



УДК 699.243.82

DOI: 10.31643/2020/6445.32



МРНТИ 53.37.35

Получение из шлама сернокислотного цеха балхашского медного завода сelenового концентрата и извлечение из него селена в раствор

* Загородняя А. Н., * Шарипова А. С., Линник К. А., Рузахунова Г. С.

Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, Алматы, Казахстан

* Электронная почта автора: a_sharipova@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

Статья поступила: 05.08.2020

Рецензирование: 26 августа 2020

Принята в печать: 13 октября 2020

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты укрупненно-лабораторных испытаний получения из шлама сернокислотного цеха (далее: шлам) Балхашского медеплавильного завода сelenового концентрата и извлечению из него селена в раствор. Этот шлам в отличие от аналогичных шламов заводов цветной металлургии существенно отличается химическим и вещественным составами, особенно по содержанию селена (4,6 - 12,5 мас. %). Вовлечение его в сферу производства позволит увеличить выпуск селена более чем на 20 %, от получаемого заводом из медеэлектролитных шламов. Шлам промыт водой от серной кислоты, высушен при 105 °С. Селеновый концентрат получали последовательным выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия и азотной кислоты, селен из концентрата выщелачивали растворами сульфита натрия (атмосферное давление) и гидроксида натрия (высокое давление, автоклавное выщелачивание). Шлам, концентрат, кеки, осадки, выделенные из растворов, и растворы анализировали с использованием современных приборов нового поколения: спектрометр с индуктивно связанной плазмой Optima-8300, рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр Axios, атомно – эмиссионный спектроскоп Optima 2000, дифрактометр D8 Advance, ИК – Фурье спектрометр Avatar 370. Из шлама, содержащего, мас.: 51,2 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg и другие элементы, получен селеновый концентрат состава, мас. %: 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg. Приведены технологические показатели получения концентрата, %: выход концентрата - 20,74, извлечение Pb - 0,81, Se - 98,23, Hg - 99,50. В концентрате по данным РФА и ИК-спектроскопии из 10-ти веществ селена, содержащихся в шламе (приведены в статье), остаются элементный селен и селенид ртути. Извлечение селена из концентрата в раствор составило, %: сульфитом натрия – 76,84, гидроксидом натрия - 89,65. Пульпа от вскрытия концентрата раствором гидроксида натрия фильтровалась очень плохо. В фильтрах содержалась взвесь коллоидного типа, которую не удалось отфильтровать ни под вакуумом, ни центрифугированием. Поэтому для определения качественного и вещественного составов фильтратов получали соли, выпаривая определенный и затем нейтрализованный их объем до сухого состояния. Установлено, что из концентрата растворами обоих реагентов выщелачивается только элементный селен, а селенид ртути остается в кеках. Причем из селенсодержащих растворов сульфита натрия со временем вновь частично выпадал элементный селен, в солях содержится только элементный селен. Дается объяснение перехода растворимых солей селена в его элементное состояние. Несмотря на более высокое извлечение селена из концентрата методом выщелачивания в автоклавах, учитывая оборудование, сложность его обслуживания, фильтрацию пульпы и химический состав фильтратов, предпочтительнее использовать прием выщелачивания сульфитом натрия.

Ключевые слова:

шлам, селен, свинец, ртуть, концентрат, выщелачивание, азотная кислота, карбонат, сульфит и гидроксид натрия.

Информация об авторах:

Загородняя Алина Николаевна

Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории редких рассеянных элементов, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-8252-8954>, e-mail: alinazag39@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

Шарипова Айнаш Сугурбековна

Кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории редких рассеянных элементов, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-2618-9521>, e-mail: a_sharipova@mail.ru;

Линник Ксения Александровна

Магистр, инженер лаборатории редких рассеянных элементов, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-0683-1409>, e-mail: xenija_linnik@mail.ru, k.linnik@satbayev.university

Рузахунова Галия Сулейменовна

Кандидат технических наук, заведующая лабораторией физических методов анализа, Satbayev University, Институт Металлургии и Обогащения, 050013, ул. Шевченко, 29/133, Алматы, Казахстан, <https://orcid.org/0000-0002-5843-662X>, e-mail: galiya_suleymen@mail.ru

Введение

Получение серной кислоты из металлургических газов Балхашского медного завода (БМЗ) сопровождается большим количеством пульпы, которая, являясь техногенным образованием, без выделения из нее шлама сбрасывается на очистные сооружения. Сотрудниками АО «Институт металлургии и обогащения» (АО «ИМиО») установлено, что с пульпой в год теряется до 3-х тонн селена, более 30 % селена, от получаемого на этом заводе из медьэлектролитных шламов, и ряд других ценных элементов [1, 2]. Причем основное количество селена сосредоточено в растворе (концентрация 7 – 12 мг/дм³); селена – в шламе (содержание 0,58 – 37 мас. %). АО «ИМиО» выполнен большой комплекс технологических исследований по рению и селену, учитывая их востребованность в мире. В результате разработана и проверена в полупромышленном масштабе сорбционная технология извлечения рения из растворов [3], получен селеновый концентрат [4-8]. К сожалению, шламы сернокислотных цехов металлургических заводов не вовлечены в сферу производства селена. В мировой практике вопросами его извлечения из техногенных образований газоочистки от переработки медно-никелевых концентратов на заводах АО «Кольская горно-металлургическая компания» (АО «КГМК») занимаются только в России (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева) и Казахстане (АО «ИМиО»). Российскими учеными изучено поведение селена в процессе сухой и мокрой очистки пылегазовой смеси пирометаллургических переделов медных и никелевых концентратов; определены его содержания в техногенных материалах; предложены способы извлечения из промывной серной кислоты, пульпы и кеков (шламов) и получения селенового концентрата из селеносодержащих осадков, выделенных из растворов, и кеков, и получение металлического селена из концентрата [9–18]. АО «ИМиО» из шлама БМЗ также получен селеновый концентрат последовательным выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия и азотной кислоты. Следует отметить, что химический и вещественный составы селеносодержащих техногенных образований газоочистки и полученных из них селеновых концентратов БМЗ и АО «КГМК» существенно различаются [2, 9].

В настоящее время техногенные образования всех отраслей промышленности, с одной стороны, являются серьезной проблемой для окружающей природной среды: они, как правило, накапливаются и занимают огромные территории. С другой стороны, в твердых и жидких техногенных образованиях концентрируются ценные элементы, сопутствующие основному металлу, поэтому их можно рассматривать как сырье. Вовлечение в сферу производства пульпы сернокислотного цеха БМЗ позволит не только расширить ассортимент востребованной товарной продукции и снизить себестоимость меди.

Цель данной работы: получение селенового концентрата из шлама БМЗ в укрупненно-лабораторных условиях и извлечение из него селена в раствор.

Извлечение селена в раствор из различных твердых техногенных образований осуществляют пирометаллургическими и гидрометаллургическими методами при атмосферном и повышенном давлении (выщелачивание в автоклавах) [19-24]. Сопоставительный анализ, которых показал, что пирометаллургические методы являются энергозатратными, сложными в аппаратном оформлении и сопровождаются образованием пылегазовой смеси, вновь поступающей в систему газоочистки [19, 20, 23]. В этой связи предпочтение было отдано гидрометаллургическим методам.

В качестве выщелачивающих реагентов для технологических и аналитических целей исследованы окислители (HNO₃, KMnO₄, MnO₂, CuO, H₂O₂, KNO₃, Cl₂, CaOCl₂), соли (FeCl₃, CuCl₂, Fe₂(SO₄)₃, Na₂SO₃) и NaOH [19-24]. Причем некоторые из них окисляют только элементный селен, в частности, HNO₃ с образованием селенистой кислоты; другие - газообразный Cl₂ и CaOCl₂ - элементный селен и селениды с образованием селенистой и селеновой кислот. Растворами NaOH и Na₂SO₃ извлекается только элементный селен в виде солей Na₂SeO₃ или Na₂SeO₄ и Na₂SeO₃ или Na₂SO₃Se соответственно.

Для извлечения селена из концентратов, полученных из техногенных образований сернокислотного производства АО «КГМК», апробированы растворы соляной кислоты, смесь соляной и серной кислот с добавлением окислителя (не указан) и сульфит натрия [9]. Результаты экспериментов по выбору выщелачивающего реагента и их обсуждение не приводятся. Констатируется, «...что наиболее

технологически приемлемым с точки зрения последующего получения селена является выщелачивание 20 %-м раствором сульфита натрия при температуре, близкой к температуре кипения, и соотношении твердой и жидкой фаз 1:10–1:20». Приведен химический состав концентратов и кеков после их выщелачивания раствором сульфита натрия заводов «Североникель» и «Печенеганикель». Оба концентрата идентичны по элементному составу (Se, Te, Pb, Ni, Cu, Fe, As, Zn, Re, Co, Sn, Sb), но различаются по содержанию элементов. Особенно по содержанию селена (65,6 и 11,5 мас. %). При условиях проведения экспериментов извлечение селена в раствор составило «...94,0–99,5% при убыли веса твердой фазы 80–87%». В кеках обнаружены те же элементы, что и в концентратах, но содержание их возросло. По данным рентгенофазового анализа основной фазой в кеках является оксид никеля(II).

На основании анализа публикаций по выщелачиванию селена различными реагентами, учитывая их химические свойства, использование в практике, стоимость, возможность приобретения нами выбраны сульфит и гидроксид натрия.

Экспериментальная часть

Материалы, реагенты. Шлам сернокислотного цеха БМЗ (далее: шлам), карбонат натрия (ГОСТ 5100-85), азотная кислота (ГОСТ 4461-77), сульфит натрия (ГОСТ5644-75), гидроксид натрия (ГОСТ4328-77).

Методы анализа. Рентгенофлуоресцентный - РФЛ (волнодисперсионный спектрометр Axios), химический (спектрометр с индуктивносвязанной плазмой Optima-8300) для количественного определения элементов в шламе, концентрате, кеках и растворах; рентгенофазовый - РФА (дифрактометр D8 Advance); инфракрасная спектроскопия - ИК (ИК – Фурье спектрометр Avatar 370 Thermo Nicolet) для определения фазового состава и группировок в осадках. Идентификацию соединений свинца и селена в шламе и кеках и их группировок проводили по [25-33].

Методика проведения экспериментов. Шлам отмыт водой от кислоты, высушен при 105 °С до постоянного веса, растерт, усреднен квартованием, проанализирован на химический и вещественный составы.

Получение селенового концентрата. Концентрат получали последовательным выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия и азотной кислоты на установке, включающей термостат, ячейку с рубашкой и обратным холодильником, мешалку с регулируемым числом оборотов, воронку Бюхнера, колбу Бунзена (рисунок 1).



1-термостатированная ячейка с холодильником, 2 – мешалка с регулируемым числом оборотов, 3 – термостат

Рисунок 1 - Установка для выщелачивания шлама и селенового концентрата

В ячейку объемом 1 дм³ заливали раствор карбоната натрия, нагревали до заданной температуры, навеску шлама засыпали порционно при включенной мешалке и скорости ее вращения 600 об/мин. По истечении заданного времени горячую пульпу фильтровали под вакуумом через предварительно нагретую воронку. Карбонатный кек возвращали в эту же ячейку с предварительно нагретым раствором азотной кислоты. Горячую пульпу фильтровали также через нагретую воронку. Фильтраты сливали в сухие индивидуальные емкости. Селеновый концентрат промывали на фильтре горячей дистиллированной водой от раствора, контролируя отмывку по реакции с раствором хлорида бария. Промытый концентрат высушивали до постоянного веса при 105 °С, растирали, усредняли квартованием, анализировали на химический и вещественный составы.

Извлечение селена из концентрата в раствор. Селен из концентрата извлекали двумя способами: при атмосферном (выщелачивание раствором сульфита натрия) и повышенном давлении (выщелачивание раствором гидроксида натрия в автоклавах). Выщелачивание концентрата сульфитом натрия

проводили на установке (рисунок 1) по аналогии со шламом; гидроксидом натрия на установке (рисунок 2).



Рисунок 2 - Автоклавная установка (а), автоклав с фторпластовым стаканом (б)

Во фторпластовые стаканы заливали необходимый объем раствора гидроксида натрия заданной концентрации; засыпали навеску концентрата, перемешав её палочкой из фторпласта; затем стаканы помещали в автоклав, который закрывали и помещали его термостат, задав температуру 230 °С. По истечении заданного времени отключали нагрев и охлаждали автоклав до температуры атмосферы. Пульпу фильтровали под вакуумом через фильтр синяя лента. Кек на фильтре промывали дистиллированной водой до pH=7.

Шлам, концентрат и кеки анализировали на химический и вещественный составы, растворы только на свинец, селен и ртуть. В статье приводятся и осуждаются результаты, касающиеся только свинца, селена и ртути. В некоторых случаях при обсуждении результатов приводятся данные и по другим элементам.

Результаты и обсуждение

Получение селенового концентрата из шлама. Промытый влажный шлам белозеро-розового цвета с незначительными вкраплениями черного цвета, сухой – серый. Изменение цвета шлама обусловлено переходом селена красной модификации в черную при высушивании шлама при 105 °С. Химический состав шлама, мас. %: 51,2 Pb; 12,5 Se; 6,5 S; 3,21 Hg; 1,87 Si; 0,54 I; 0,24 Bi; 0,2 Ag; 0,11 Zn; 0,09 Cu; 0,09 Al; 0,05 Br; 0,054 Ti; 0,04 Sr; 0,03 Ni. Вкрапления черного цвета, возможно, – уголь, применяемый для плавки медной шихты.

Определение форм нахождения селена и свинца в шламе РФА затруднительно из-за наложения дифракционных рефлексов веществ селена низкой интенсивности с дифракционными рефлексами сульфата свинца сильной интенсивности [6]. Дифрактограмма

шлама приведена на рисунке 3а, примерное содержание только соединений свинца и селена представлено в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что основным соединением в шламе является $PbSO_4$, в нем содержатся также элементный селен 2-х модификаций, в незначительных количествах селеносодержащие соединения свинца и ртути [25]. Однако из-за различных интенсивностей дифракционных рефлексов веществ изучаемых элементов и различного содержания их в шламе, наличие некоторых селеносодержащих соединений под вопросом. Возможно, они находятся в шламе в виде вкраплений.

Таблица 1 - Содержание соединений селена и свинца в шламе, концентрате

Формула	Содержание, %		
	шлам	селеновый концентрат	
		проба № 1	проба № 2
$PbSO_4$	69,1	9,6	10,4
Se, syn	5,0	34,6	36,1
Se	3,0	Не обнаружено	
$PbSO_4PbSeO_4$	6,1		
$PbSeO_3$	0,9		
$PbS_{0,5}Se_{0,5}$	0,6		
$HgSeO_4$	7,7		
$HgSeO_4HgO$	0,7		
$HgSe_{0,7}S_{0,3}$	0,2		
HgSe,	1,3	11,2	13,0
SeO_2	4,4	Не обнаружено	
$Mg(HSeO_3)_2(H_2O)_3$		8,5	

ИК-спектроскопия (рисунок 3в) подтвердила наличие $PbSO_4$ - 1175 (1174), 1057 (1059), 968, 632, 599 cm^{-1} [26, 28, 31], $PbSeO_4$, - 834, 800 (801) cm^{-1} [28], возможно есть и SeO_3^{2-} - 800 (801) cm^{-1} [28].

Выщелачивание шлама проводили последовательным выщелачиванием раствором соды с получением карбонатного кека и выщелачиванием его раствором азотной кислоты с получением селенового концентрата (далее: концентрат). Условия каждой операции приведены в таблице 2.

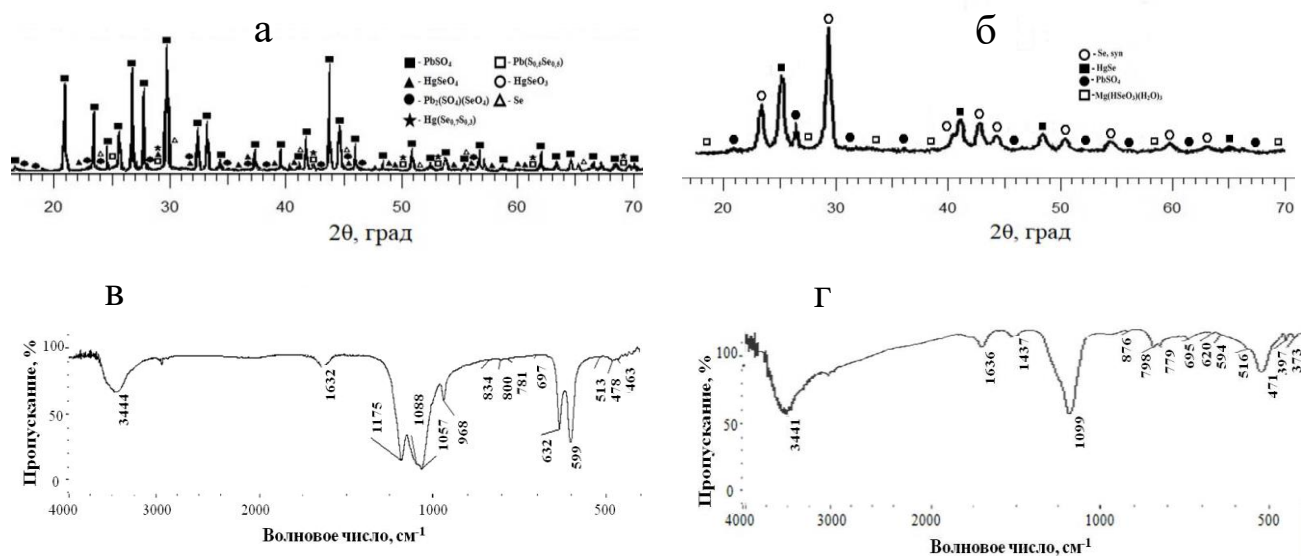


Рисунок 3 - Дифрактограммы: шлама 3а, кека 3б; ИК-спектры: шлама 3в, концентрата 3г

Фильтрация пульп от выщелачивания растворами карбонат натрия и азотной кислоты проходила без осложнений. Фильтраты от каждой операции выщелачивания и каждого реагента собирали в индивидуальные емкости. А концентраты от каждого опыта высушивали и растирали индивидуально, затем их объединили, тщательно перемешали, усреднили квартованием и отобрали среднюю пробу для анализа (2 параллельные пробы). Растворы также тщательно перемешали и отобрали пробы для анализа. Цвет раствора от выщелачивания содой - желтый цвет, азотной кислотой – светло-зеленый цвет, концентрата - черный. Результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 3.

Из таблицы 2 видно, что при выщелачивания шлама карбонатом натрия контролируемые элементы практически полностью остаются в карбонатном кеке. О чем свидетельствуют степени их извлечения в раствор, %: 0,23 Pb, 0,93 Se, 0,037 Hg. Азотной кислотой из карбонатного кека в раствор извлекается практически полностью только свинец (99,62 % от содержания в шламе). А селен и ртуть также практически полностью остаются в концентрате, содержание которых повышается соответственно с 12,5 до 59,16 мас. % и с 3,21 до 15,4 мас.%. Содержание свинца снижается с 51,17 до 0,41 мас. %.

РФА в концентрате обнаружены $PbSO_4$, Se_{syn} , $HgSe$ (рисунок 3б). В одной из параллельных проб - и $Mg(HSeO_3)_2(H_2O)_3$. Необходимо отметить, что фазовый состав концентрата и количество соединений в параллельных пробах

отличается незначительно. ИК-спектроскопией (рисунок 3г) в отличие от РФА не выявлено ни одного соединения или селеносодержащих групп, но зафиксирована группа SO_4^{2-} (полосы поглощения: 1099, 620, 594 cm^{-1}) [26, 28], которая с учетом даже незначительного содержания свинца в концентрате подтверждает присутствие сульфата свинца в концентрате. Причиной противоречивых данных РФА и ИК-спектроскопии касательно вещественного состава соединений селена в концентрате является предназначение методов. Известно, что ИК-спектроскопия фиксирует группы, образованные за счет ковалентной связи их элементов. Сравнение вещественного состава селена в шламе и концентрате показало, что количество селеносодержащих соединений сократилось с 11 до 4 (таблица 1). Что подтверждается и наличием селена в обоих растворах (таблица 2). Извлечение селена в раствор из шлама карбонатом натрия, вероятно, обусловлено взаимодействием соединений $PbSO_4$, $PbSeO_4$, $PbSeO_3$ и $HgSeO_4$ (аналогично $PbSO_4$) и SeO_2 с образованием плохо растворимых карбонатов свинца и ртути и хорошо растворимых карбоната, селената и селенита натрия. Азотной кислотой предположительно окисляется Se_{syn} .

За время проведения укрупненно-лабораторных испытаний по получению селенового концентрата из шлама, переработано 2,4 кг сухого шлама, содержащего мас. %: 51,2 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg; получено 422 г концентрата, содержащего 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg.

Извлечение селена из концентрата в раствор при атмосферном давлении раствором сульфита натрия (Na_2SO_3). Условия: концентрация Na_2SO_3 – 300 г/дм³, Т:Ж=1:5, температура - 80 °С, время – 2 ч. Пульпа фильтровалась хорошо, кек на фильтре промыли дистиллированной водой до pH=7. Фильтрат прозрачный темно-коричневого цвета, кек – черного цвета. Из фильтрата через некоторое время выпал тонкодисперсный осадок серого цвета, который отфильтровали, промыли водой и высушили до постоянного веса при 105 °С (рисунок 4). Цвет осадка после высушивания сохранился, но его частицы сформировались в легко растираемые конгломераты. Результаты анализов представлены в таблице 3 и на рисунке 5.

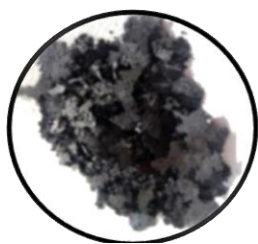


Рисунок 4 - Осадок из фильтрата

Как видно из таблицы 3, раствором сульфита натрия из концентрата в раствор извлекается 76,84 % селена (68,8 % в виде растворимой соли и 8,04 % в виде элементарного), а свинец и ртуть практически полностью (> 99 %) остаются в кеке. В кеке по данным РФА содержатся два вещества селена: элементный одной модификации (37,2 %) и селенид ртути (42,6 %). Из-за незначительного количества свинца в кеке РФА не обнаружил его соединения. Однако ИК-спектроскопия, как более чувствительный метод по сравнению с РФА, зафиксировала группу SO_4^{2-} (1101 cm^{-1} [26, 28]), которую можно отнести к сульфату свинца (рисунок 5в), но групп селена не выявила. Таким образом, в кеке от выщелачивания селенового концентрата содержатся в основном HgSe , Se и в очень незначительном количестве PbSO_4 .

Селен в осадке (содержание 86,99 мас. %, таблица 3) по данным РФА (рисунок 5б) находится в двух его модификаций: Se (74,4 %) и Se_{syn} (21,9 %). Наличие сульфита натрия объясняется недостаточной отмывкой осадка от раствора. ИК-спектр осадка не приводится: не зафиксировано селенсодержащих групп.

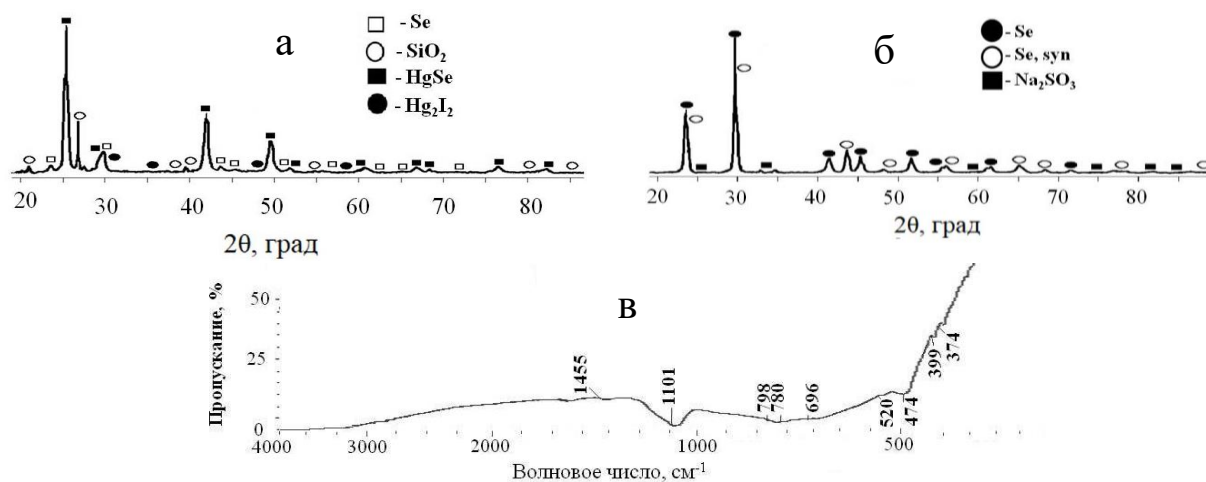
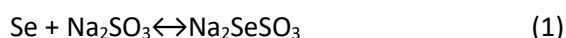


Рисунок 5 - Дифрактограммы: кека 5а, осадка 5б; ИК-спектр кека 5в

Таблица 3 - Поведение свинца, селена и ртути при выщелачивании селенового концентрата сульфитом натрия

Раствор						Кек						
концентрация, г/дм ³			извлечение, %			выход, %	содержание, мас. %			извлечение, %		
Pb	Se	Hg	Pb	Se	Hg		Pb	Se	Hg	Pb	Se	Hg
Концентрат												
							0,41	59,16	15,4			
Раствор сульфита натрия												
0,004	81,4	0,012	0,48	68,8	0,04							
Кек												
						46,72	0,88	29,56	32,8	99,07	23,34	99,51
Осадок из фильтрата												
						5,36	0,03	86,99	0,16	0,37	8,04	0,05

Переход селена в раствор, о чем свидетельствует его концентрация в растворе (81,4 г/дм³), обусловлен взаимодействием элементарного селена с сульфитом натрия по реакции [19]:



Реакция обратимая: при высоких температуре и концентрации сульфита натрия реакция сдвинута вправо, при снижении этих параметров влево. Поэтому по мере охлаждения раствора из него и выпал частично элементарный селен.

Таким образом, сульфитом натрия в условиях проведения эксперимента в раствор селективно извлекается только элементарный селен, извлечение которого из концентрата составило более 76,7 %, из шлама – 75,3 %. Выход кека от шлама составил 9,69 %, селен в кеке остается в виде селенида ртути и частично в виде элементарного.

Извлечение селена из концентрата в раствор при выщелачивании гидроксидом натрия в автоклавах. Условия проведения: концентрация раствора гидроксида натрия - 50 и 200 г/дм³, Т:Ж=1:7, температура - 230 °С, время 7 ч. Пульпа в обоих случаях фильтровалась очень медленно. Фильтраты – мутные, темно-коричневого цвета. Влажные кеки – темно-серые; сухие – черные. Со временем из обоих фильтратов выпали осадки серого цвета, но фильтраты оставались мутными. Выделить осадки фильтрацией или центрифугированием не получилось. Из промвод от промывки кеков также выпали осадки, но разного цвета: коричневый (50 г/дм³ NaOH), взвесь красного цвета (200 г/дм³ NaOH). Возникли трудности и при анализе контролируемых элементов в растворах. Поэтому было принято решение выпарить по 50 см³ фильтратов, нейтрализованных соляной кислотой, до сухого состояния (далее: соли). Соли взвесили и подготовили для установления элементарного и вещественного составов. Извлечение в раствор селена, свинца и ртути даются только по кекам (таблица 4).

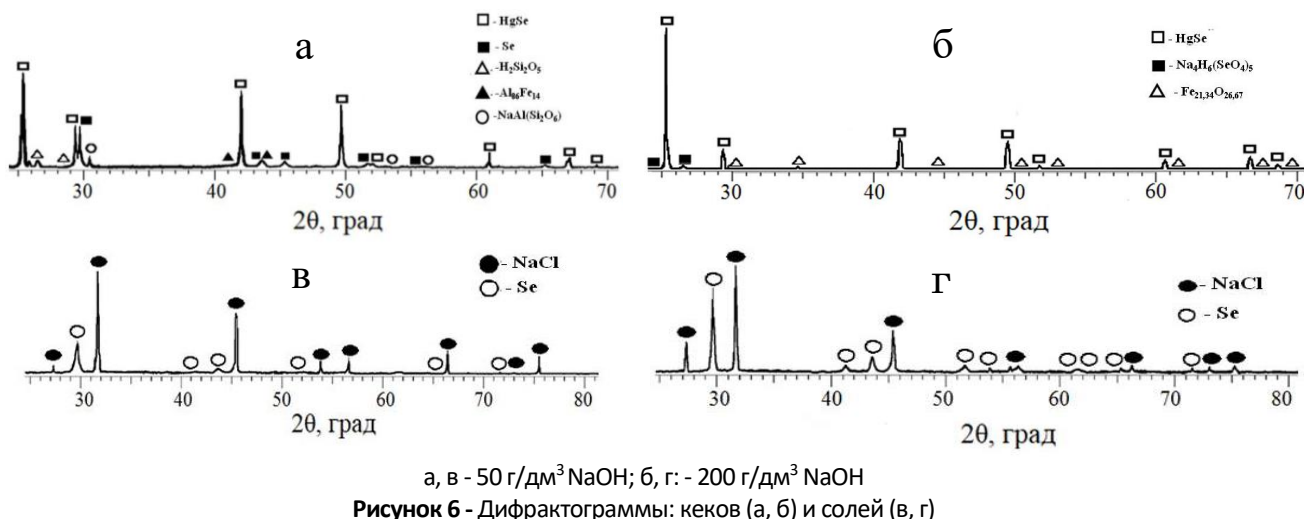
Из таблицы 4 видно, что гидроксидом натрия в раствор извлекаются свинец и селен, а ртуть практически полностью остается в кеке. Концентрация этого реагента сказывается на выходе кеков и их вещественном составе (рисунки 6а и 6б); степени извлечения элементов, перешедших в раствор. Так, с ее повышением сокращается выход кека (39,03 и

22,67 %) и содержание селена (42,91 и 27,01 мас.%), но увеличивается содержание свинца (0,39 и 0,46 мас.%), ртути (39,28 и 67,64 мас. %). Извлечение в раствор из концентрата, рассчитанное по кеку, составило, %. 63,22 и 74,88 Pb, 71,69 и 89,65 Se, 0,43 и 0,44 Hg.

Гидроксидом натрия извлекается только элементарный селен, селенид ртути, который независимо от его концентрации остается в кеках, что хорошо согласуется с данными таблицы 4 и подтверждается РФА (рисунок 6а и 6б) При чем селен извлекается из концентрата практически полностью только раствором гидроксида натрия с концентрацией 200 г/дм³. В кеке, как видно из рисунка 6б, основное соединение - селенид ртути, но образовалось и новое соединение - Na₄H₆(SeO₄)₅. По данным ИК-спектроскопии в обоих кеках отсутствуют селеносодержащие группы, потому спектры не приводятся.

В солях по данным РФЛ, содержатся, мас. %: 25,7 Cl, 19,2 Na, 17,1 Se, 6,8 Si, 0,34 Mg, 0,42 S, 0,34 I, 0,02 Te, 0,035 K, 0,01 Ni, 0,035 Cu, 0,05 Zn, 0,02 Hg и Pb. Содержание элементов в солях, подтверждает извлечение из концентрата в раствор селена и свинца. А также и кремния, который есть и в шламе (1,87 мас. %) и концентрате (5,83 мас. %). В зависимости от концентрации гидроксида натрия содержание кремния в кеках снизилось с 5,83 до 3,62 мас. % (50 г/дм³) и до 0,35 мас. % (200 г/дм³). По данным РФА в солях (рисунки 6б и 6г) основными соединениями являются хлорид натрия (71,86 и 45,94 %) и элементарный селен (28,14 и 54,06 %). В отличие от РФА методом ИК-спектроскопии (рисунок 7) обнаружены органические соединения: C₁₀H₁₆N₂O₈ (1417, 1340, 473 см⁻¹), C₁₀H₁₆N₂O₈Na₄ (1417, 1340, 1322, 941, 775 см⁻¹) [33]), сульфат-ион (1101, 619 см⁻¹ [26, 28]) и предположительно SiO₂•nH₂O (1101, 473 см⁻¹ [31, 33]).

Химический состав растворов объясняет плохую фильтрацию растворов наличием в них коллоидной кремневой кислоты и коричневый цвет – солей натрия гуминовых веществ (ГВ). ГВ - многоосновные кислоты, содержащие карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, азот и серосодержащие группы в углях и других природных объектах [34]. Наличие соли натрия ГВ в растворах обусловлено взаимодействием угля с гидроксидом натрия [35], а после их нейтрализации образуется кислота C₁₀H₁₆N₂O₈ (этилендиаминтетрауксусная кислота) и



а, в - 50 г/дм³ NaOH; б, г: - 200 г/дм³ NaOH

Рисунок 6 - Дифрактограммы: кеков (а, б) и солей (в, г)

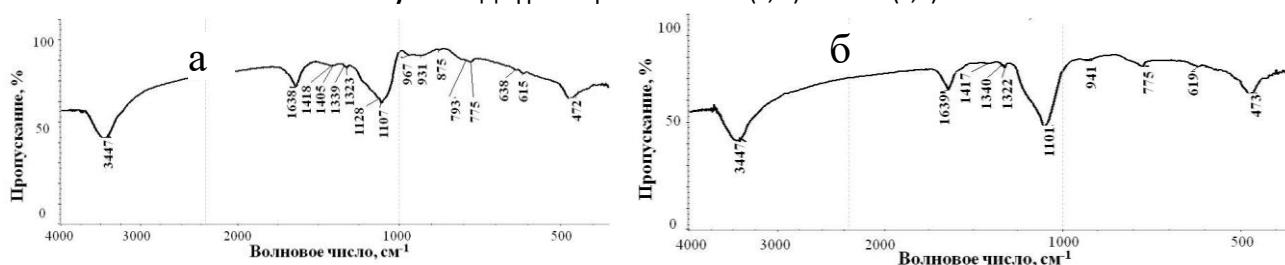


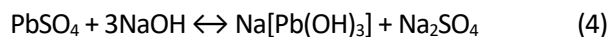
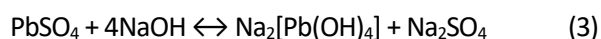
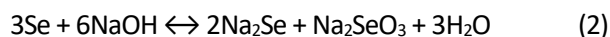
Рисунок 7 - ИК-спектры солей (а – 50 г/дм³ NaOH, б - 200 г/дм³ NaOH)

Таблица 4 - Содержание свинца, селена и ртути в концентрате и кеках и степени их извлечения

Продукт	Выход кека, %	Содержание, мас. %			Извлечение в кек, %			Извлечение в раствор по кеку, %		
		Pb	Se	Hg	Pb	Se	Hg	Pb	Se	Hg
Концентрат										
		0,41	59,16	15,40						
Концентрация гидроксида натрия - 50 г/дм ³										
Кек - 1	39,03	0,39	42,91	39,28	36,68	28,31	99,57	63,22	71,69	0,43
Концентрация гидроксида натрия - 200 г/дм ³										
Кек - 2	22,67	0,46	27,01	67,64	25,12	10,35	99,56	74,88	89,65	0,44

C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂ (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты).

Из сопоставления данных РФА и ИК-спектроскопии гидроксидом натрия из концентрата в раствор извлекается элементный селен и свинец по реакциям [36 - 38]:



В соответствии с реакцией (2) взаимодействие элементарного селена протекает с образованием хорошо растворимых солей селенида и селенита

натрия. Однако по данным РФА анализа в солях, полученных выпариванием растворов, эти соли отсутствуют, есть элементный селен (рисунок 6в и 6г). Очевидно, изменение условий привело к трансформации селена, содержащегося в солях, в элементарное состояние, так как реакция (2) обратима.

Таким образом, автоклавным выщелачиванием концентрата раствором гидроксида натрия (не зависимо от содержания) в раствор извлекаются элементный селен, свинец, кремний и гуминовые вещества. Извлечение селена из концентрата (200 г/дм³ NaOH) составило 89,65 %, из шлама – 88,06 %; выход кека от шлама составил 4,7 %. Селен в кеке остается в виде сульфида ртути. Однако при высоком извлечении

селена из шлама в раствор этот способ обладает существенными недостатками: сложная аппаратура, трудность ее обслуживания, плохая фильтрация пульпы, сложный состав раствора для дальнейшей его переработки.

Выводы

Проведены укрупненно лабораторные испытания получения селенового концентрата из шлама сернокислотного цеха Балхашского медного завода. Последовательны выщелачиванием шлама растворами карбоната натрия, азотной кислоты переработано 2,4 кг сухого шлама, содержащего, мас.% 51,17 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg; получено 0,42 кг селенового концентрата состава, мас %: 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg. Показатели,%: выход концентрата – 20,74; извлечение : 0,81 Pb, 98,23 Se, 99,5 Hg.

Из концентрата, содержащего элементный селен и селенид ртути, растворами сульфита и гидроксида натрия выщелачивается только элементный селен.

Показатели выщелачивания концентрата раствором сульфита, %: выход кека – 46,72; извлечение в раствор: 76,84 Se, 0,48 Pb, 0,04 Hg. Со временем из раствора элементный селен (8,04 %). Эти же показатели относительно шлама,%: выход

кека – 9,69; извлечение в раствор: 75,48 Se, 0,004 Pb, 0,04 Hg.

Показатели автоклавного выщелачивания концентрата раствором гидроксида натрия (200 г/дм³), %: выход кека – 22,67; извлечение в раствор: 89,65 Se, 74,88 Pb, 0,44 Hg. Эти же показатели относительно шлама, %: выход кека – 4,7; извлечение в раствор: 88,07 Se, 0,6 Pb, 0,43 Hg. Однако этот метод из-за сложной конструкция аппаратуры, трудности ее обслуживания, плохой фильтрация пульпы, сложного состава раствора для дальнейшей переработки, несмотря на высокие технологические показатели, не приемлем для реализации на практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и образования республики Казахстан по программе «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»

Конфликт интересов. От имени всех авторов корреспондент автор заявляет, что конфликта интересов нет.

Obtaining selenium concentrate from the slime of the sulfuric acid workshop of the Balkhash copper plant and extracting selenium from it into solution

* Zagorodnyaya A. N., * Sharipova A. S., Linnik X. A., Ruzakhunova G. S.

Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

* Corresponding author email: a_sharipova@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

ABSTRACT

The article presents the results of large-scale laboratory tests of obtaining selenium concentrate from the slime of the sulfuric acid workshop (hereinafter: slime) of the Balkhash copper smelting plant and the extraction of selenium from it into solution. This slime, in contrast to similar slime from non-ferrous metallurgy plants, significantly differs in chemical and material compositions, especially in the selenium content (4.6 - 12.5 wt.%). Involving it in the production sphere will increase the production of selenium by more than 20% from that obtained by the plant from copper electrolyte slime. The slime is washed with water to remove sulfuric acid, dried at 105 ° C. Selenium concentrate was obtained by sequential leaching of slime with solutions of sodium carbonate and nitric acid, selenium from the concentrate was leached with solutions of sodium sulfite (atmospheric pressure) and sodium hydroxide (high pressure, autoclave leaching). Slime, concentrate, cakes, precipitates isolated from solutions, and solutions were analyzed using modern devices of a new generation: An Optima-8300 inductively coupled plasma spectrometer, an Axios X-ray fluorescence spectrometer, an Optima 2000 atomic emission spectroscope, a D8 Advance diffractometer, a D8 Advance infrared spectrometer Avatar 370. From the slime containing, wt. %: 51.2 Pb, 12.5 Se, 3.21 Hg and other elements, a selenium concentrate was obtained with the composition, wt. %: 0.41 Pb, 59.16 Se, 15.4 Hg. The technological indicators for obtaining a concentrate are given, %: concentrate yield - 20.74, Pb recovery - 0.81, Se - 98.23, Hg - 99.50. According to XRD and IR spectroscopy, the concentrate contains elemental selenium and mercury selenide from 10 selenium substances contained in the slime (given

Received: 05 August 2020
Peer-reviewed: 26 August 2020
Accepted: 13 October 2020

in the article). The extraction of selenium from the concentrate into the solution was, %: sodium sulfite - 76.84, sodium hydroxide - 89.65. The pulp from opening the concentrate with sodium hydroxide solution was filtered very poorly. The filtrates contained a colloidal suspension, which could not be filtered off either under vacuum or centrifugation. Therefore, to determine the qualitative and material composition of the filtrates, salts were obtained by evaporating a certain and then neutralized volume to dryness. It was found that only elemental selenium is leached from the concentrate by solutions of both reagents, while mercury selenide remains in the cakes. Moreover, over time, elemental selenium partially precipitated again from selenium-containing sodium sulfite solutions; the salts contain only elemental selenium. An explanation is given for the transition of soluble selenium salts to its elemental state. Despite the higher recovery of selenium from the concentrate by leaching in autoclaves, taking into account the equipment, the complexity of its maintenance, filtration of the pulp and the chemical composition of the filtrate, it is preferable to use the method of leaching with sodium sulfite.

Keywords: slime, selenium, lead, mercury, concentrate, leaching, nitric acid, carbonate, sulfite, and sodium hydroxide.

	Information about authors:
Zagorodnyaya Alina Nikolaevna	<i>Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Rare Scattered Elements, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, https://orcid.org/0000-0002-8252-8954, e-mail: alinazag39@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university</i>
Sharipova Ainash Sugurbekovna	<i>Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of the Laboratory of Rare Scattered Elements, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, https://orcid.org/0000-0002-2618-9521, e-mail: a_sharipova@mail.ru;</i>
Linnik Xeniya Alexandrovna	<i>Master, Engineer of the Laboratory of Rare Scattered Elements, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, https://orcid.org/0000-0002-0683-1409, e-mail: xenija_linnik@mail.ru, k.linnik@satbayev.university</i>
Ruzakhunova Galiya Suleymenovna	<i>Candidate of Chemical Sciences, head of Laboratory of physical methods of analysis, Satbayev University, Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation JSC, 050013, Almaty, Shevchenko str., 29/133, Kazakhstan, https://orcid.org/0000-0002-5843-662X, e-mail: galiya_suleymen@mail.ru</i>

Балқаш мыс зауытының күкірт қышқылы цехындағы шламнан селен концентратын және ондағы ерітіндіден селенді бөліп алу

* Загородняя А. Н., * Шарипова А. С., Линник К. А., Рузахунова Г. С.

Сатбаев университеті, Металлургия және Кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

* Corresponding author email: a_sharipova@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада Балқаш мыс зауытының күкірт қышқылы цехының шламынан (әрі қарай: шлам) селен концентратын және ондағы ерітіндіден селенді бөліп алғандағы ірілендірілген-зертханалық сынақтың нәтижелері келтірілді. Бұл шламның түсті металлургия зауыттарының шламдарынан химиялық және заттық құрамы жағынан, әсіресе селеннің үлесі бойынша (4,6 - 12,5 мас. %) айырмашылығы бар. Бұл шламды өндіріске қатыстыратын болсақ, зауыттың мыс электролитті шламына қарағанда, селеннің шығарылуы 20%-дан аса жоғарылайды. Шлам күкірт қышқылынан сүмен жуы арқылы бөлінеді, одан әрі 105 °С кептіріледі. Селен концентраты шламды натрий карбонатының және азот қышқылының ерітінділерімен кезек кезек шаймалау арқылы алынды, концентраттан селен натрий сульфиті (атмосфералық қысым) және натрий гидроксиді (жоғарғы қысым, автоклавты шаймалау) ерітінділерімен шаймалау арқылы алынды. Индуктивті-байланысқан плазмалы атомдық-эмиссиондық спектрометр Optima-8300, рентгенофлуоресцентты толқынды-дисперсионды спектрометр Axios, атомды – эмиссионды спектроскоп Optima 2000, дифрактометр D8 Advance, ИҚ – Фурье спектрометр Avatar 370 сияқты жаңа заманауи қондырғыларды пайдалану арқылы ерітіндіден бөлінген шлам, концентрат, сүзінді, тұнба және ерітінді талданды. Массалық үлесі: 51,2 Pb, 12,5 Se, 3,21 Hg және басқада элементтер бар шламнан, мас. құрамы, %: 0,41 Pb, 59,16 Se, 15,4 Hg селен концентраты алынды. Алынған концентраттағы технологиялық көрсеткіштер мынадай болды, %: концентраттың шығымы - 20,74, бөліп алынуы Pb - 0,81, Se - 98,23, Hg - 99,50. Концентратта ИҚ-спектроскопия және РФТ көрсеткіштері бойынша, селеннің 10 затынан шламда (мақалада келтірілген) элементті селен мен сынап селениді қалды. Концентраттан селеннің ерітіндіге бөлінуі: натрий сульфитімен - 76,84 % ды, натрий гидроксидімен - 89,65 %-ды құрады. Концентраттан натрий гидроксиді ерітіндісімен алынған қойыртпақ (пульпа) өте нашар сүзілді. Сүзгіде (филтрде) коллоид түріндегі жүзгін болғандықтан, ол вакууммен де, центрифугамен де сүзілмеді. Сондықтан, сүзіндінің сапалық және заттық құрамын анықтау үшін тұздар алынды, содан кейін

Мақала келді: 05 тамыз 2020

Рецензенттен өтті: 26 тамыз 2020

Қабылданды: 13 қазан 2020

олар белгілі бір мөлшерде буландырып, содан кейін олар бейтараптандырылып көлемі кебу деңгейіне дейін жеткізілді. Екі (қос) реагент ерітінділерімен концентраттан тек элементті селен шаймаланады, ал сынап селениді сүзіндіде қалады. Сондай-ақ, натрий сульфитінің селенқұрамды ерітінділерінен біраз уақыттан кейін қайтадан элементтік селен тұндырылды, ал тұздарда тек элементтік селен болады. Еритін селен тұздары біртіндеп оның элементтік күйге ауысатындағы жайлы түсініктеме берілді. Құрал-жабдықты, оны күтіп ұстаудың күрделілігін, қойыртпақты сүзуді және фильтраттың химиялық құрамын ескере отырып, автоклавтарда ерітінділеу арқылы концентраттан селеннің бөлінуі жоғары болғанына қарамастан, натрий сульфитімен ерітінділеу әдісін қолданған дұрыс.

Түйін сөздер: шлам, селен, қорғасын, сынап, концентрат, ерітінділеу, азот қышқылы, карбонат, натрий сульфиті мен гидроксиді.

Загородняя Алина Николаевна	<p>Авторлар туралы ақпарат: Техника ғылымдарының докторы, профессор, сирек шашыраңқы элементтер зертханасының бас ғылыми қызметкері, Satbayev University, Металлургия және кен байыту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, https://orcid.org/0000-0002-8252-8954, e-mail: alinazag39@mail.ru, a.zagorodnyaya@satbayev.university</p>
Шарипова Айнаш Сугурбековна	<p>Техника ғылымдарының кандидаты, сирек шашыраңқы элементтер зертханасының аға ғылыми қызметкері, Satbayev University, Металлургия және кен байыту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, https://orcid.org/0000-0002-2618-9521, e-mail: a_sharipova@mail.ru;</p>
Линник Ксения Александровна	<p>Магистр, сирек шашыраңқы элементтер зертханасының инженері, Satbayev University, Металлургия және кен байыту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, https://orcid.org/0000-0002-0683-1409, e-mail: Xenija_linnik@mail.ru, k.linnik@satbayev.university</p>
Рузахунова Галия Сулейменовна	<p>Техника ғылымдарының кандидаты, физикалық талдау әдістері зертханасының меңгерушісі, Satbayev University, Металлургия және кен байыту институты, 050013, Shevchenko str., 29/133, Алматы, Қазақстан, https://orcid.org/0000-0002-5843-662X, e-mail: galiya_suleymen@mail.ru</p>

Ссылка на данную статью: Загородняя А. Н., Шарипова А. С., Линник К. А., Рузахунова Г. С. Получение из шлама сернокислотного цеха Балхашского медного завода селенового концентрата и извлечение из него селена в раствор // Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Pidalanu. -2020. №4(315), стр. 11-24. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.32>

Cite this article as: Zagorodnyaya A. N., Sharipova A. S., Linnik X. A., Ruzakhunova G. S. Polucheniye iz shlama sernokislotochnogo tsekha Balkhashskogo mednogo zavoda selenovogo kontsentrata i izvlecheniye iz nego selena v rastvor [Obtaining selenium concentrate from the slime of the sulfuric acid workshop of the Balkhash copper plant and extracting selenium from it into solution]. Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Pidalanu. - 2020. № 4 (315), pp. 11-24. (In Rus.). <https://doi.org/10.31643/2020/6445.32>

Литература

- [1] Linnik X. A., Amanzholova L. U., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N. Balkhash copper-smelting plant sulfuric acid workshop's slime composition // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. - 2017. - № 4. - P. 42 – 48.
- [2] Загородняя А.Н. Шлам сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода – альтернативный источник получения селена на предприятии // Комплексное использование минерального сырья. - 2018. - № 4. - С. 46-54.
- [3] Загородняя А. Н., Абишева З. С., Шарипова А. С., Жумабеков Ж. Ж. Полупромышленные испытания сорбционной технологии извлечения рения из сточных вод от промывки металлургических газов Балхашского медного завода // Цветные металлы. - 2016. - № 1. - С. 49–53. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.29>
- [4] Линник К.А., Шарипова А.С., Загородняя А.Н., Аманжолова Л.У., Акчулакова С.Т. Состав шлама сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Химия и материаловедение. - 2019. - №1 (10). - Вып. 3. - С. 181-190.
- [5] Linnik X.A., Sharipova A.S., Zagorodnyaya A.N. A slurry emission off a pulp appeared after metallurgic gases wash of balkhash copper smelting plant by spinning // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'ya. - 2019. - № 2. - С. 5-13. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.11>
- [6] Загородняя А.Н., Линник К.А., Шарипова А.С., Акчулакова С.Т. Подготовка шлама сернокислотного цеха Балхашского медеплавильного завода для изучения вещественного состава селена // Химическая технология. - 2019. - Т. 20. - № 10. - С. 462-468. DOI: 10.31044 / 1684-5811-2019-20-10-469-474.
- [7] Загородняя А.Н., Шарипова А.С., Линник К.А. Пульпа Балхашского сернокислотного производства – ценное техногенное сырье для извлечения рения и селена // Матер. XXIV Межд. научно-техн. конф. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург, 9-12 апреля 2019 г. - С. 309-313.
- [8] Zagorodnyaya, A.N., Sharipova, A.S., Linnik, X. A, Amanzholova L.U. Selection of a reagent to separate lead and selenium contained in the slime of the sulfuric acid workshop of Balkhash copper plant // International Journal of Mechanical and

- Production Engineering Research and Development (IJMPERD). - 2020. - Vol. 10(2). - P. 1341-1352. DOI: 10.24247/ijmperdapr2020128
- [9] Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. - 196 с. DOI: 10.25702/KSC.978.5.91137.410.
- [10] Арешина Н. С., Касиков А. Г., Мальц И. Э., Кузнецов В. Я. Утилизация некондиционных серноокислых растворов и пульп газоочистки комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» // Цветная металлургия. - 2008. - № 8. - С. 32–38.
- [11] Касиков А. Г., Арешина Н. С., Мальц И. Э. Разработка процессов утилизации и комплексной переработки промпродуктов газоочистки медного производства ОАО «Кольская ГМК» // Инновационные достижения и решения для усовершенствования технологических процессов на предприятиях горно-металлургического комплекса: сб. ст. — Санкт-Петербург, 2008. - С. 28–32.
- [12] Арешина Н.С., Касиков А.Г., Мальц И.Э. Изучение поведения селена и осмия при экстракционной переработке растворов газоочистки комбината "Североникель" ОАО "Кольская ГМК" и определение оптимальных методов концентрирования этих элементов. // В сборнике: новые подходы в химической технологии и практика применения процессов экстракции и сорбции. материалы 1-ой научно-практической конференции. 2009. - С. 32-34
- [13] Арешина Н.С., Касиков А.Г., Мальц И.Э. Изучение возможности получения дополнительной селеновой продукции из промпродуктов и отходов медно-никелевой технологии // Всероссийская научная конференция с международным участием. Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов. Материалы научной конференции. 2010. - С. 27-29.
- [14] 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.
- [15] Kasikov A. G., Areshina N. S. New engineering solutions in utilization of gas purification products of the Kola MMC copper process // Fundamental science and technology — promising developments. — North Charleston, - 2013. - Vol. 2. - P. 147–150.
- [16] Арешина Н. С., Касиков А. Г., Дрогобужская С. В., Волчек К. М. Гидрометаллургическая переработка селеновых кеков медно-никелевого производства // Химическая технология. - 2013. - № 11. - С. 651–657.
- [17] Арешина, Н. С., Касиков А. Г. Возможности получения дополнительной продукции при решении проблем утилизации медьсодержащих отходов и возвратных продуктов газоочистки на комбинате «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» // Север и рынок: формирование экономического порядка. - 2014. - № 3. - С. 101–103.
- [18] Касиков А. Г., Арешина, Н. С. К вопросу утилизации растворов системы очистки пылегазового потока медно-никелевого производства // Труды XIV Всероссийской научной конференции с Международным участием «Ферсмановская научная сессия». (Апатиты, 3–4 апреля 2017 г.). - 2017. - С. 380–382.
- [19] Чижииков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды М: Наука, 1964. - 320 с.
- [20] Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. М: Металлургия, 1968. - 339 с.
- [21] Грейвер Т.Н., И.Г. Зайцева И.Г., Косовцева М.М. Селен и теллур. Новая технология получения и рафинирования. М.: Металлургия, 1977. - 296 с.
- [22] Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Производство серной кислоты. М.: Химия, 1985. - 383 с.
- [23] Мастюгин С. А., Набойченко С. С. Переработка медеелектролитных шламов: эволюция технологии. // Металлургия цветных металлов. - 2012. - № 5. - С. 15–21.
- [24] Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. Москва: Наука, 1971. - 251 с.
- [25] Powder diffraction file-2, release 2009. International centre for diffraction date.
- [26] Nakomoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. New York: John Wiley and Sons, 2009. P. 419.
- [27] Сильверштейн Р., Басслер Т, Моррил Г. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир. 1977. - 592 с.
- [28] Farmer V. C. The Infrared spectra of minerals, Mineralogical society, 41 queen's gate. London. 1974. - 539 p.
- [29] Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, М.: Высшая школа. 1971. - 264 с.
- [30] Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, Ленинград: Химия. 1967. - 168 с.
- [31] Moenke H. Mineralspektren, Acad. Verlag, Berlin, 1962, - 394 p.
- [32] HR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008.
- [33] HR Aldrich FT-IR Collection Edition II (18454 spectra) Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008.
- [34] Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2004. – 248 с.
- [35] Кадырова А. Б., Маркабаева А. Г., Ешова Ж. Т., Каирбеков Ж. К., Акбаева Д. Н. Исследование каталитических свойств гуминовых кислот в реакциях жидкофазного окисления сульфата натрия // Вестник Кемеровского государственного университета - 2013. - № 3 (55). - Т. 3. - С. 82- 87.
- [36] Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. - 432 с.
- [37] Рюмин А.И., Миронкина Н.В. Исследование кинетических закономерностей растворения сульфата свинца в растворах хлорида и гидроксида натрия // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2013. - № 3. - С. 450-454.
- [38] Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Неорганическая химия в реакциях. Справочник. М.: Дрофа, 2007. - 637 с.

Reference

- [1] Linnik X. A., Amanzholova L. U., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N. Balkhash copper-smelting plant sulfuric acid workshop's slime composition // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. 2017. № 4. P. 42 – 48. (in Eng.)
- [2] Zagorodnyaya A. N. *Shlam sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda – al'ternativnyj istochnik polucheniya selena na predpriyatii* (Slime from sulfuric acid shop of Balkhash copper-smelting factory – alternative source for production of selenium at the enterprise. Review) // *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. 2018. №4. P. 46-54. <https://doi.org/10.31643/2018/6445.29> (in Russ.)
- [3] Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Sharipova A. S., Zhumabekov Zh. Zh. *Polupromyshlennye ispytaniya sorbtionnoy tekhnologii izvlecheniya reniya iz stochnykh vod ot promyvki metallurgicheskikh gazov Balkhashskogo mednogo zavoda* (Semi-industrial tests of sorption technology for extracting rhenium from wastewater from washing metallurgical gases of the Balkhash Copper Plant) // *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*. 2016. № 1. P. 49-53. (in Russ.)
- [4] Linnik K. A., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N., Amanzholova L. U., Akchulakova S. T. *Sostav shlama sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda* (Composition of sulfuric acid workshop's slime of Balkhash copper-smelting plant) // *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Seriya: Khimiya i materialovedenie* (Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Chemistry and Materials Science). 2019. № 1 (10). Issue. 3. P. 181-190. (in Russ.)
- [5] Linnik X. A., Sharipova A. S., Zagorodnyaya A. N. A slurry emission off a pulp appeared after metallurgic gases wash of balkhash copper smelting plant by spinning // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. 2019. № 2. C. 5-13. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.11> (in Eng.)
- [6] Zagorodnyaya A. N., Linnik X. A., Sharipova A. S., Akchulakova S. T. *Podgotovka shlama sernokislotnogo tsekha Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda dlya izucheniya veshchestvennogo sostava selena* (Preparation of slime from the sulfuric acid shop of the Balkhash copper-smelting plant for the study of the material composition of selenium) // *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical engineering*. 2019. T. 20. № 10. P. 462-468. DOI: 10.31044 / 1684-5811-2019-20-10-469-474. (in Russ.)
- [7] Zagorodnyaya A. N., Sharipova A. S., Linnik X. A. *Pul'pa Balkhashskogo sernokislotnogo proizvodstva – tsennoe tekhnogennoe syr'e dlya izvlecheniya reniya i selena* (Pulp of the Balkhash sulfuric acid production is a valuable technogenic raw material for the extraction of rhenium and selenium) // *Mater XXIV Mezhd. Nauchno-tekhn. Konf. «Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogennoy syr'ya»* (Mater. XXIV Int. scientific and technical. conf. "Scientific foundations and practice of processing ores and technogenic raw materials."). Ekaterinburg, 9-12 aprelya 2019 g. P. 309-313. (in Russ.)
- [8] Zagorodnyaya A. N., Sharipova A.S., Linnik X. A., Amanzholova L.U. Selection of a reagent to separate lead and selenium contained in the slime of the sulfuric acid workshop of Balkhash copper plant // *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD)* 2020. P. 1341-1352. DOI: 10.24247/ijmperdapr2020128 (in Eng.)
- [9] Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizatsiya i kompleksnaya pererabotka produktov i otkhodov gazoочистки медно-никелевого производства* (Utilization and complex processing of products and waste gas cleaning of copper-nickel production). Apatity: FIC KNC RAN, 2019. 196 s. DOI: 10.25702/KSC.978.5.91137.410. (in Russ.)
- [10] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E., Kuznetsov V. Ya. *Utilizatsiya nekonditsionnykh sernokislykh rastvorov i pul'p gazoочистки kombinata «Severonikel'» OAO «Kol'skaya GMK»* (Utilization of substandard sulfuric acid solutions and slurries of gas cleaning of the Severonikel Combine, OJSC Kola MMC) // *Tsvetnaya metallurgiya = Non-ferrous metallurgy*. 2008. № 8. P. 32-38 (in Russ.)
- [11] Kasikov A. G., Areshina N. S., Mal'ts I. E. *Razrabotka protsessov utilizatsii i kompleksnoi pererabotki promproduktov gazoочистки медного производства OAO «Kol'skaya GMK»* (Development of recycling processes and integrated processing of industrial products from gas cleaning of copper production at OJSC Kola MMC) // *Innovatsionnye dostizheniya i resheniya dlya usovershenstvovaniya tekhnologicheskikh protsessov na predpriyatiyakh gornometallurgicheskogo kompleksa: sb. st.* (Innovative achievements and solutions for improving technological processes at enterprises of the mining and metallurgical complex collection of articles) – Sant-peterburg, 2008. P. 28-32. (in Russ.)
- [12] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E. *Izuchenie povedeniya selena i osmiya pri ehkstraktsionnoy pererabotke rastvorov gazoочистки kombinata «Severonikel'» OAO «Kol'skaya GMK» i opredelenie optimal'nykh metodov kontsentrirvaniya ehtikh ehlementov* (Study of the behavior of selenium and osmium during the extraction processing of gas cleaning solutions of the Severonikel plant of the Kola MMC and determination of the optimal methods for the concentration of these elements) // *V sbornike : novye podkhody v khimicheskoy tekhnologii i praktika primeneniya protsessov ehkstraktsii i sorbtсии. Materialy 1-oj nauchno-prakticheskoy konferentsii.* (New approaches in chemical technology and the practice of using extraction and sorption processes. materials of the 1st scientific and practical conference) 2009. P. 32-34. (in Russ.)
- [13] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E. *Izuchenie vozmozhnosti polucheniya dopolnitel'noj selenovoy produktsii iz promproduktov i otkhodov медно-никелевой tekhnologii* (Study of the possibility of obtaining additional selenium products from industrial products and waste of copper-nickel technology) // *Vserossiyskaya nauchnaya konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem. Issledovaniya i razrabotki v oblasti khimii tekhnologii funktsionakmnykh materialov. Materialy nauchnoj konferentsii.* (All-Russian scientific conference with international participation. Research and development in the field of chemistry and technology of functional materials. Materials of the scientific conference.) 2010. P. 27-29 (in Russ.)

- [14] Areshina N. S., Kasikov A. G., Mal'ts I. E., Zenkevich T. R. *Izвлечение selena iz produktov gazoostistki OAO «Kol'skaya GMK»* (Selenium recovery from gas cleaning products of Kola MMC) // *Tsvetnye metally = Non-ferrous metals*. 2011. № 11. P. 62-65. (in Russ.)
- [15] Kasikov A. G., Areshina N. S. New engineering solutions in utilization of gas purification products of the Kola MMC copper process // *Fundamental science and technology — promising developments*. — North Charleston, 2013. Vol. 2. P. 147–150. (in Eng.)
- [16] Areshina N. S., Kasikov A. G., Drogobuzhskaya S. V., Volchek K. M. *Gidrometallurgicheskaya pererabotka selenovykh kekov medno-nikelevogo proizvodstva* (Hydrometallurgical processing of selenium cakes of copper-nickel production) // *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical engineering*. 2013. № 11. P. 651-657 (in Russ.)
- [17] Areshina N. S., Kasikov A. G. *Vozmozhnosti polucheniya dopolnitel'noj produktsii pri reshenii problem utilizatsii produktov med'soderzhashchikh otkhodov i vozvratnykh produktov gazoostistki na kombinatе «Severonikel'» OAO «Kol'skaya GMK»* (Opportunities for obtaining additional products when solving the problems of disposal of copper-containing waste and returnable gas cleaning products at the Severonikel Combine of OJSC Kola MMC) // *Sever i rynek: formirovanie ehkonomicheskogo poryadka* (The North and the Market: Forming the Economic Order). 2014. № 3. P. 101-103. (in Russ.)
- [18] Kasikov A. G., Areshina N. S. *K voprosu utilizatsii rastvorov sistemy ochestki pylegryazevogo potoka medno-nikelevogo proizvodstva* (On the issue of disposal of solutions of the system for cleaning the dust and gas stream of copper-nickel production) // *Trudy XIV Vserossijskoj nauchnoj konferentsii s Mezhdunarodnym uchastiem «Fersmanovskaya nauchnaya sessiya»* (Proceedings of the XIV All-Russian Scientific Conference with International Participation "Fersman Scientific Session"). (Apatity, 3-4 aprelya 2017 g.) 2017. P. 380-382 (in Russ.)
- [19] Chizhikov D. M., Schastlivyj V. P. *Selen i selenidy* (Selenium and selenides). Moscow: Nauka, 1964. 320 p. (in Russ.)
- [20] Kudryavtsev A. A. *Khimiya i tekhnologiya selena i tellura* (Chemistry and Technology of Selenium and Tellurium). Moscow: Metallurgiya, 1968. 339 p. (in Russ.)
- [21] Grejver T. N., Zajtseva I. G., Kosovtseva M. M. *Selen i tellur. Novaya tekhnologiya polucheniya i rafinirovaniya* (Selenium and tellurium. New technology for obtaining and refining). Moscow: Metallurgiya, 1977. 296p. (in Russ.)
- [22] Vasil'ev B. T., Otvagina M. I. *Proizvodstvo sernoj kisloty* (Sulfuric acid production). Moscow: Khimiya, 1985. 383 p. (in Russ.)
- [23] Mastuygin S. A., Nabojchenko S. S. *Pererabotka medeehkrolitnykh shlamov: ehvoljutsiya tekhnologii* (Copper electrolyte sludge processing: technology evolution.) // *Metallurgiya tsvetnykh metallov = Metallurgy of non-ferrous metals*. 2012. № 5. P. 15-21. (in Russ.)
- [24] Nazarenko I. I., Ermakov A. N. *Analiticheskaya khimiya selena i tellura* (Analytical chemistry of selenium and tellurium.). Moscow: Nauka, 1971. 251 p (in Russ.)
- [25] Powder diffraction file-2, release 2009. International centre for diffraction data. (in Eng.)
- [26] Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: Theory and applications in inorganic chemistry*. New York: John Wiley and Sons, 2009. P. 419. (in Eng.)
- [27] Sil'verstejn R., Bassler T., Morrill G. *Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedinenij* (Spectrometric identification of organic compounds). Moscow: Mir, 1977. 592 p. (in Russ.)
- [28] Farmer V. C. *The Infrared spectra of minerals*, Mineralogical society, 41 queen's gate. London. 1974. 539 p. (in Eng.)
- [29] Kazitsina L. A., Kupletskaia N. B. *Primenenie UF-, IR- i YaMR-spektroskopii v organicheskoi khimii* (Application of UV, IR and NMR spectroscopy in organic chemistry). Moscow: Vysshaya shkola, 1971. 264 p. (in Russ.)
- [30] Bol'shakov G. F., Glebovskaya E. A., Kaplan Z. G. *Infrakrasnye spektry i rentgenogrammy geteroorganicheskikh soedinenij* (Infrared spectra and X-ray diffraction patterns of heteroorganic compounds). Leningrad: Khimiya, 1967. 168 p. (in Russ.)
- [31] Moenke H. *Mineralspektren*, Acad. Verlag, Berlin, 1962, 394 p. (in Eng.)
- [32] HR Minerals (600 spectra). Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008. (in Eng.)
- [33] HR Aldrich FT-IR Collection Edition II (18454 spectra) Thermo Fisher Scientific Inc. for Nicolet FT-IR. 2008. (in Eng.)
- [34] Popov A. I. *Guminovye veshchestva: svoystva, stroenie, obrazovanie* (Humic substances: properties, structure, education.). St. Petersburg: Sant-Peterburgskij universitet, 2004. – 248 p. (in Russ.)
- [35] Kadyrova A. B., Markabaeva A. G., Eshova Zh. T., Kairbekov Zh. K., Akbaeva D. N. *Issledovanie kataliticheskikh svoystv guminovykh kislot v reaktsiyakh zhidkofaznogo okisleniya sul'fita natriya* (Study of the catalytic properties of humic acids in liquid-phase oxidation reactions of sodium sulfite) // *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Kemerovo State University*. 2013. № 3 (55). T. 3. P. 82-87. (in Russ.)
- [36] Zelikman A. N., Korshunov B. G. *Metallurgiya redkikh metallov* (Metallurgy of rare metals). Moscow: Metallurgiya, 1991. 432 p. (in Russ.)
- [37] Ryumin A. I., Mironkina N. V. *Issledovanie kineticheskikh zakonornostej rastvoreniya sul'fata svintsa v rastvorakh khlorida i gidroksida natriya* (Study of the kinetic regularities of the dissolution of lead sulfate in solutions of sodium chloride and hydroxide) // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. - 2013. - № 3. - P. 450-454. (in Russ.)
- [38] Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L. *Neorganicheskaya khimiya v reaktsiyakh* (Inorganic chemistry in reactions). Spravochnik. Moscow: Drofa, 2007. 637 p. (in Russ.)