

УДК 669.849

МРНТИ 53.37.91

<https://doi.org/10.31643/2018/6445.29>Комплексное использование
минерального сырья. № 4. 2018.

ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ

Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, e-mail: alinazag39@mail.ru**ШЛАМ СЕРНОКИСЛОТНОГО ЦЕХА БАЛХАШСКОГО МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ЗАВОДА – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНА НА ПРЕДПРИЯТИИ. ОБЗОР**

Received: 08 August 2018 / Peer reviewed: 11 September 2018 / Accepted: 08 October 2018

Резюме. Статья посвящена обоснованию возможности вовлечения в сферу производства селена из шламов сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода (БМЗ). При пирометаллургической переработке медной шихты селен возгоняется и распределяется по четырем техногенным продуктам: промывная серная кислота, шламы сернокислотного и электролитного цехов и пыль электрофильтров. В мире основным сырьем для получения селена являются медьэлектролитные шламы (90 %) и шламы сернокислотных производств химической и целлюлозно-бумажной промышленности (10 %). Сопоставительный анализ содержания селена в шламах металлургической, химической и целлюлозно-бумажной промышленности показал, что содержание селена в шламах сернокислотных цехов (СКЦ) БМЗ и АО «Кольская компания» идентично и значительно выше, чем в медьэлектролитных шлаках – основном сырьевом источнике получения селена в мире. Приведен качественный, количественный, гранулометрический и вещественный составы шлама СКЦ БМЗ. В нем содержатся Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, I, Hg, Ni, Br, Bi, As, Sb, Ag, Cr, Mg, Mo, Ti, Mn, и органические соединения (предположительно алифатические кислоты). Содержание одних элементов составляет несколько десятков процентов, других – сотые доли процента. Интерес для извлечения представляют помимо Se (4,6–32,35 мас. %) Re (0,14 мас. %) J (0,33 мас. %) и Hg (0,57 мас. %). Шламообразующий элемент – свинец в виде его сульфата. В класс крупности -0,4+ 0 извлекается 47,84 % Pb, 47,45 % Se, 55,31 % Re. При этом содержание элементов в классах различной крупности практически идентично: Pb (56,7–58,1 мас. %), Se (4,00–4,51 мас. %), Re (0,10–0,16 мас. %). Селен в шламе представлен элементной формой трех модификаций, селенатом свинца и веществом, содержащим селенит анион. Со шламами, сбрасываемыми на очистные сооружения, теряется 30–40 % селена, от производимого из медьэлектролитных шламов в Балхаше. Высокое содержание селена в шлаках СКЦ, в перспективе выводимых в самостоятельный продукт при внедрении технологии извлечения селена из промывных растворов, наличие производства селена на заводе и прогнозируемый дефицит селена в мире за счет внедрения новых технологий являются веским аргументом для вовлечения в сферу производства селена указанных шламов.

Ключевые слова: селен; шлам сернокислотного цеха медного завода, качественный, количественный, гранулометрический и вещественный составы

Введение. Уникальные физико-химические свойства селена и его соединений способствовали обширному использованию их в различных традиционных отраслях промышленности: химия, металлургия, производство стекла, электроника. А также в развивающихся наукоемких отраслях, в частности, в оптоэлектронике [1-3]. Например, в производстве тонкопленочных солнечных батарей для возобновляемых источников энергии, в приборах ночного видения и досмотра багажа, ИК-техники для гражданского и оборонного назначения (окна, зеркала, линзы) [3-6]. Потребление селена и его цена, впрочем, как и других металлов, нестабильны и могут меняться с изменением спроса на продукцию с его использованием. Например, потребление селена в химической промышленности в 2015 г

по сравнению с 2008 г увеличилось ~ на 16 %, в других областях на 7 %. Но снизилось в производстве стекла ~ на 10 %, электронике на ~ 3 % (рисунок 1) [1, 2].

Селен не образует собственных месторождений, однако содержится во многих природных сульфидных минералах (железный и медный колчеданы, цинковая обманка), в элементной сере вулканического происхождения. Существенные содержания его свойственны для колчеданных, медно-цинковых, медно-молибденовых и полиметаллических руд [7, 8].

Так как селен не образует собственных месторождений, то его извлекают из техногенных продуктов цветной металлургии [9-16], химической [7, 9, 21] и целлюлозно-бумажной [22] промышленности.

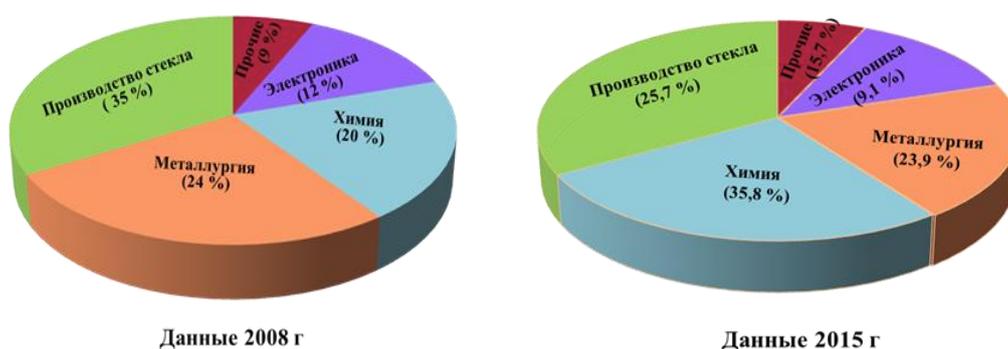


Рисунок 1 – Потребление селена различными отраслями промышленности

При пирометаллургической переработке медной шихты на целевой металл селен распределяется по четырем техногенным продуктам: промывная серная кислота (ПСК), шламы сернокислотного и электролитного цехов и пыль электрофильтров. В мировой практике из перечисленных образований селен извлекают только из медьэлектролитных шламов [9-16].

Шламы сернокислотных цехов медных заводов в основном сбрасывают в отвал, частично складывают или частично отправляют на другие предприятия [17], а пыли отправляют на свинцовые заводы. Из промывной серной кислоты селен не получают из-за малой концентрации его в растворах: следы – 0,0041 г/дм³ [18-20]. Низкое содержание селена в ПСК обусловлено нахождением его в элементной аморфной форме красной модификации, которая со временем переходит в шлам. Исследовательские работы по вовлечению в сферу производства селена из техногенных образований сернокислотных цехов медных заводов только начинают проводиться, и на практике их результаты еще не нашли применения [17, 19, 20].

При получении серной кислоты из пирита, содержащего от 0,002 до 0,005 мас. % селена, контактным способом образуется два вида шламов: бедные и богатые. Бедные - в отстойниках, сборниках и холодильниках промывных башен. Богатые - в конденсате мокрых электрофильтров и на электродах. Их также собирают в отстойниках. Шламы объединяются и готовятся для получения селена по известным технологиям [7, 21].

Аналогичные шламы образуются и при получении серной кислоты из элементной селенсодержащей серы. Содержание его в шламах сернокислотных заводов, работающих на пирите, колеблется от 1,5 до 60 мас. %, работающих на сере – от 5 до 40 мас. %.

В шламах, поступающих на получение селена, соответственно 10 – 12 и до 20 мас. % [21].

В целлюлозно-бумажной промышленности также используют пирит и серу, но для получения не серной, а сернистой кислоты – одного из реагентов для варки древесной щепы. Содержание селена в шламах этого производства составляет 6–21 мас. % [22].

Сравнение содержания селена в шламах различных промышленных предприятий разных стран. В таблице 1 приведено содержание селена в шламах разных отраслей промышленности: цветной металлургии, химической и целлюлозно-бумажной промышленности.

Из таблицы 1 видно, что содержание селена в шламах разных предприятий и различного происхождения существенно различается. Особенно это касается предприятий цветной металлургии. Так, содержание селена в необезмеженных медьэлектролитных шламах колеблется от 0,1 до 14,1 мас. %; в обезмеженных от 2,9 до 25 мас. %. В шламах сернокислотных цехов от 0,18 до 46 мас. %. Причем высокие содержания в шламах селена (12,5–46 мас. %) и более низкие свинца (0,17 и 25, мас. %) по сравнению со шламами медных заводов Казахстана, присущи заводам ОАО «Кольская ГМК», перерабатывающим медно-никелевое сырье.

В шламах сернокислотных производств химической и целлюлозно-бумажной промышленности содержание селена различается не столь значительно по сравнению с предприятиями цветной металлургии: 5–15 мас. % (бедные шламы), 50–70 мас. % (богатые шламы). Колебания содержания селена в шламах всех сернокислотных производств обусловлены количественным содержанием селена в сырье, объемом перерабатываемого сырья, состоянием и работой оборудования системы газоочистки.

Таблица 1 - Содержание селена в шламах предприятий цветной металлургии, химической и целлюлозно-бумажной промышленности разных стран

| Страна | Предприятие | Содержание Se, мас. %, |
|---|---|------------------------|
| Цветная металлургия | | |
| <i>1. Медэлектролитные шламы [10]</i> | | |
| Казахстан | Балхашский медный завод | 4,2* |
| | Жезказганский медный завод | 2,9** |
| Россия | Уралэлектромедь | 6,0* |
| | Кыштымский медэлектролитный завод | 4,84* |
| | ГМК«Норильский Никель» | 8,81*** |
| | ОАО «Кольская ГМК» | 0,14 - 0,16* |
| Австралия | PortKemblaCopper | 8,0* |
| Бразилия | CaraibaMetais SA | 11,5* |
| Чили | CodelcoNorteChuquicamataCalama | 5,55 - 6,6* |
| | CodelcoLasVentanas | 7,9* |
| Германия | MansfelderKupfer und Messing GmbH | 0,1 - 0,2* |
| Япония | NipponMiningandMetals | 10,3* |
| Мексика | CobredeMexico | 11,17** |
| ЮАР | PalaboraMiningCo | 2,8-4,1* |
| США | WhitePineCopperRefinery | 25** |
| | Asarco LLC | 14,1 |
| <i>2 Шламы сернокислотных цехов [20, 23- 26]</i> | | |
| Казахстан | Балхашский медный завод | 4,6; 11,4 |
| | Жезказганский медный завод | 0,18 – 0,3 |
| Россия | ОАО «Кольская ГМК»: | |
| | -Североникель» («кеки газоочистки»***): | 46, 0 |
| | -Печенеганикель» («кеки газоочистки»***): | 12,50 |
| | Уралэлектромедь | Данных не найдено |
| | Кыштымский медэлектролитный завод | |
| ГМК«Норильский Никель» | | |
| Химическая промышленность (производство серной кислоты) [21] | | |
| Россия | Бедные шламы (промывные башни) | 5,0 |
| | Богатые шламы (конденсат мокрых электрофильтров) | 50,0 |
| | Объединенные шламы, поступающие на получение селена | 10 - 12 |
| Целлюлозно-бумажная промышленность (производство сернистой кислоты) [22] | | |
| Россия | Бедный шлам | 3 - 15 |
| | Богатый шлам | 50,0 – 80,0 |
| Примечания: * - необезмеженный шлам, ** - обезмеженный шлам, *** - производственный синоним шлама | | |

Анализ литературы по производству селена показал, что в мировой практике 90 % его получают из медэлектролитных шламов медных заводов, и только 10 % из шламов сернокислотных производств химической и целлюлозно-бумажной промышленности [1, 2, 9, 12].

Шламы сернокислотных цехов медных заводов, несмотря на содержание в них селена идентичное медэлектролитным шламам, а некоторых случаях даже выше, до настоящего времени не вовлечены в промышленную сферу производства селена. Причина известна:

медэлектролитные шламы – коллектор благородных металлов, стоимость которых существенно выше стоимости селена. Поэтому этот шлам и привлек внимание исследователей, занимающихся разработкой технологии попутного извлечения из него и селена. И на сегодняшний день работы в этом направлении проводятся интенсивно [11-16]. А шламы сернокислотных производств цветной металлургии, содержащие ряд редких востребованных металлов, оказались вне поля зрения исследователей. О чем свидетельствует

очень незначительное количество публикаций по извлечению селена из шламов медных заводов [17, 19, 20, 27].

В Казахстане основное количество меди получают на Балхашском медеплавильном заводе (БМЗ) и Жезказганском медеплавильном заводе (ЖМЗ), а селен из техногенных продуктов медного производства, как и в мире, получают только из медеелектролитных шламов. Шламы обоих заводов перерабатывают на БМЗ. Причем содержание селена в этих шламах меньше, чем в шламах сернокислотного цеха БМЗ (далее: шлам СКЦ БМЗ) (таблица 1).

Состав селеносодержащих техногенных образований Балхашского медеплавильного завода и перспективы их использования. Впервые повышенное содержание селена в пульпе

промывной серной кислоты БМЗ было отмечено в процессе разработки технологии извлечения из неё рения [23]. В 2008 г в Балхаше пущен в эксплуатацию сернокислотный цех по проекту фирмы "Комитекс" (Канада). Аппаратурное оформление и условия промывки металлургических газов для получения товарной серной кислоты на БМЗ (рисунок 2) существенно отличается от других медных заводов Казахстана, в частности, ЖМЗ (рисунок 3) и бывшего Балхашского горно-металлургического комбината.

По технологии «Комитекс» промывные растворы без циркуляции и отстаивания от шлама (поэтому далее: пульпа) сбрасываются на очистные сооружения из десорбера и конуса скруббера Вентури со скоростью 30 – 60 м³/ч. Ежедневно сбрасывается от 700 до 1400 м³ пульпы.

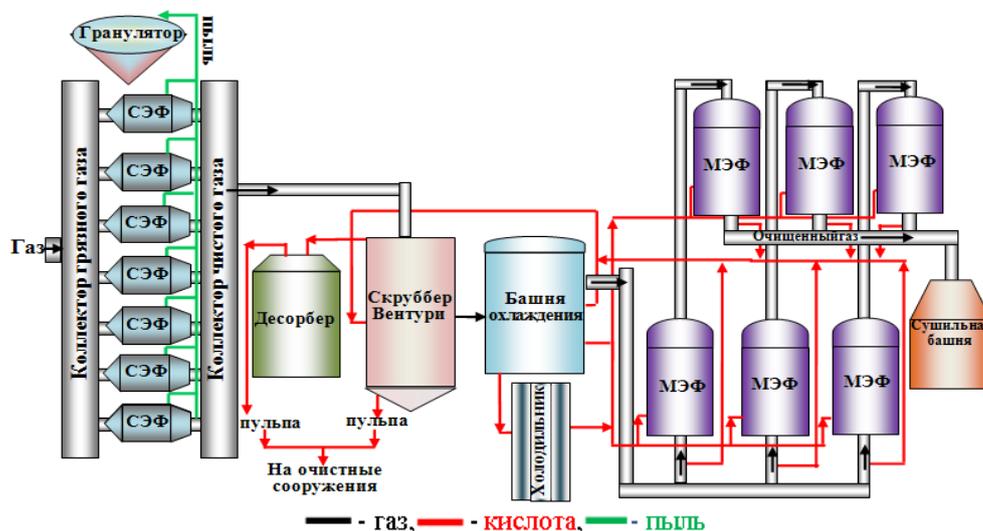


Рисунок 2 – Аппаратурная схема очистки металлургических газов БМЗ

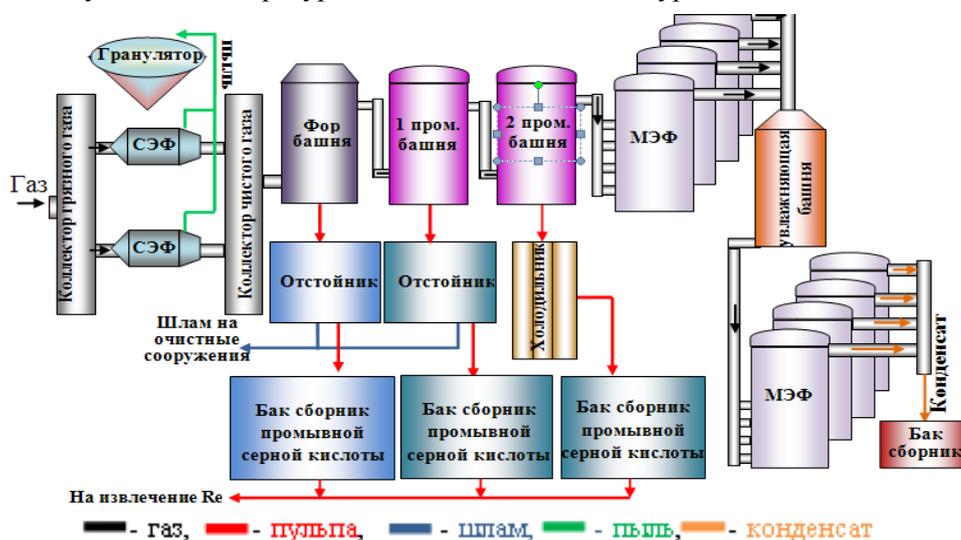


Рисунок 3 – Аппаратурная схема очистки металлургических газов ЖМЗ

Визуально пульпа СКЦ БМЗ содержит много взвеси красного цвета. После отстоя из нее выпадает 2-х слойный осадок: нижний – плотный, белого цвета с незначительными вкраплениями черного и белого цветов (рисунок 4); верхний – рыхлый красного цвета. В растворе - обильная легкая взвесь красного цвета.



Рисунок 4 – Внешний вид исходной пульпы СКЦ БМЗ в момент отбора пробы (а) и после отстаивания (б)

Впервые качественный и количественные составы промывной серной кислоты и шлама СКЦ БМЗ были установлены сотрудниками Института металлургии и обогащения (ИМиО) [23-26]. Шламы предварительно были проанализированы атомно-эмиссионным спектральным анализом (таблица 2). Затем качественный и количественный составы шлама уточнены рентгенофлуоресцентным методом анализа (таблица 3), а содержание элементов,

заслуживающих внимания с точки зрения их извлечения, уточнено и химическим методом анализа (таблица 3). Из таблиц 2 и 3 видно, что шлам СКЦ БМЗ – многокомпонентная система, состоящая из большого числа элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, I, Hg, Ni, Br, Bi, As, Na, Au, Ag, Mg, Os, Mo). В нем обнаружены и органические соединения. Предположительно алифатические кислоты, но их состав на сегодняшний день пока не установлен [26]. Шламообразующим элементом является Pb (56,4 мас. %), содержание других элементов колеблется в широком диапазоне. Например, содержание элементов, представляющих интерес с точки зрения их возможного извлечения, составляет, мас. %: 4,6 Se, 0,14 Re, 0,33 J, 0,57 Hg. Нужно отметить, что содержание селена и некоторых элементов в шламе СКЦ БМЗ, по имеющимся скудным литературным данным, существенно различается [25–27]. Например, селена от 4,6 до 32,35 мас. %. В класс крупности -0,4+ 0 извлекается 47,84 % Pb, 47,45 % Se, 55,31 % Re. При этом содержание элементов в классах различной крупности практически идентично: Pb (56,7 - 58,1 мас. %), Se (4,00 – 4,51 мас. %), Re (0,10 – 0,16 мас. %).

Таблица 2 – Качественный состав шламов, выделенных из пульпы десорбера и скруббера Вентури БМЗ, и ориентировочное содержание в них элементов [24, 25]

| Шлам | Содержание элементов, мас. % | | | | | | | | | | | |
|------|------------------------------|--------|-------|--------|-------|-------|----|------|------|------|--------|--------|
| | Au | Re | Cd | Os | Sb | Ag | Pb | Bi | Si | Fe | Cr | Al |
| 1 | следы | 0,003 | ≥0,03 | ≥0,001 | <0,05 | ~1 | ++ | ≥0,3 | >1 | ~1 | 0,01 | ~1 |
| 2 | | ≥0,001 | | | ~0,05 | | | ≥0,1 | | ≤1 | | ≤1 |
| | Mg | Ni | Ca | Mo | Cu | As | Na | Hg | Zn | Ti | Mn | La |
| 1 | ≥0,1 | ~0,003 | ~0,1 | ~0,001 | ≤1 | ≥0,3 | <1 | ≥0,1 | ~0,1 | ~1 | ≤0,003 | ≤0,003 |
| 2 | ≥0,3 | | ~1 | ≤0,001 | ~0,3 | ≥0,01 | | | 0,03 | 0,03 | | |

Примечания: 1 – шлам из пульпы десорбера, 2 – шлам из скруббера Вентури

Таблица 3 – Химический состав шлама, выделенного из 40 м³ раствора СКЦ БМЗ* [26], и шлама СКЦ ЖМЗ (техническая документация)

| Содержание, мас. % | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Pb | Se | Re | Al | Si | S | Ca | Fe | Cu | Zn | Sr | Cd | J | Hg | Ni | Br | Bi | As |
| Шлам СКЦ БМЗ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Рентгенофлуоресцентный анализ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4,60 | 0,14 | 0,03 | 0,23 | 7,78 | 0,34 | 0,08 | 0,28 | 0,35 | 0,08 | 0,15 | 0,33 | 0,57 | 0,02 | 0,01 | 0,32 | 0,15 |
| Химический анализ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 56,4 | 4,60 | 0,12 | | 0,60 | 9,91 | 0,44 | | 0,30 | 0,30 | | 0,09 | | | | | | |
| Шлам СКЦ ЖМЗ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Химический анализ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 65,0 | 0,35 | 0,09 | | | 10,1 | | | 0,44 | | | 0,07 | | | | | 0,05 | 0,06 |
| 56,5 | 0,18 | 0,08 | | | | | | 0,47 | 0,19 | | 0,07 | | 0,43 | | | 0,04 | 0,17 |

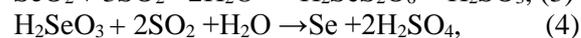
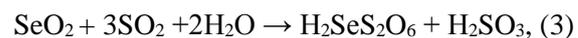
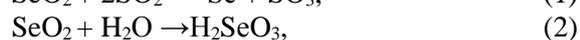
Примечание*: объединенный шлам, выделенный из каждых 10 м³ пульпы с интервалом 10 сут.

Методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии в шламе обнаружены соединения свинца: $PbSO_4$ (92,8 %) и $PbSeO_4$ (4,8 %); соединение селенистой кислоты; три различные модификации элементного селена неустановленной структуры (0,4; 0,9 и 1,1 %) [25, 26]. Впервые установлено, что селен в шламах сернокислотных цехов медной отрасли металлургической промышленности находится не только в элементном состоянии, как это представляется в учебных и периодических изданиях. Нужно сказать, что при расшифровке дифрактограммы специалисты столкнулись с трудностью установления вещественного состава шлама из-за наложения дифракционных рефлексов соединений с низкой интенсивностью с дифракционными рефлексами $PbSO_4$ сильной интенсивности. Работы по уточнению вещественного состава шлама продолжаются.

Техническим руководством БМЗ (по просьбе сотрудников ИМиО) предоставлена информация по содержанию в сбрасываемой пульпе шлама и селена в промывной серной кислоте, которые наряду с другими проверяемыми заводом параметрами в настоящее время также контролируются. Все это подтверждает достоверность полученных результатов. Причем селен содержится только в растворе. Пробы анализировали ежедневно в течение нескольких месяцев. Эти данные были проанализированы, обработаны и представлены более компактно в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что содержание шлама в пульпе, выводимой из десорбера и скруббера Вентури, колеблется от 0,032 до 8,664 г/м³ (десорбер) и от 0,034 до 14,352 г/дм³ (скруббер Вентури). Соответственно и селена от 33 до 76 мг/дм³ и от 15 до 110 мг/дм³. Резкие колебания содержания шлама в пульпе промывной серной кислоты свидетельствуют о нестабильной работе системы газоочистки металлургических газов.

Концентрация селена, как известно из литературы, зависит от температуры раствора, концентрации серной кислоты [21, 28], а также от времени между отбором пробы и фактическим определением в ней селена, так как селен со временем выпадает в осадок за счет протекания окислительно-восстановительных реакций [21]:



Поэтому сделано допущение, что при определении селена в растворе возможны отклонения от фактического содержания.

Таблица 4 – Содержание в промывной серной кислоте СКЦ БМЗ шлама и селена (заводские данные)

| Содержание шлама промывной серной СКЦ БМЗ, г/дм ³ | | | | |
|--|---------------|----------|------------------|----------|
| дата отбора раствора, месяц, год | десорбер | | скруббер Вентури | |
| | Колебания | среднее* | Колебания | среднее* |
| Декабрь, 2013 | 5,79 - 0,600 | 2,25 | 4,871 - 0,397 | 1,65 |
| Январь, 2014 | 8,664 - 0,032 | 2,15 | 4,154 - 0,285 | 1,66 |
| Февраль, 2014 | отключен | | 7,377 - 0,675 | 3,08 |
| Март, 2014 | | | 4,303 - 1,005 | 3,30 |
| Апрель, 2014 | | | 7,447 - 0,034 | 1,37 |
| Май, 2014 | | | 14,352 - 1,248 | 3,15 |
| Концентрация Se в растворах, мг/дм ³ | | | | |
| Декабрь, 2013 | 75-52 | 62,2* | 81 - 48 | 65,0* |
| Январь, 2014 | 76-33 | 58,1* | 88 - 44 | 60,3 |
| Февраль, 2014 | отключен | | 110 - 61 | 82,4 |
| Март, 2014 | | | 90 - 39 | 64,3 |
| Апрель, 2014 | | | 73 - 15 | 29,0 |
| Май, 2014 | | | 85 - 34 | 46,4 |
| Примечание* расчетные данные | | | | |

Тем не менее, можно считать, что данные завода подтвердили результаты ИМиО о высоком содержании селена в пульпе промывной серной кислоты СКЦ БМЗ. По заводским данным, учитывающим минимальные и максимальные численные значения объемов пульпы ПСК, сбрасываемой на очистные сооружения, и среднемесячные концентрации в ней селена, рассчитано количество теряемого в год ценного металла, уже извлеченного из добытого минерального сырья. Предварительные расчеты показали, что с

растворами промывной серной кислоты СКЦ БМЗ в среднем в год теряется до 30 % селена, от производимого из медеелектролитных шламов. Потери селена, рассчитанные по содержанию шлама в пульпе и селена в нем, составили 40 %.

Кроме высокого содержания селена в шламе СКЦ БМЗ, обнаружены и значительные содержания йода (0,33 мас. %) и рения (0,12 – 0,14 мас. %). Качественный и количественные составы шламов зависят от составов перерабатываемого сырья. В подтверждение сказанного в таблице 3 приведен химический состав шлама СКЦ ЖМЗ, в котором содержится всего лишь 0,18 – 0,35 мас. % селена.

Выводы. Таким образом, учитывая, что БМЗ проектирует участок по извлечению рения из промывной серной кислоты с получением перрената аммония, из которой шлам должен выводиться в самостоятельный продукт, и наличие производства селена, шлам СКЦ можно считать существенным сырьевым источником селена. И не только селена, но и рения, и йода, а с точки зрения экологии и ртути.

Кроме того, по прогнозу аналитиков, в перспективе ожидается дефицит селена на рынке из-за перехода получения меди из халькопиритных руд по технологии SW-EW (обжиг – выщелачивание – электроэкстракция) без образования медеелектролитных шламов [2]. В связи с этим вовлечение шлама СКЦ БМЗ в качестве сырьевого источника с целью извлечения селена, в перспективе рения и йода крайне актуально.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК по гранту «Разработка и реализация инновационных технологий, обеспечивающих повышение извлечения цветных, благородных, редких, редкоземельных металлов и решение производственных задач промышленных предприятий Республики Казахстан на 2018 - 2020 годы».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Наумов А.В. Состояние и перспективы мирового рынка селена // Цветная металлургия. – 2007. – № 5. – С. 12–20.
- 2 Кульчицкий Н.А., Наумов А.В. Современное состояние рынков селена и соединений на его основе // Цветная металлургия. Известия вузов. – 2015. – № 3. – С. 43–47. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-3-40-48.
- 3 Кульчицкий Н.А., Наумов А.В. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка // Наноинженерия. – 2014. – № 1. – С. 19 – 27.

4 Andersson B.A. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. // Progress in Photovoltaics. – 2000. – № 8. – P. 61–76. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<61::AID-PIP301>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<61::AID-PIP301>3.0.CO;2-6)

5 Green M.A. Improved estimates for Te and Se availability from Cu anode slimes and recent price trends. // Progress in Photovoltaics. – 2006. – № 14. – P. 743–751.

6 Гавришук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1031–1049.

7 Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. Редкие и рассеянные элементы. – М.: МИСиС, 2003. Т. 3. – 438 с.

8 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия, 1991. – 431 с.

9 Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь». – Екатеринбург: Уральский университет, 2015. – 112 с.

10 Мاستюгин С.А., Волкова Н.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Монография. – Екатеринбург: УрФУ, 2013. - 258 с.

11 Петров Г.В., Чернышев А.А., Ковалев Б.Н., Андреев Ю.В. Совершенствование технологии попутного получения селена при переработке анодных шламов электролиза меди // Записки Горного института. Санкт-Петербург. – 2011. – Т. 192. – С. 58–60.

12 Xue Jiao Li, Hong Ying Yang, Zhe Nan Jin, Guo Bao Chen, and Lin Lin Tong. Transformation of selenium-containing phases in copper anode Slimes during leaching // The Minerals, Metals & Materials Society. – 2017. – V. 69. – №. 10. – P. 1931–1938.

13 Yasin Kilic, Guldem Kartal, Servet Timur. An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes// International Journal of Mineral Processing. – 2013. – V. – 124. – P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.006>.

14 Fu-yuan Zhang, Ya-jie Zheng, Guo-min Peng Selection of reductants for extracting selenium and tellurium from degoldized solution of copper anode slimes // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – V. 27. – P. 917 - 924. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\) 60108-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17) 60108-0)

15 Dian-kun Lu, Yong-feng Chang, Hong-ying Yang, Feng Xie Sequential removal of selenium and tellurium from copper anode slime with high nickel content // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – P. 1307–1314. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63729-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63729-3)

16 Мельников Ю.Т., Кравцова Е.Д., Криницын Д.О. Гидрометаллургические технологии переработки шламов электрорафинирования меди и никеля // Цветные металлы. – 2017. – № 5. – С. 44–48. DOI: 10.17580/tsm.2017.05.06

17 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.

18 Абишева З.С., Загородняя А.Н. Вклад института металлургии и обогащения в организацию производства соединений рения и изотопа осмий-187 в Казахстане // Вестник МИТХТ. – 2013, – Т. 8., № 3. – С. 34-48

19 Арешина Н.С., Касиков А.Г., Мальц И.Э., Кузнецов В.Я. Утилизация некондиционных сернокислых растворов и пульп газоочистки комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 8. – С. 32–38.

20 Касиков А.Г., Арешина Н.С., Мальц И.Э. Гидрометаллургическая переработка отходов газоочистки медно-никелевого производства // Цветные металлы–2010: матер 2-го междунар. конгр., Раздел VIII Промышленная и экологическая безопасность.– Красноярск, Россия, 2 сентября, 2010. – С. 721-727.

21 Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. – М: Металлургия, 1968. – 339 с.

22 Непенин Н.Н. Производство сульфитной целлюлозы. – М: Лесная промышленность, 1976. – Т. 1. - 624 с.

23 Абишева З.С., Загородняя А.Н., Бектурганов Н.С., Оспанов Е.А., Оспанов Н.А. Исследование сорбции рения из производственных растворов промывной серной кислоты Балхашского медеплавильного завода на анионите А170 // Цветные металлы. – 2012. – №7. – С. 57-61.

24 Загородняя А.Н., Абишева З.С., Садыканова С.Э., Шарипова А.С. Подготовка растворов от промывки металлургических газов медного производства для сорбционного извлечения из них рения // II-ая междунар. Казахстанско-Российская конф. по химии и хим. технол., посвящ. 40-летию КарГУ им. Е. А. Букетова: матер конф. – Караганда, Казахстан, 28 февраля – 2 марта 2012. – Т. I - С. 138-

25 Абишева З.С., Загородняя А.Н., Шарипова А.С., Садыканова С.Э., Сукуров Б.М. Качественный и вещественный составы осадков, содержащихся в растворах от промывки металлургических газов медного производства // II-ая междунар. Казахстанско-Российская конф. по химии и хим. технол., посвящ. 40-летию КарГУ им. Е. А. Букетова: матер конф. – Караганда, Казахстан, 28 февраля – 2 марта 2012. – Т. I - С. 30-33.

26 Linnik X.A., Amanzhova L.U., Sharipova A.S., Zagorodnyaya A.N. Valfrash copper-smelting plant sulfuric acid workshop's slime composition // Комплексное использование минерального сырья. – 2017. - № 4. – С. 42 – 48.

27 Храпунов В.Е., Требухов С.А., Марки И.А., Тулеутай Ф.Х., Требухов А.А. Извлечение селена из шламов сернокислотного производства вакуумным методом // Комплексное использование минерального сырья. – 2004. - № 4. - С. 42 – 48.

28 Васильев Б. Т., Отвагина М. И. Производство серной кислоты. – М.: Химия, 1985. 383 с.

REFERENCES

1 Naumov A.V. *Sostoyanie i perspektivy mirovogo rynka seleno* (State and prospects of the world selenium market). *Tsvetnaya metallurgiya=Non-ferrous metallurgy*. **2007**. 5, 12–20 (in Russ).

2 Kul'chitskij N.A. Naumov A.V. *Sovremennoe sostoyanie rynkov seleno i soedinenij na ego osnove* (The current state of the markets for selenium and compounds based on it) *Tsvetnaya metallurgiya. Izvestiya vuzov = Non-ferrous metallurgy. Proceedings of high schools*. **2015**. 3, 43-47. DOI: 10.17073/0021-3438-2015-3-40-48. (in Russ).

3 Kul'chitskij N.A., Naumov A.V. *Sovremennye optoelektronnye pribory na osnove selenida tsinka* (Modern optoelectronic devices based on zinc selenide) *Nanoinzheneriya = Nanoengineering*. **2014**. 1, 19 – 27. (in Russ).

4 Andersson B.A. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. *Progress in Photovoltaics*. **2000**. 8. 61-76. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<61::AID-PIP301>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<61::AID-PIP301>3.0.CO;2-6) (in Eng).

5 Green M.A. Improved estimates for Te and Se availability from Cu anode slimes and recent price trends. *Progress in Photovoltaics*. **2006**. 14. 743-751. (in Eng).

6 Gavrishchuk E.M. *Polikristallicheskiy selenid tsinka dlya infrakrasnoj optiki* (Polycrystalline zinc selenide for infrared optics) *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials*. **2003**. 39. 9, 1031-1049. (in Russ).

7 Korovin S.S., Bukin V.I., Fedorov P.I., Reznik A.M. *Redkie i rasseyannye elementy* (Rare and scattered elements). Moscow: MISiS. **2003**. 3. 438. (in Russ).

8 Zelikman A. N., Korshunov B. G. *Metallurgiya redkikh metallov* (Metallurgy of rare metals). Moscow: Metallurgy. **1991**. 431. (in Russ).

9 Lebed A.B., Nabojchenko S.S., Shunin V.A. *Proizvodstvo seleno i telluro na OAO «Uralehktromed»* (Production of selenium and tellurium at Uralelectromed OJSC). Ekaterinburg: Ural University. **2015**. 112. (in Russ).

10 Mastuyugin S.A., Volkova N.A., Nabojchenko S.S., Lastochkina M.A. *Shlamy elektroliticheskogo rafinirovaniya medi i nikelya*. *Monografiya* (Sludge of electrolytic refining of copper and nickel. Monograph). Ekaterinburg: UrFU. **2013**. 258. (in Russ).

11 Petrov G.V., Chernyshev A.A., Kovalev B.N., Andreyev Yu.V. *Sovershenstvovanie tekhnologii poputnogo polucheniya seleno pri pererabotke anodnykh shlamov elektroliza medi* (Perfection of technology of passing of selenium at processing of anode copper electrolysis slimes). *Zapiski Gornogo instituta. Sankt-Peterburg =Notes of the Mining Institute. St. Petersburg*. **2011**. 192, 58-60. (in Russ).

12 Xue Jiao Li, Hong Ying Yang, Zhe Nan Jin, Guo Bao Chen, and Lin Lin Tong. Transformation of selenium-containing phases in copper anode Slimes during

leaching. *The Minerals, Metals & Materials Society*. **2017**. 69. 10. 1931-1938. (in Eng.).

13 Yasin Kilic, Guldem Kartal, Servet Timur. An investigation of copper and selenium recovery from copper anode slimes. *International Journal of Mineral Processing*. **2013**. 124. 75-82. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.006>. (in Eng.).

14 Fu-yuan Zhang, Ya-jie Zheng, Guo-min Peng Selection of reductants for extracting selenium and tellurium from degoldized solution of copper anode slimes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **2017**. 27. 917 - 924. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60108-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60108-0) (in Eng.).

15 Dian-kun Lu, Yong-feng Chang, Hong-ying Yang, Feng Xie Sequential removal of selenium and tellurium from copper anode slime with high nickel content. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **2015**. 25. 1307-1314. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63729-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63729-3) (in Eng.).

16 Mel'nikov Yu.T., Kravtsova E.D., Krinitsyn D.O. *Gidrometallurgicheskie tekhnologii pererabotki shlamov elektrorafinirovaniya medi i nikelya* (Hydrometallurgical technologies for processing slurries of copper and nickel electrorefining). *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **2017**. 5, 44-48. DOI: 10.17580/tsm.2017.05.06 (in Russ.).

17 Areshina N.S., Kasikov A.G., Malts I.E., Zenkevich T.R. *Izвлечение selena iz produktov gazoochistki OAO «Kolskaya GMK»* (Extraction of selenium from gas cleaning products of OJSC Kolas MMC). *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **2011**. 11, 62-65. (in Russ.).

18 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N. *Vklad instituta metallurgii i obogashcheniya v organizatsiyu proizvodstva soyedineniy reniya i izotopa osmij-187 v Kazakhstane* (The contribution of the Institute of Metallurgy and Enrichment to the organization of the production of compounds of rhenium and the isotope of osmium-187 in Kazakhstan). *Vestnik MITKhT = Herald of MITHT*. **2013**. 8. 3, 34-48. (in Russ.).

19 Areshina N.S., Kasikov A.G., Malts I.E., Kuznetsov V.Ya. *Utilizatsiya nekonditsionnykh sernokislykh rastvorov i pulp gazoochistki kombinata «Severonikel» OAO «Kolskaya GMK»* (Utilization of substandard sulfuric acid solutions and gas cleaning pulp of the «Severonickel» Combine, OJSC Kolas MMC). *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya = Proceedings of high schools. Non-ferrous metallurgy*. **2008**. 8, 32-38. (in Russ.).

20 Kasikov A.G., Areshina N.S., Malts I E. *Gidrometallurgicheskaya pererabotka otkhodov gazoochistki medno-nikelevogo proizvodstva* (Hydrometallurgical processing of gas cleaning waste of copper-nickel production). *Tsvetnyye metally – 2010: Mater. 2-oy mezhdunar. Kongr.. Razdel VIII Promyshlennaya i ekologicheskaya bezopasnost.* (Non-ferrous metals – 2010: proceedings of 2nd International Congress. Section VIII Industrial and environmental safety). Krasnoyarsk, Russia. **2010**. 2 Sept. 721-727. (in Russ.).

21 Kudryavtsev A.A. *Khimiya i tekhnologiya selena i tellura* (Chemistry and technology of selenium and tellurium). Moscow: Metallurgy. **1968**, 339. (in Russ.).

22 Nepenin N.N. *Proizvodstvo sulfitoj tsellyulozy* (Production of sulphite pulp). Moscow: Forest industry. **1976**, 1. 624. (in Russ.).

23 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Bekturganov N.S., Ospanov E.A., Ospanov N.A. *Issledovanie sorbtzii reniya iz proizvodstvennykh rastvorov promyvnoy sernoj kisloty Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda na anionite A170* (Study of sorption of rhenium from industrial solutions of washing sulfuric acid of the Balkhash copper smelting plant on anionite A170). *Tsvetnyye metally = Non-ferrous metals*. **2012**. 7, 57-61. (in Russ.).

24 Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sadykanova S E., Sharipova A.S. *Podgotovka rastvorov ot promyvki metallurgicheskikh gazov mednogo proizvodstva dlya sorbtzionnogo izvlecheniya iz nikh reniya* (Preparation of solutions from flushing of metallurgical gases of copper production for the sorption extraction of rhenium from them). *2-aya mezhdunar. Kazakhstansko-Rossiyskoy konf. po khimii i khimicheskoy tekhnologii. posvyashchennoy 40-letiyu KarGU imeni. E. A. Buketova: mater. konf.* (2nd Intern. Kazakh-Russian conf. on chemistry and chemical technology, dedicated to the 40th anniversary of the Karaganda State University of E.A. Buketov). Karaganda. Kazakhstan. **2012**. 1. 138-142. (in Russ.).

25 Abisheva Z.S., Zagorodnyaya A.N., Sharipova A.S., Sadykanova S.E., Sukurov B.M. *Kachestvennyy i veshchestvennyy sostavy osadkov. sodержashchikhsya v rastvorakh ot promyvki metallurgicheskikh gazov mednogo proizvodstva* (The qualitative and material composition of the sediments contained in solutions from the washing of metallurgical gases of copper production) *2-aya mezhdunar. Kazakhstansko-Rossiyskoy konf. po khimii i khimicheskoy tekhnologii. posvyashchennoy 40-letiyu KarGU imeni. E. A. Buketova: mater. konf.* (2nd Intern. Kazakh-Russian conf. on chemistry and chemical technology, dedicated to the 40th anniversary of the Karaganda State University of E.A. Buketov). Karaganda. Kazakhstan. **2012**. 1, 30-33.

26 Linnik X.A., Amanzhova L.U., Sharipova A.S., Zagorodnyaya A.N. *Balrhash copper-smelting plant sulfuric acid workshop's slime composition. Kompleksnoye ispolzovaniye mineralnogo syria = Complex use of mineral resources*. **2017**. 4, 42-48. (in Eng.).

27 Khrapunov V.E., Trebukhov S.A., Marki I.A., Tuleutay F.Kh., Trebukhov A.A. *Izвлечение selena iz shlamov sernokislotochnogo proizvodstva vakuumnym metodom* (Extraction of selenium from slimes of sulfuric acid production by the vacuum method). *Kompleksnoye ispolzovaniye mineralnogo syria = Complex use of mineral raw materials*. **2004**. 4, 42 – 48. (in Russ.).

28 Vasil'ev B.T., Otvagina M.I. *Proizvodstvo sernoj kisloty* (Production of sulfuric acid). Moscow: Chemistry. **1985**. 383. (in Russ.).

А. Н. ЗАГОРОДНЯЯ

Металлургия және кен байыту институты, Қазақстан, Алматы, e-mail: alinazag39@mail.ru

БАЛҚАШ МЫС БАЛҚЫТУ ЗАУЫТЫНЫҢ КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫ ЦЕХЫНЫҢ ШЛАМЫ – КӘСПОРЫНДА БАЛАМА СЕЛЕНДІ АЛУ КӨЗІ. ШОЛЫП КАРАУ

Түйіндеме. Мақала, Балқаш мысбалқыту зауытындағы күкіртқышқылды цехтың шламдарынан селен өндірісіне қатысты саланы негіздеуге арналған. Пирометаллургиялық жолмен, мыс шихтасын қайта өндегенде селен, төрт техногенді өнімдерге таралады және айналдырылады: күкірт қышқылымен шаймалау, күкіртқышқылды және электролитті цехтардың шламы және электрлісүзгіштердің шаны. Әлемде селенді алу үшін негізгі шикізат ретінде, мыстыэлектролитті шламдар (90 %) мен целлюлоза-қағаз өнеркәсібі және химиялық өндірістің күкіртқышқылды шламдары (10 %) жатады. Metallургиялық, химиялық және целлюлоза-қағаз өнеркәсібіндегі шламдарының құрамындағы селенді салыстырмалы талдағанда, әлемдегі селенді алу шикізатының негізі көзі – мыстыэлектролитті шламдарға қарағанда, «Коль компаниясы» АҚ мен Балқаш мысбалқыту зауытындағы (БМЗ) күкіртқышқылды цехтарының шламдары ұқсас әрі анағұрлым жоғары болатындығы көрсетілді. БМЗ күкіртқышқылды цех шламдарының сапалы, сандық, гранулометриялық және заттық құрамы келтірілді. Ол, Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, I, Hg, Ni, Br, Bi, As, Sb, Ag, Cr, Mg, Mo, Ti, Mn, және органикалық қосылыстардан (шамамен алифатикалық қышқылдар) тұрады. Ондағы бір элементтің құрамы, бірнеше ондаған пайыздардан, ал басқалары – жүздеген үлесті пайыздардан тұрады. Селеннен басқалары да, бөліп алынды Se (4,6- 32,35 мас. %) Re (0,14 мас. %), I (0,33 мас. %) және Hg (0,57 мас. %). Шламузгіш элемент – қорғасын, сульфат түрінде. - 0,4+ 0 мм ірілік класста, 47,84 % Pb, 47,45 % Se, 55,31 % Re бөліп алынды. Сонымен қатар, әртүрлі ірілік класстағы элементтердің үлесі, анағұрлым ұқса: Pb (56,7–58,1 мас. %), Se (4,00–4,51 мас. %), Re (0,10–0,16 мас. %). Шламда селен үш түрлі модификацияланған элементті үлгімен, яғни селенит анионын құрайтын затпен және қорғасын селенатымен көрсетілді. Балқаш мысэлектролитты шламдарынан өңделінген, шламдармен бірге, тазалау ғимаратына жөнелтілетін селеннің 30–40 % жоғалады. Күкіртқышқылды цехтың шламдарындағы селеннің үлесі жоғары, болашақта, шайынды ерітіндіден ренийді бөліп алудың технологиясын енгізген кездегі жеке өнімді шығару, зауытта селен өндірісін қолдау және әлемде селеннің жетіспеушілігімен жаңа технологияны енгізу, жоғарыда көрсетілген шламдардан селен өндірісіне баурау нағыз дәлел болып табылады.

Түйінді сөздер: селен, мыс зауытындағы күкіртқышқылды цехтың шламы, сапалы, сандық, гранулометриялық және заттық құрамдар

A. N. ZAGORODNYAYA

JSC "Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation ", Almaty, Kazakhstan, e-mail: alinazag39@mail.ru

SLIME OF SULFURIC ACID WORKSHOP'S OF BALKHASH COPPER PLANT - ALTERNATIVE SOURCE OF PRODUCTION OF SELENIUM AT ORGANIZATION. REVIEW.

Abstract. The article covers the problems of possibility for involving selenium from the slime of the sulfuric acid shop of the Balkhash Copper Smelting Plant (BCSP) into the sphere of its production. At pyrometallurgical processing of copper charge, selenium is sublimated and distributed among four waste products: washing sulfuric acid, slimes of sulfuric acid and electrolyte shop, and electrofilter dust. In the world, the main raw material for the production of selenium is copper electrolytic sludge (90 %) and sludge of sulfuric acid production of the chemical and pulp and paper industry (10 %). A comparative analysis of selenium content in the slimes of the metallurgical, chemical and pulp and paper industries showed that the content of selenium in the slimes of the sulfuric acid shops of the BCSP and "Kola Company" JSC is identical and much higher than in copper electrolytic slimes – the main source of selenium in the world. The qualitative, quantitative, granulometric and material compositions of the slime of the BCSP's sulfuric acid shop are presented. It contains Pb, Se, Re, Al, Si, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd, I, Hg, Ni, Br, Bi, As, Sb, Ag, Cr, Mg, Mo, Ti, Mn, and organic compounds (presumably, aliphatic acids). The content of some elements is several tens of percent, others – hundredths of a percent. Interest for the recovery is Se (4.6–32.3 wt. %), and furthermore are Re (0.14 wt. %), I (0.33 wt. %), Hg (0.57 wt. %). Slime-forming element is lead in the form of its sulfate. Into the size class -0.4 + 0 the following are recovered Pb – 47.84 %, Se – 47.45 %, Re 55.31 %. The content of the elements in classes of different sizes is almost identical: Pb (56.7-58.1 wt. %), Se (4.00-4.51 wt. %), Re (0.10-0.16 wt. %). Selenium in the slime is in the forms of the elemental – of three modifications, lead selenate and a substance containing the selenite anion. With the slime disposed to sewage treatment plants, 30-40 % of selenium, produced from copper electrolyte slime in Balkhash, is lost. Following facts are a strong argument for involving these slimes into the sphere of selenium production. They are the high content of selenium in slime of sulfuric acid shop, in perspective taken out as an independent product when introducing the technology of rhenium extraction from washing solutions, the presence of selenium production at the plant and the predicted selenium deficit in the world due to introduction of new technologies.

Key words: selenium, sulfuric acid shop slime, copper plant, qualitative, quantitative, granulometric, substantial composition

Поступила 08.08.2018.