

В. Е. ХРАПУНОВ, С. А. ТРЕБУХОВ, И. А. МАРКИ\*, Ф. Х. ТУЛЕУТАЙ, А. А. ТРЕБУХОВ

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \*imarki@mail.ru

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ШЛАМОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА ВАКУУМНЫМ МЕТОДОМ

Приведены результаты исследований по разработке безреагентной вакуумной технологии извлечения селена из шламов сернокислотного производства ТОО «Казахмыс Смэлтинг» (г. Балхаш), которые в настоящее время не перерабатываются и сбрасываются на шламовые поля. Работа выполнена с применением вакуумного оборудования с привлечением современных методов анализа: атомно-эмиссионного, рентгено-флуоресцентного, электронно-микроскопического, рентгенофазового, химического. Показана возможность выделения селена из шламов в отдельный продукт, содержащий более 96 % основного компонента. Из-за повышенного содержания ртути в исходном шламе (более 3 %), трудно отделяемой вакуумным способом, дальнейшее рафинирование для получения марочного селена возможно вакуумной ректификацией или химическими методами. В целях экономии капитальных и эксплуатационных затрат рационально получаемый селен направлять в печь Калдо для переработки по существующей схеме.

**Ключевые слова:** шлам, селен, сернокислотное производство, серная кислота, вакуум, дистилляция, свинец, ртуть, йод, конденсация.

**Введение.** При сжигании селенсодержащего пирита в производстве серной кислоты селен окисляется кислородом воздуха до  $\text{SeO}_2$ , который восстанавливается сернистым газом до элементного селена, осаждающегося совместно с пылью в газоходах и пылеуловителях [1]. На медеплавильных заводах селен поступает в систему сернокислотного производства с газами из ватер-жакетов и обжиговых печей, где проводится обжиг медно-колчедановой шихты [2]. В зависимости от способа получения серной кислоты селен выделяется в свободном виде в отстойниках Gloverовой башни, в мокрых электрофильтрах и т.п., где накапливается в виде шлама [3].

Сернокислотные шламы получаются в процессе очистки обжигового сернистого газа от примесей. Элементный суспензированный селен осаждается вместе с пылью в отстойниках и холодильниках 1-х и 2-х промывных башен, образуя селенсодержащие шламы. Частично он выносятся из цикла промывной серной кислотой как в растворённом состоянии, так и с оставшимся в ней шламом. При последующей ступени очистки газа на мокрых электрофильтрах газ окончательно освобождается от селена,

который осаждается на электродах электрофильтров.

Классическая схема извлечения селена из шламов сернокислотного производства методом обжига многостадийна, энергоёмка и трудозатратна, предусматривает окисление селена при обжиге, растворение в воде с образованием селенистой кислоты, дальнейшее его восстановление, фильтрацию и сушку [4, 5]. При этом получается технический селен с содержанием основного компонента менее 98,0 %.

Шламы сернокислотного производства, образующиеся на ТОО «Казахмыс Смэлтинг» (г. Балхаш), в настоящее время не перерабатываются ввиду многостадийности, а следовательно, и дороговизны классической схемы извлечения селена из них методом обжига. При этом объём образующихся шламов составляет более 40,0 т в год, содержащих более 5,0 т селена.

Целью данной работы является изучение поведения селена и сопутствующих элементов при вакуумной дистилляции шламов сернокислотного производства, а также определение влияния основных факторов на степень отгонки селена из шламов.

**Методы анализа.** Работа выполнена с применением вакуумного оборудования с привлечением различных методов анализа: рентгено-флуоресцентного, электронно-микроскопического, рентгенофазового, минералогического. Аналитическое сопровождение осуществлялось на современном аналитическом оборудовании лучших мировых фирм, «PANalytical B.V.» (Голландия), «JEOL Ltd.» (Япония), «BERGHOF» (Германия), «Ветцлар» (Германия).

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов.** Проба шлама сернокислотного производства представлена жидкой пульпой тёмно-коричневого цвета с резким запахом с соотношением Ж:Т равным 1:1, pH – менее 1,0. После фильтрации пульпы был получен твёрдый осадок влажностью 24,16 %. Твёрдый осадок после отмывки до нейтральной реакции был

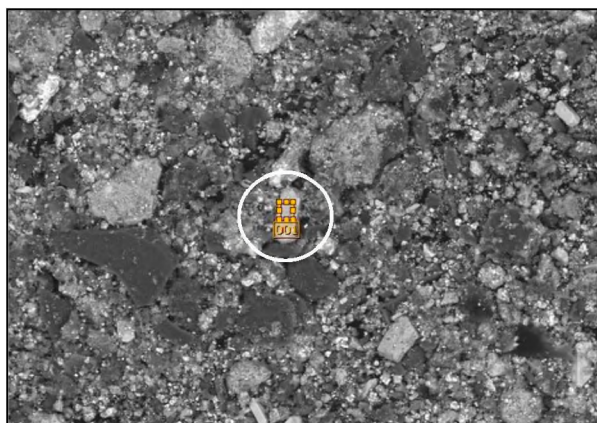
подвергнут сушке в вакуумном сушильном шкафу до остаточной влажности менее 1 %. Полученная таким образом проба сухого шлама являлась исходным материалом для проведения исследования.

Насыпная плотность сухого остатка равна 1,47 г/см<sup>3</sup> – без утряски мерного цилиндра и 2,0 г/см<sup>3</sup> – с утряской, угол естественного откоса равен 33°. Химическим анализом определено 12,5 % селена в пробе шлама. Результаты рентгено-флуоресцентного анализа исходной пробы шлама приведены в таблице 1.

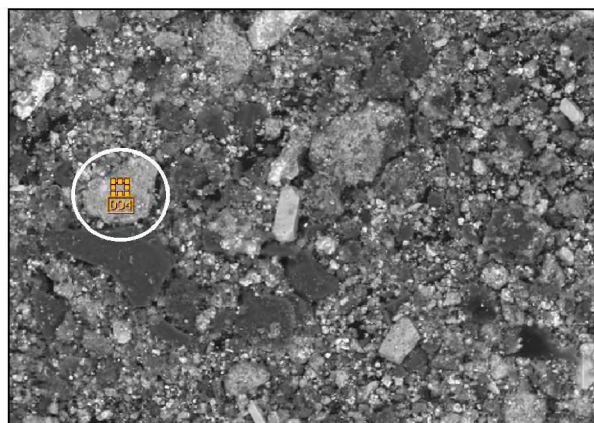
Исследование отдельных областей поверхности исходного шлама на электронном микроскопе при увеличении 1200х (рисунок 1) с последующим спектральным микроанализом показало, что материал крайне неоднородный.

Таблица 1 – Результаты рентгено-флуоресцентного анализа исходного шлама

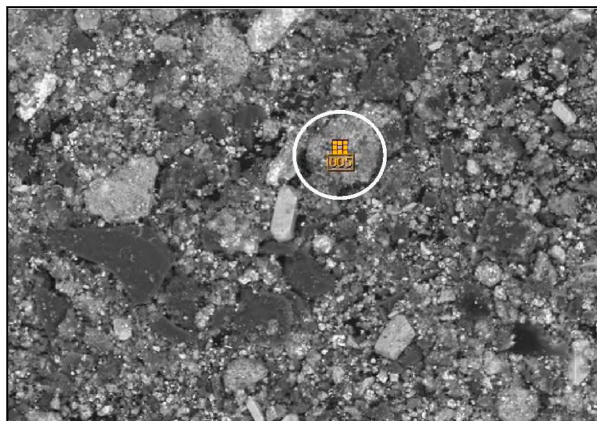
Элемент масс.%	Se 11,448	Pb 46,236	S 15,441	O 20,19	Hg 3,047	Si 1,504	Cd 0,406	I 0,441	Sb 0,103	Sb 0,103
Элемент масс.%	Mg 0,117	Cl 0,163	Cu 0,119	Zn 0,113	Ag 0,173	Bi 0,242	Al 0,089	K 0,07	Ti 0,025	Fe 0,073



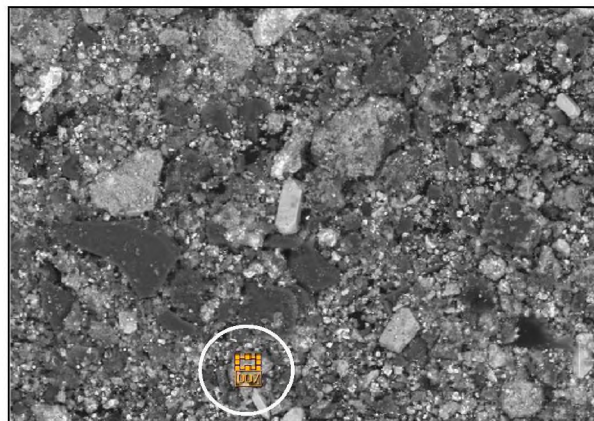
а



б



в



г

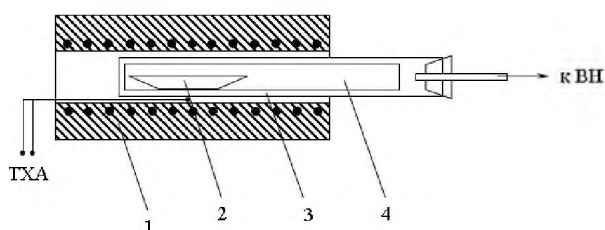
Рисунок 1 – Микрофотографии с указанием исследуемых областей поверхности шламов





селена из шлама сернокислотного производства проводилось на лабораторной вакуумной установке, схема которой приведена на рисунке 3.

Установка включает электропечь 1 с автоматическим контролем и регулированием тем-



1 – электропечь; 2 – алуноводовая лодочка с навеской исходного шлама; 3 – кварцевый реактор; 4 – разъемный фарфоровый конденсатор

Рисунок 3 – Лабораторная установка для вакуумной отгонки селена из шламов сернокислотного производства

пературы, кварцевый реактор 3, в котором установлен разъемный фарфоровый конденсатор 4. В конденсатор помещается лодочка 2 с навеской исследуемого вещества.

Навеска исследуемого материала массой 18-20 г помещалась в алуноводовую лодочку, которая устанавливалась внутри разъемного фарфорового конденсатора. Конденсатор устанавливался в кварцевый реактор. Перед экспериментом лодочка, разъемный фарфоровый конденсатор и кварцевый реактор взвешивались на аналитических весах. Система герметизировалась, и в ней создавалось заданное давление. Давление в системе измеряли при помощи барометра-анероида М110 с точностью  $\pm 133$  Па. Термопара ХА устанавливалась в изотермической зоне печи. Температуру в печи измеряли с точностью  $\pm 0,1$  °С и поддерживали автоматически при помощи цифрового терморегулятора – ОВЕН ТРМ1. До начала опыта печь перегревалась на 100 °С выше заданной условиями опыта температуры с целью сокращения индукционного периода (времени нагрева исследуемого материала до требуемой температуры), вследствие чего он составлял 1,5-2,0 минуты. Время начала опыта считали с момента установления в реакторе заданной температуры.

После окончания опыта кварцевый реактор извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры под вакуумом, после чего систему заполняли воздухом до атмосферного давления, разбирали, фиксировали изменения массы навески, фарфорового разъемного конденса-

тора и кварцевого реактора. О степени отгонки летучих составляющих судили по изменению массы навески, о степени отгонки селена – по содержанию селена в исходной пробе и в огарке.

Результаты исследования по определению влияния давления в системе на степень отгонки селена из шлама при  $t = 450$  °С,  $\tau = 30$  мин приведены в таблице 3. Максимальная степень отгонки селена (89-93 %) достигается в интервале давлений 0,13-0,67 кПа. С увеличением давления выше 0,67 кПа за 30 мин степень отгонки достигает 82,5 %, так как ухудшаются условия отвода продуктов отгонки из реакционного пространства и скорость процесса снижается.

При этом, при всех значениях давления над исследуемым веществом в горячей зоне наблюдается конденсация возгонов темно-серого цвета с металлическим блеском и в более холодных зонах – возгонов красного цвета.

Таблица 3 – Результаты экспериментов по отгонке селена из шламов сернокислотного производства при различном давлении

Р, кПа	Степень отгонки Se, %	Выход конденсата, %	Выход остатка, %	Содержание Se в остатке, %
0,13	93,28	17,196	84,127	0,769
0,67	89,31	16,781	84,869	1,131
1,33	82,54	16,321	84,599	1,999
6,65	63,37	8,361	92,979	4,193
13,3	58,89	8,379	92,551	4,706

В таблице 4 приведены результаты исследования по определению влияния продолжительности термообработки шламов в вакууме на степень отгонки селена из них при  $t = 450$  °С,  $P = 0,13$  кПа. Из приведенных данных в таблице видно, что с увеличением продолжительности термообработки шламов в вакууме увеличивается выход конденсата, а следовательно, и степень извлечения селена.

Таблица 4 – Результаты экспериментов по отгонке селена из шламов сернокислотного производства при различной продолжительности опыта

$\tau$ , мин.	Степень отгонки Se, %	Выход конденсата, %	Выход остатка, %	Содержание Se в остатке, %
5	7,42	3,99	95,16	10,599
10	40,11	5,84	93,15	6,856
20	92,18	15,873	82,517	0,895
30	93,28	17,196	84,127	0,769

Установлено, что максимальная степень отгонки селена в вакууме ( $P = 0,13$  кПа) достигается в интервале температур  $400-450$  °С. С дальнейшим повышением температуры степень отгонки селена снижается (с  $93,28$  % при  $450$  °С до  $80,57$  при  $650$  °С), вероятно за счёт образования более термически устойчивого селенида свинца, который по данным [5] образуется при температурах выше  $500$  °С в вакууме.

Получаемые возгоны представлены двумя формами (рисунок 4): тёмного цвета с металлическим блеском (в более горячей зоне конденсатора 1) и красного (в более холодной – 2).

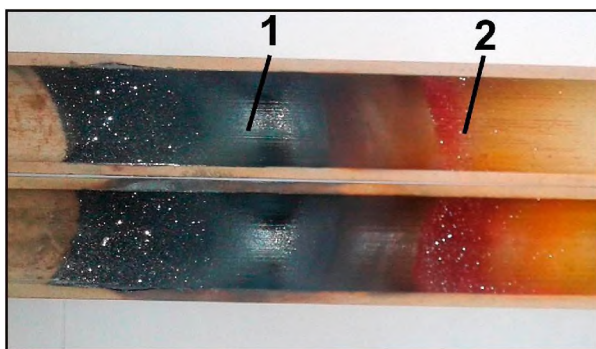


Рисунок 4 – Фотография разъемного конденсатора после отгонки селена

Как показал атомно-эмиссионный качественный спектральный анализ конденсата из зоны 1, полученного в результате вакуумной дистилляции шлама, он представляет собой селен, содержащий  $96,41$  % основного компонента.

Минералогический анализ красных возгонов из зоны 2 разъемного конденсатора при увеличении  $400\times$  в проходящем свете в иммерсионной среде показал, что исследуемое вещество состоит из монофазы  $HgI_2$  оранжево-красного цвета. Микрофотографии проб изготовлены на микроскопе OLYMPUS при увеличении  $400\times$  с помощью программы Stream BasicR (рисунок 5). Фаза анизотропная с плеохроизмом от оранжево-красного до кроваво-красного цвета, показатель преломления  $N \sim 2,6$ .

Кроме того, в горячей зоне внутри печи в разъемном конденсаторе над навеской исследуемого шлама сконденсировался материал, содержащий по данным рентгено-флуоресцентного анализа, масс. %: Se –  $44,563$ ; Hg –  $14,635$ ; O –  $19,32$ ; Pb –  $3,25$ ; S –  $1,644$ ; Si –  $0,964$ ; I –  $0,264$ ; Te –  $0,189$ ; Mg –  $0,359$ ; Al –  $0,209$ ; Cl –  $0,044$ ; Ca –  $0,026$ . Содержание других элемен-

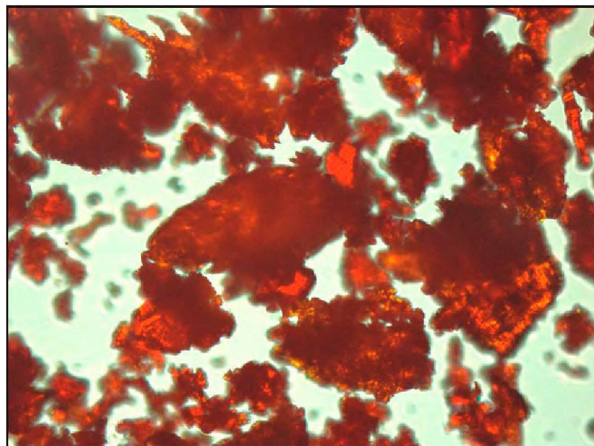


Рисунок 5 – Микрофотография красных возгонов

тов составляет от сотых до тысячных долей процента. Рентгенофазовым анализом определены следующие фазы, %:  $89,1$  –  $HgSe$  (тиманнит);  $3,8$  – Se (решётка моноклинная);  $3,5$  – Se (решётка орторомбическая);  $2,3$  – Se (решётка кубическая);  $1,3$  – Se (решётка гексагональная).

Результаты проведенных исследований показали, что шламы сернокислотного производства, которые в настоящее время направляются на шламовые поля и не перерабатываются из-за низкого содержания в них селена (менее  $15$  %), могут быть вовлечены в переработку. Разработанные в АО «ЦНЗМО» безреагентная вакуум-дистилляционная технология и аппаратура [7-9] позволяют извлечь из шламов сернокислотного производства более  $90$  % содержащегося в них селена в отдельный продукт, содержащий более  $96$  % основного компонента и дополнительно вовлечь в производство около  $5$  т селена. Получаемый из шламов селен содержит более  $96$  % основного компонента и до  $3$  % ртути, что близко к процентному содержанию ртути в исходном шламе. Однако, учитывая, что выход конденсата составляет менее  $20$  %, можно сделать заключение, что основная часть ртути удаляется в виде ее иодида, а наиболее трудно отделяемый селенид ртути конденсируется совместно с селеном. Следовательно, абсолютное содержание ртути в черновом селене снижается более чем в пять раз.

**Выводы.** В работе исследована возможность извлечения селена из шламов сернокислотного производства ТОО «Казахмыс Смэлтинг» безреагентным способом с применением вакуумной технологии. Установлено, что при оптимальных технологических параметрах вакуумной отгонки селена из шламов ( $t = 450$  °С,

$P < 0,67$  кПа) степень извлечения превышает 93 %. Полученный таким образом селен по большинству примесей, регламентируемых ГОСТом [10], соответствует марке СТ0, однако из-за повышенного содержания ртути он не является марочным. Как было показано ранее, селенид ртути при нагревании в вакууме испаряется конгруэнтно [11] и отделить его от элементного селена вакуумной дистилляцией крайне трудно. Поэтому дальнейшее рафинирование полученного селена можно осуществить традиционными химическими методами, что из-за незначительного его объема и необходимости организации дополнительного передела в условиях ТОО «Казахмыс Смэлтинг» нерационально.

Поэтому целесообразно получаемый из шламов серноокислотного производства продукт направлять в голову процесса селенового передела в печь Кальдо, что заметно не скажется на циркуляционной нагрузке и позволит дополнительно получать около 5 т чернового селена из ранее складированного продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Амелин А.Г., Яшке Я.В. Технология серной кислоты. 2-е изд. – М.: Высшая школа, – 1980. – 270 с.
- 2 Вольхин А.И., Елисеев А.И., Жуков В.П. Черновая медь и серная кислота (Физико-химические и технологические основы производства). – Челябинск: Книга, 2004. – 855 с.
- 3 Зефирова Н.С. Химическая энциклопедия. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1995. – Т. 4. – 641 с.
- 4 Пономарев В.Д., Букетов Е.А., Кононенко Г.А. Извлечение селена из шламов серноокислотного производства // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1959. – № 6. – С. 61-62.
- 5 Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура – М.: Высшая школа, 1961. – 286 с.
- 6 Исакова Р.А., Резняков А.А., Спивак М.М. Рафинирование селена. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 107 с.
- 7 Храпунов В.Е., Требухов С.А., Марки И.А., Адылканова М.А., Калдыбеков Ф.Х. Укрупненные испытания вакуум-дистилляционного рафинирования некондиционного чернового селена // Цветные металлы. – 2013. – № 7. – С. 75-80.

8 Инн. пат. 27273 Республика Казахстан. Установка для рафинирования чернового селена / Храпунов В.Е., Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Адылканова М.А.; опубл. 15.08.2013. Бюл. № 8. – 5 с.

9 Храпунов В.Е., Требухов С.А., Адылканова М.А., Калдыбеков Ф.Х., Марки И.А. Исследования по получению марочного селена из пылей рукавных фильтров аффинажного производства // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – № 4. – С. 52-57.

10 ГОСТ 10298-79. Селен технический. Технические условия. ИУС № 4. – 2004.

11 Молдабаев М., Абрамов А.С., Храпунов В.Е., Марки И.А., Требухов С.А., Садвакасов Д.А. Термическое поведение селенида ртути в вакууме // Комплексное использование минерального сырья. – 2003. – № 3. – С. 37-41.

#### REFERENCES

- 1 Amelin A.G., Yashke Ya.V. *Tekhnologiya sernoj kisloty*. 2-e izd. M.: Vysshaya shkola, 1980. 270 (in Russ.).
- 2 Vol'hin A.I., Eliseev A.I., Zhukov V.P. *Chernovaya med' i sernaya kislota (fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie osnovy proizvodstva)* – Chelyabinsk: Kniga, 2004. 855 (in Russ.).
- 3 Zefirov N.S. *Khimicheskaya ehntsiklopediya*. M.: Bol'shaya Rossijskaya Ehntsiklopediya, 1995, 4, 641 (in Russ.).
- 4 Ponomarev V.D., Buketov E.A., Kononenko G.A. *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1959. 6. 61-62 (in Russ.).
- 5 Kudryavtsev A.A. *Khimiya i tekhnologiya seleni i tellura*. M.: Vysshaya shkola, 1961, 286 (in Russ.).
- 6 Isakova R.A., Reznjakov A.A., Spivak M.M. *Rafinirovanie seleni*. Alma-Ata: Nauka, 1975, 107 (in Russ.).
- 7 Khrapunov V.E., Trebukhov S.A., Marki I.A., Adylkanova M.A., Kaldybekov F.Kh. *Tsvetnye metally*. 2013, 7, 75-80 (in Russ.).
- 8 Inn. pat. 27273 KZ. *Ustanovka dlya rafinirovaniya chernovogo seleni*. Khrapunov V.E., Trebukhov S.A., Abisheva Z.S., Marki I.A., Adylkanova M.A.; opubl. 15.08.2013, 8. 5 (in Russ.).
- 9 Khrapunov V.E., Trebukhov S.A., Adylkanova M.A., Kaldybekov F.H., Marki I.A. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2013, 4, 52-57 (in Russ.).
- 10 GOST 10298-79. *IUS № 4. Selen tekhnicheskij. Tekhnicheskie usloviya*. 2004 (in Russ.).
- 11 Moldabaev M., Abramov A.S., Khrapunov V.E., Marki I.A., Trebukhov S.A., Sadvakasov D.A. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2003, 3, 37-41 (in Russ.).

#### ТҮЙІНДЕМЕ

«Казахмыс Смэлтинг» ЖШС (Балқаш қаласы) күкіртқышқылы өндірісіндегі шламдардан селенді алудың реагентсіз вакуумдық технологиясы құрастыруды зерттеу үшін нәтижелер келтірілген, ол қазіргі уақытта өңделмейді және шламдар алаңына тасталады. 96 % басты компонентті құрайтын селенді шламдардан белек өнім ретінде бөліп алудың мүмкіндігі бар екендігі көрсетеді. Бастапқы шламдарда сынаптың құрамындағы мөлшері (3 % көп) болғандықтан вакуумды әдіспен бөлінуі қиындатылған, сондықтан маркалы

селен алу үшін тазалауға вакуумдық ректификациялау немесе химиялық әдісі қолданылады. Капиталды және пайдаға асыру шығындарын үнемдеу мақсатында алынған селенді Калдо пешіне бар сұлба бойынша өңдеуге жіберу тиімді.

**Түйін сөздер:** шлам, селен, күкірт қышқылы өндірісі, вакуум, дистилляция, сынап, йод, қорғасын, конденсация.

#### SUMMARY

The results of studies on development of technology for nonchemical vacuum extraction of selenium from sludge of sulfuric acid production of «Kazakhmys Smelting» Ltd (Balkhash) are presented. Currently slimes are not recycled and they are dumped to the sludge fields. There is shown a possibility of separation of selenium from sludge into a separate product containing more than 96 % of the main component. Because of the high content of mercury in the initial sludge (more than 3 %), which is difficult to detach by vacuum method, further refining to produce branded selenium may be done by vacuum distillation or chemical methods. In order to save capital and operating costs it is rational to transfer obtained selenium into the furnace Kaldo for processing under the existing scheme. The research was executed with application of the vacuum equipment and modern methods of the analysis: atomic-emission, X-ray-fluorescent, electron-microscopic, roentgen-phase, chemical.

**Keywords:** slime, sludge, selenium, sulfuric acid production, vacuum, distillation, lead, mercury, iodine, condensation.

*Поступила 03.10. 2014*



УДК 669.33

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4. 2014

*Т. А. ЧЕПУШТАНОВА\*, А. М. МАМБЕТЖАНОВА, В. А. ЛУГАНОВ*

*Казахский национальный технический университет имени К. И. Сатпаева,  
Алматы, \*tanya2305@list.ru*

### ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АРСЕНАТ-КАЛЬЦИЕВОГО КЕКА ЗАО «ЮЖПОЛИМЕТАЛЛ»

Установлен механизм термического разложения технологического и синтезированного арсената кальция. Анализ макроскопических и микроскопических свойств образца показал, что размер зерен арсенат-кальцевого кекка и синтезированного арсената кальция 1,25-0,92 мм. На основании термогравиметрических исследований технологического арсенат-кальцевого кекка в атмосфере воздуха, азота и в вакууме установлено, что в интервале температуры 380-490 °С протекает процесс дегидратации ортоарсената кальция с потерей кристаллизационной влаги. При дальнейшем повышении температуры развиваются процессы разложения сопутствующих соединений –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Рентгенофазовый анализ синтезированного образца показал идентичность его арсенату кальция  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выполнен полный комплекс физико-химических методов анализа исходных проб ЗАО «Южполиметалл» для последующего технологического процесса обезвреживания данного продукта.

**Ключевые слова:** мышьяк, арсенат-кальцевый кек, физико-химические исследования, синтез, термический анализ.

**Введение.** В «Концепции экологической безопасности Республики Казахстан» предусмотрена экологизация экономики путем развития ресурсосберегающих технологий и совершенствования экономических механизмов природопользования. В настоящее время наиболее приоритетными технологиями становятся техноло-

гии, направленные на переработку отходов металлургических производств с последующим обезвреживанием и доизвлечением цветных металлов [1, 2].

Большая экологическая проблема связана с выводом мышьяка из технологического цикла металлургических заводов в форме условно-