).$$

Распределение концентрации компонента в пограничном слое:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{C_v - C_s}{\delta};$$

$$j = -D \frac{C_v - C_s}{\delta};$$

$$\beta = \frac{D}{\delta}.$$

При обработке опытных данных по цементированию/растворению селена и ртути из монокомпонентных растворов (**табл. 2**) показано:

– константа скорости диффузии $\beta_i = 1,054 \text{ м/с}$, зависит от переменного параметра – разности концентраций элемента в объеме раствора и у поверхности Al-диска ($C_v - C_s$); поскольку C_v и C_s соизмеримы, β является величиной постоянной и одинаковой для селена и ртути, определяемой значениями площади диска S и продолжительностью процесса τ и не зависящей от абсолютной величины концентрации элемента C_i ;

– величины константы скорости химической реакции цементация/ растворение для $\text{Se/Hg} k_i \cdot 10^{-2}$, м/с: $(0,37-1,44)/(5,52-14,88)$, которые на порядок больше для ртути, чем для селена, определяются плотностью диффузионного потока j , моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$: $(0,47-18,0)/(0,0008-0,143)$ и, опосредованно, концентрацией элемента у поверхности Al-диска C_s , моль/ м^3 : $(126-1249)/(0,014-0,961)$;

– наличие слабой зависимости константы скорости химической реакции от скорости перемешивания раствора для обоих элементов ($\omega = 17-73 \text{ рад/с}$) $k \cdot 10^{-2} \text{ Se/Hg}$, м/с: $(1,25-1,44)/(11,76-14,88)$, и температуры ($T = 293-323 \text{ К}$) для селена, в сравнении со ртутью,

Таблица 2. Характеристики диффузионных и кинетических стадий цементации Se/Hg
Table 2. Characteristics of the diffusion and kinetic stages of Se/Hg precipitation

$C_v (\text{Se} \cdot 10^2/\text{Hg})$, моль/ м^3	ω , рад/с	T , К	$C_s (\text{Se} \cdot 10^2/\text{Hg})$, моль/ м^3	$j(\text{Se/Hg})$, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$k \cdot 10^{-2} (\text{Se/Hg})$, м/с	β , м/с
1,27/0,015	73	308	1,26/0,014	0,47/8·10 ⁻⁴	0,37/5,52	1,054/ 1,054
5,07/0,060			5,02/0,050	4,54/0,011	0,90/22,17	
– /0,598			– /0,498	– /0,106	– /21,29	
12,66/1,097			12,49/0,961	18,0/0,143	1,44/14,88	
		17	12,52/0,987	15,6/0,116	1,25/11,76	
		39	12,50/0,976	17,2/0,128	1,38/13,01	
		293	12,52/1,017	15,6/0,084	1,25/8,26	
			12,47/0,802	20,8/0,310	1,67/38,66	

тью, $k \cdot 10^{-2} \text{ Se/Hg}$, м/с: $(1,25-1,67)/(8,26-38,66)$, что соответствует различным уровням энергии активации элементов $E_{\text{Se/Hg}}$, кДж/моль = 5,76/26,42;

– превышение значений константы скорости диффузии β_i над константами скорости химической реакции k_i для Se/Hg в $\sim(100-300)/(3-20)$ раз позволяет сделать вывод об отсутствии затруднений конвективной диффузии при цементации селена и частично ртути, для которой процесс смешен из кинетической в переходную (к диффузионной) область.

При цементации на Al-диске из бинарного раствора, г/дм³: 100 Se; 0,22 Hg на протяжении первых ~трёх часов происходит выделение только элементного селена и лишь затем начинают восстанавливаться ионы ртути (**рис. 4**).

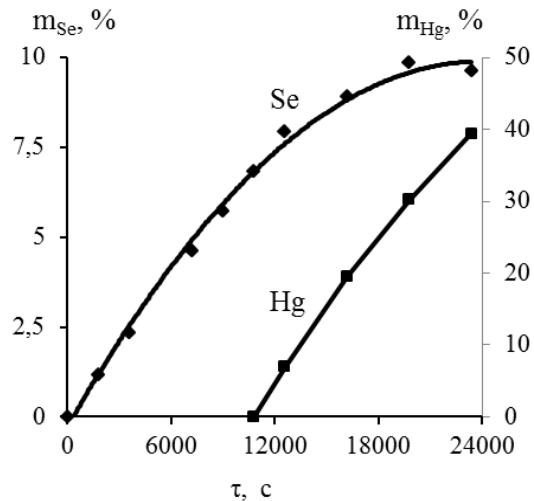


Рис. 4. Влияние продолжительности цементации на выделение селена и ртути на Al-диске из бинарного раствора состава, г/дм³: 100 Se; 0,22 Hg, при $T = 293 \text{ K}$; $\omega = 73 \text{ rad/s}$

Fig. 4. The effect of precipitation duration on the separation of selenium and mercury on the Al disk from a binary solution of the composition, g/dm³: 100 Se; 0.22 Hg, at $T = 293 \text{ K}$; $\omega = 73 \text{ rad/s}$

Заключение

Новизна проведенных исследований обусловлена тем, что в условиях равнодоступной поверхности вращающегося диска изучены зависимости удельных скоростей процессов цементационного осаждения селена и ртути в широких диапазонах величин влияющих параметров: температура и состав растворов, скорость вращения алюминиевого диска. Установлены режимы протекания и определены детали механизма изученных процессов.

В течение первых трех часов с начала процесса цементации на поверхности диска формируется осадок элементного селена, толщина и масса которого определяется параметрами процесса. Ионы ртути, взаимодействуя с селеном, образуют селенид ртути $HgSe$ на поверхности диска. Концентрация ртути в растворе снижается, а скорость образования селенида ртути возрастает по мере накопления осадка селена. Образовавшийся селенид ртути может вступать в реакцию с металлическим алюминием, способствуя переводу в раствор катионов алюминия и анионов сelenовой/селенистой кислоты; на поверхности диска остается элементная ртуть.

Процесс образования селенида ртути и его взаимодействие с алюминием подтверждается состоянием поверхности Al-диска:

– в бинарном растворе с низкой концентрацией ртути ($\leq 3 \text{ мг/дм}^3$) при восстановлении селена практически не происходит коррозии диска – поверхность остается гладкой, масса осадка невелика, поскольку слой восстановленного селена экранирует диск, предотвращая его коррозию при низкой исходной концентрации ртути;

– выявлен химическим анализом обратный переход селена из состава осадка в объем раствора.

В условиях стационарного процесса уравновешиваются скорости восстановления селена, образования селенида ртути, формирования элементной ртути и алюминиевой соли сelenовой/селенистой кислоты.

Практическая значимость полученных результатов исследования заключается в том, что они могут служить исходными данными для оптимизации режима цементации. Информация по кинетике цементационного осаждения на алюминии позволяет разработать технологические рекомендации по извлечению селена из технологических растворов.

Список литературы

1. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 252 с.

2. Бэгналл К. Химия селена, теллура и полония. М.: Атоимздат, 1971. 216 с.
3. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 320 с.
4. Котляр Ю.А., Меретуков М.А., Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов: учебник. В 2-х кн. Кн. 1. М.: МИСиС, Издательский дом «Руда и металл», 2005. 432 с.
5. Анодная и катодная медь / А.И. Вольхин, Е.И. Елисеев, В.П. Жуков, Б.Н. Смирнов. Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 2001. 432 с.
6. Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь»: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 112 с.
7. Сошникова Л.А., Купченко М.М. Переработка медеэлектролитных шламов. М.: Металлургия, 1978. 199 с.
8. Мастюгин С.А., Волкова Н.А., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Екатеринбург: УрФУ, 2013. 256 с.
9. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М.: Металлургия, 1968. 339 с.
10. Грейвер Т.Н., Зайцева И.Г., Косовер В.М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М.: Металлургия, 1977. 296 с.
11. Букетов Е.А., Малышев В.П. Извлечение селена и теллура из медеэлектролитных шламов. Алма-Ата: Наука, 1969. 206 с.
12. Набойченко С.С., Мастюгин С.А. Переработка медеэлектролитных шламов: эволюция технологии // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2012. № 5. С. 15–21.
13. Мельников Ю.Т., Кравцова Е.Д., Криницын Д.О. Гидрометаллургические технологии переработки шламов электрорафинирования меди и никеля // Цветные металлы. 2017. № 5. С. 44–49.
14. Хазиева Э.Б., Набойченко С.С., Болатбаев К.Н. Влияние лигносульфонатов на скорость цементации меди цинком // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. № 1. С. 11–14.
15. Свидетельство: SU 195112 A1 СССР, МПК C22B 43/00. Способ цементации ртути из сульфидно-щелочных растворов / П.П. Байбороев, А.Б. Ежков, А.М. Шуклин; заявитель Среднеазиатский научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов. № 1064545/22-1; заявл. 22.03.1966; опубл. 05.06.1974.
16. Пат. 584562 СССР, МПК C22B 43/00. Способ извлечения ртути из растворов цементацией / Ю.А. Козьмин, Н.Г. Серба, И.И. Эннис, Л.Н. Куленова, А.Д. Коротин, Б.М. Алибаев, А.Д. Меняев, Б.П. Шонов, Т.Ш. Баянжанов; заявитель Всесоюзный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов. № 2352577/02; заявл. 21.04.1976; опубл. 27.09.1999.
17. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрород. М.: Наука, 1972. 344 с.
18. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.

19. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 699 с.
20. Каковский И.А., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Металлургия, 1975. 224 с.
21. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов. Алма-Ата: Наука, 1986. 272 с.

References

1. Nazarenko I.I., Ermakov A.N. *Analiticheskaya khimiya selena i tellura* [Analytical chemistry of selenium and tellurium]. Moscow: Nauka, 1971, 252 p. (In Russ.)
2. Bagnall K. *Khimiya selena, tellura i poloniya* [Chemistry of selenium, tellurium and polonium]. Moscow: Atomizdat, 1971, 216 p. (In Russ.)
3. Chizhikov D.M., Schastlivy V.P. *Selen i selenidy* [Selenium and selenides]. Moscow: Nauka, 1964, 320 p. (In Russ.)
4. Kotlyar Yu.A., Meretukov M.A., Strizhko L.S. *Metallurgiya blagorodnykh metallov: uchebnik v 2 kn. Kn. 1.* [Metallurgy of precious metals: Textbook. In 2 books. Book 1]. Moscow: MISIS, Publishing house "Ore and Metal", 2005, 432 p. (In Russ.)
5. Volkhin A.I., Eliseev E.I., Zhukov V.P., Smirnov B.N. *Anodnaya i katodnaya med* [Anode and cathode copper]. Chelyabinsk: South Ural Book Publishing House, 2001, 432 p. (In Russ.)
6. Lebed A.B., Naboichenko S.S., Shunin V.A. *Proizvodstvo selena i tellura na OAO Uralelectromed: uchebnoe posobie* [Production of selenium and tellurium at OJSC Uralelectromed: a textbook]. Yekaterinburg: Ural State University Press, 2015, 112 p. (In Russ.)
7. Soshnikova L.A., Kupchenko M.M. *Pererabotka medeelektrolitnykh shlamov* [Processing of copper electrolyte sludge]. Moscow: Metallurgiya, 1978, 199 p. (In Russ.)
8. Mastyugin S.A., Volkova N.A., Lastochkina M.A. *Shlamy elektroliticheskogo rafinirovaniya medi i nikelya* [Sludge of electrolytic refining of copper and nickel]. Yekaterinburg: UrFU, 2013, 256 p. (In Russ.)
9. Kudryavtsev A.A. *Khimiya i tekhnologiya selena i tellura* [Chemistry and technology of selenium and tellurium]. Moscow: Metallurgiya, 1968, 339 p. (In Russ.)
10. Greiver T.N., Zaitseva I.G., Kosover V.M. *Selen i tellur. Novaya tekhnologiya polucheniya i rafinirovaniya* [Selenium and tellurium. New technology of production and refining]. Moscow: Metallurgy, 1977, 296 p. (In Russ.)
11. Buketov E.A., Malyshev V.P. *Izylechenie selena i tellura iz medeelektrolitnykh shlamov* [Extraction of selenium and tellurium from copper electrolyte sludge]. Alma-Ata: Nauka, 1969, 206 p. (In Russ.)
12. Naboichenko S.S., Mastyugin S.A. Processing of copper electrolyte sludge: evolution of the technology. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya* [Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy], 2012, no. 5, pp. 15–21. (In Russ.)
13. Melnikov Yu.T., Kravtsova E.D., Krinitsyn D.O. Hydrometallurgical technologies for processing sludge of electrorefining of copper and nickel. *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals], 2017, no.5, pp. 44–49. (In Russ.)
14. Khazieva E.B., Naboichenko S.S., Bolatbayev K.N. Influence of lignosulfonates on the rate of copper precipitation with zinc. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy], 2015, no. 1, pp. 11–14. (In Russ.)
15. Bayborodov P.P., Ezhkov A.B., Shuklin A.M. *Sposob tsementatsii rtuti iz sulfidno-shchelochnykh rastvorov* [Method of mercury precipitation from sulfide-alkaline solutions]. Certificate: SU 195112 A1 USSR, IPC C22B 43/00, 1974.
16. Kozmin Yu.A., Serba N.G., Enns I.I., Kulenova L.N., Korotin A.D., Alibaev B.M., Menyaev A.D., Shonov B.P., Bayanzhanov T.Sh. *Sposob izylecheniya rtuti iz rastvorov tsementatsiey* [Method for extracting mercury from solutions by its precipitation]. Patent USSR, no. 584562, IPC C22B 43/00, 1999.
17. Pleskov Yu.V., Filinovsky V.Yu. *Vrashchayushchiysya diskovyi elektrod* [Rotating disk electrode]. Moscow: Nauka, 1972, 344 p. (In Russ.)
18. Voldman G.M., Zelikman A.N. *Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov* [Theory of hydrometallurgical processes]. Moscow: Intemet Engineering, 2003. 464 p. (In Russ.)
19. Levich V.G. *Fiziko-khimicheskaya hidrodinamika* [Physico-chemical hydrodynamics]. Moscow: Fizmatgiz, 1959, 699 p. (In Russ.)
20. Kakovsky I.A., Potashnikov Yu.M. *Kinetika protsessov rastvorenija* [Kinetics of dissolution processes]. Moscow: Metallurgy, 1975, 224 p. (In Russ.)
21. Kakovsky I.A., Naboichenko S.S. *Termodinamika i kinetika hidrometallurgicheskikh protsessov* [Thermodynamics and kinetics of hydrometallurgical processes]. Alma-Ata: Nauka, 1986. 272 p. (In Russ.)

Поступила 28.05.2021; принята к публикации 18.08.2021; опубликована 27.09.2021
Submitted 28/05/2021; revised 18/08/2021; published 27/09/2021

Королев Алексей Анатольевич – кандидат технических наук, главный инженер АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия.
Email: A.Korolev@elem.ru

Шунин Владимир Александрович – заместитель начальника Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия.
Email: V.Shunin@elem.ru

Тимофеев Константин Леонидович – кандидат технических наук, начальник технического отдела АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия.
Email: K.Timofeev@elem.ru

Мальцев Геннадий Иванович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный специалист Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия.
Email: mgi@elem.ru

Воинков Роман Сергеевич – кандидат технических наук, начальник Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия.
Email: R.Voinkov@elem.ru

Alexey A. Korolev – PhD (Eng.), Chief Engineer, JSC Uralelectromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia.
Email: A.Korolev@elem.ru

Vladimir A. Shunin – Deputy Head of the Research Center, JSC Uralelectromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia.
Email: V.Shunin@elem.ru

Konstantin L. Timofeev – PhD (Eng.), Head of the Technical Department, JSC Uralelectromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia.
Email: K.Timofeev@elem.ru

Gennady I. Maltsev – DrSc (Eng.), Senior Researcher, Chief Specialist of the Research Center, JSC Uralelectromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia.
E-mail: mgi@elem.ru

Roman S. Voinkov – PhD (Eng.), Head of the Research Center, JSC Uralelectromed, Verkhnyaya Pyshma, Russia.
Email: R.Voinkov@elem.ru