

УДК 669.776.048.4

МРНТИ 53.37.35

<https://doi.org/10.31643/2018/6445.30>Комплексное использование
минерального сырья. № 4.2018.

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

Б. К. КЕНЖАЛИЕВ^{1,2}, С. А. ТРЕБУХОВ^{1,2*}, В. Н. ВОЛОДИН¹, А. А. ТРЕБУХОВ, Ф. Х. ТУЛЕУТАЙ¹¹Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан *e-mail: vohubert@mail.ru²Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕЛЕНА ИЗ ПРОМПРОДУКТОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Received: 20 August 2018 / Peer reviewed: 20 September 2018 / Accepted: 20 October 2018

Резюме. В работе приведён краткий обзор известных и нашедших в настоящее время применение в промышленности методов переработки селенсодержащих шламов медного и никелевого производств. Приведена технологическая схема переработки медеелектролитных шламов на Балхашском медеплавильном заводе ТОО «Казахмыс Сметлинг». Получаемые медеелектролитные шламы после электролиза меди перерабатываются на аффинажном участке драгметалльного цеха (ДМЦ) в печи Калдо, где совмещены процессы обжига, плавки и конвертирования металла. Основным продуктом печи Калдо является сплав Доре, который направляется на аффинаж золота и серебра. В качестве побочного продукта получают черновой селен, содержащий ~ 80 % основного компонента, теллурид меди и пыли рукавных фильтров, содержащих кроме селена и благородные металлы. Во время работы печи Калдо отходящие технологические газы проходят систему газоулавливания и очистки. Существующая система газоочистки состоит из трех последовательно включенных аппаратов: скруббер-охладитель газа (квенчер или охладительная башня), скруббера Вентури и циклонного сепаратора. В процессе газоулавливания в циркуляционном растворе осажается пыль, растворяются диоксид селена и триоксид мышьяка, происходит абсорбция некоторых хлоридов металлов. После всех ступеней улавливания и очистки технологических газов в циркуляционных баках образуется до 15 м³ пульпы, которая содержит: 40-50 г/дм³ твёрдого, в растворе содержится 20-50 г/дм³ селена, 2-5 г/дм³ хлора, значение рН от 0 до 1. После осаждения гидроксидов металлов, пульпа фильтруется и фильтрат направляется на стадию осаждения селена. Осадок от фильтрации (так называемый шлам Вентури), является оборотным продуктом и перерабатывается в печи Калдо. Осаждение селена ведётся при температуре 70°С оксидом серы (IV) в течение 6-10 часов. Получаемый селен по такой схеме подвергался процессу зейгерования в печи приёмной плавки и далее вакуумной дистилляции в результате которой получен марочный металл с содержанием более 99,5% основного компонента, соответствующий марке СТ1 по ГОСТ 10298-79, предназначенный на экспорт.

Ключевые слова: селен, шлам, переработка, селенид, извлечение, печь Калдо, осаждение, вакуумная дистилляция.

Введение. Селен является постоянным спутником многих сульфидных руд и концентратов тяжелых и цветных металлов, изоморфно замещая серу, вследствие высокой химической активности, присутствует в сырье, как правило, в виде селенидов и в некоторых случаях в виде элементного. При переработке сырья селен концентрируется в пылях и шламах обжиговых, плавильных печей и сернокислотного производства, анодных шламах медного и никелевого передела, при получении благородных металлов, в ступпе технологической схемы извлечения ртути, в шламах целлюлозно-бумажного производства и т.д. [1-4].

Селен нашел широкое применение в стекольном производстве при изготовлении стекла, в химической промышленности - в качестве катализаторов, в резинотехнической промышленности - в качестве вулканизатора

каучука, в металлургической промышленности – в качестве легирующих добавок для увеличения прочностных характеристик стали, в электротехнической промышленности – при изготовлении выпрямителей переменного тока и приборов оптоэлектроники [5]. Наличие в селенсодержащих промпродуктах широкого спектра сопутствующих металлов и химических элементов предполагает разнообразие способов переработки.

Принципиальные схемы получения селена из исходного сырья основаны на больших величинах давления пара его диоксида, растворимости селенистой, селеновой кислот и их солей в воде, и восстановлении его из соединений диоксидом серы, что отмечено Чижиковым Д.М. в книге «Селен и селениды» ещё в 1964 г.

Обзор имеющихся методов переработки селенсодержащих шламов. К настоящему

времени основное количество селена (до 90 %) извлекается из электролитных шламов медного и никелевого производств, что обусловило появление большого количества технологических исследований в этом направлении [6].

Наибольшее распространение получила схема переработки шламов, включающая обработку в концентрированной серной кислоте при 200-300 °С, с переводом селена в окисленное состояние в соединения, из которых он может быть возогнан в виде диоксида селена или переработан выщелачиванием. Селен из кислых растворов осаждают газообразным диоксидом серы.

Угорецом М.З. в работе «Исследования по извлечению селена из медеэлектролитных шламов методом катодной обработки в щелочных растворах» в 1978 году изучен и проверен в полупромышленном масштабе способ извлечения селена из медеэлектролитных шламов с использованием в качестве растворителя гидроксида натрия в катодном пространстве электролизера, позволяющий выделить селен из растворов в виде товарного продукта.

В способе переработки медеэлектролитных шламов солянокислым выщелачиванием для повышения извлечения и разделения благородных металлов в пульпу подают хлор в момент образования в смеси с воздухом в количестве 20-25 об. % [7].

Для разложения селенида серебра, присутствующего в анодном шламе, выщелачиванием раствором щелочи используют сильные реагенты окислители: азотную кислоту, хлор, смесь соляной и серной кислот. Авторами [8] предложено использовать пероксид водорода в количестве 20-30 мас. % от массы перерабатываемого концентрата, что позволяет повысить селективность разделения селена и серебра.

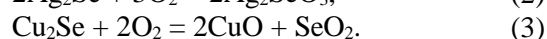
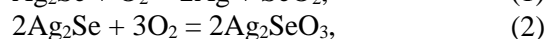
В способе извлечения селена [9] из сырья, содержащего мышьяк, селен и алюминий, использован сульфид натрия, а при осаждении раствор пероксида водорода.

Часть исследований направлена на обезмеживание шламов [10] и адаптацию существующих методов для переработки селен содержащих растворов разного генезиса [11].

Другим способом разложения шламов является метод окислительного обжига при повышенных (500-700 °С) температурах [12], в результате которого металлическая медь, селен,

теллур, селениды и теллуриды окисляются кислородом воздуха до соединений, растворимых в воде, кислотах и щелочах.

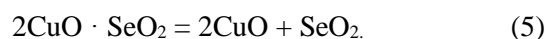
Окислирование основных селен содержащих компонентов шлама селенида серебра и селенида меди протекает по реакциям:



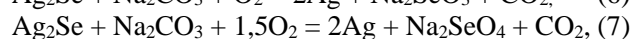
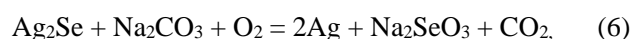
Диевым Н.П. в работе «Окисление селенистой меди» в 1957 году установлено, что при 600 °С 94 % селена из селенида меди в течение 20 мин. может быть переведено в газовую фазу в виде диоксида. Окислирование селенида меди при температурах до 500 °С протекает по реакции:



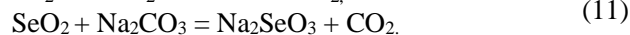
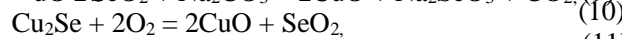
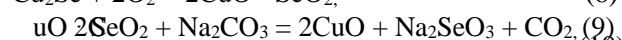
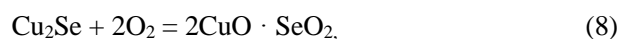
выше указанной температуры идет реакция разложения:



Разложение селенида серебра при сплавлении с карбонатом натрия протекает по следующим реакциям [13]:



селенида меди при температурах до 600 °С [13]:



Совершенствование содового способа переработки электролитных шламов продолжается до настоящего времени. Авторами [14, 15] предложена схема переработки концентрата флотации шлама медеэлектролитного производства, основной фазой которого является селенид серебра, спеканием с натрийсодержащими реагентами с последующим переводом селена в водорастворимые соединения, благородных металлов - в элементное состояние.

Под руководством проф. Цецфа А.Л. [16] выполнены исследования по вытеснению селена из селенида меди серой или серосодержащим

материалом (пиритом) при температурах до 900 °С в вакууме. На примере халькогенидов меди (Cu_2S , Cu_2Se и Cu_2Te) было показано, что при прямой термовакуумной обработке при 835-914 °С селенид меди теряет лишь около 4 % (здесь и далее массовые доли) селена, теллурид (при 835-880 °С) – около 2 % теллура. Давление – диссоциации в этих условиях для сульфида меди составляет $(1,5 - 12) \cdot 10^{-3}$ Па, селенида меди 2,3-3,4 Па, теллурида меди – 0,6-1,5 Па. Разница в величинах давления пара серы над халькогенидами в два порядка свидетельствует о более прочной связи серы с медью по сравнению с такой для селена и теллура и возможности протекания процесса сульфидирования селенида и теллурида меди.

Авторами [16] при двухстадийной обработке сульфидизации смеси никелевого и медного шламов в кипящей сере в течение двух часов с последующей обработкой в вакууме (2,7-6,7 Па) при 600-800 °С было установлено, что при отношении смеси шламов к сере 1:1 на первой операции отгоняется 67 % селена и 59 % теллура. Последующая обработка остатка при низком давлении и 600 °С позволяет повысить степень извлечения селена до 92 %, теллура – до 95 %.

При использовании пирита в качестве сульфидизатора исходную смесь шламов на первом этапе подвергали термическому вакуумированию в течение 30 мин., на втором смешивали с пиритом в соотношении 1:1,5 и подвергали второй термовакуумной обработке при 800 °С. Общее извлечение селена в возгоны составило 87 %, теллура 99 %. Проведенные исследования по сульфидированию электролитных шламов пиритом показали принципиальную возможность его применения, однако, по мнению самих авторов, необходимость многократной обработки и загрязнение остатка сульфидом железа, поставили под сомнение его использование.

Аналогичное исследование по извлечению селена и теллура из шламов электролитического рафинирования меди с использованием в качестве сульфидизатора элементной серы выполнено в Институте металлургии и обогащения АН КазССР под руководством академика Исаковой Р.А. в 1960 году и далее продолжено в АО Институте металлургии и обогащения [17, 18]. В экспериментах использован шлам с содержанием 8,8 мас. % селена и 0,4 мас. % теллура. В результате было установлено, что селениды и теллуриды меди могут быть довольно полно разложены при

температуре 450 °С. Для разложения селенидов и теллуридов серебра необходима более высокая температура и несколько циклов сульфидирования. Лучшие результаты по извлечению халькогенов в газовую фазу были достигнуты при сульфидировании шлама в кипящей сере в течение 1 ч. и последующей возгонке летучих составляющих при температуре 750 °С и давлении 13 Па. В газовую фазу в этом случае было переведено 84,7 % селена и 80,45 % теллура. Повышение температуры сульфидирования с 400 °С до 600 °С, а также увеличение времени процесс с 15 мин. до 2 ч. не оказало заметного влияния на процесс разложения селенидов и теллуридов металлов.

Таким образом, экспериментально подтверждена принципиальная возможность извлечения селена и теллура из электролитных шламов сульфидированием последних с последующей дистилляцией селена и теллура в вакууме. Однако нерешенные проблемы аппаратного оформления технологии, обусловленные высокой химической активностью халькогенов и халькогенидов по отношению к конструкционным материалам, не позволили найти разработанному процессу промышленное применение.

Обсуждение результатов. В последние годы прослеживается тенденция внедрения в производство инновационных технологий, одной из таковых является разработка известной шведской фирмы «Болиден» - печь Калдо. Технологическая концепция Калдо компании «Outotec» предусматривает простые в эксплуатации, экологически безопасные и оптимизированные решения для производства металла Доре на основе оборудования и технологии собственной разработки. Благодаря особенностям своей конструкции, печь Калдо требует минимального техобслуживания. Использование сменной колбы реактора позволяет выполнить перефутеровку его вне рабочего положения, а реактор с изношенной футеровкой можно легко и быстро заменить на реактор с новой футеровкой с помощью мостового крана.

1 апреля 1997 года на Балхашском медеплавильном заводе ТОО «Корпорация Казахмыс» введен в эксплуатацию драгметалльный цех, в задачи которого входит переработка медеэлектролитного шлама с последующим извлечением золота, серебра, селена и теллура. В технологическом процессе благородные металлы извлекаются из анодного

шлама, образуемого в цехах электролиза черновой меди. Технологический процесс происходит следующим образом: шламы обезмеживаются и подвергаются плавке в печи Калдо, которая совмещает в себе несколько операций (обжиг, плавка, восстановление и конвертирование) и позволяет получить металл Доре, содержащий до 97 мас. % серебра и более 2 мас. % золота. Медь удаляется из анодного шлама путём выщелачивания в серной кислоте [19]. Для селена не требуется обжиговых печей, поскольку процесс конвертирования также включает и окисление селена с отгонкой. Селен извлекается в промпродукт из отходящих газов печи Калдо. Разделение же золота от серебра производится электролизом. Конечными продуктами являются золото в слитках чистотой 99,99 мас. % и серебро

в гранулах чистотой 99,96 - 99,99 мас. %, черновой селен и теллурид меди.

Печь Калдо представляет собой компактный и энергетически эффективный реактор высокой производительности [20, 21]. Нагрев обеспечивается кислородно-топливной фурмой - горелкой. На стадиях конвертирования и восстановления используется специальная фурма для подачи воздуха на сверхзвуковой скорости, обеспечивая тем самым высокую эффективность окисления. Во время работы печи Калдо все отходящие технологические газы проходят систему газоулавливания и очистки. Селен из шлама переходит в газовую фазу почти на 98 %. На рисунке приведена технологическая схема очистки газа и получения селена.

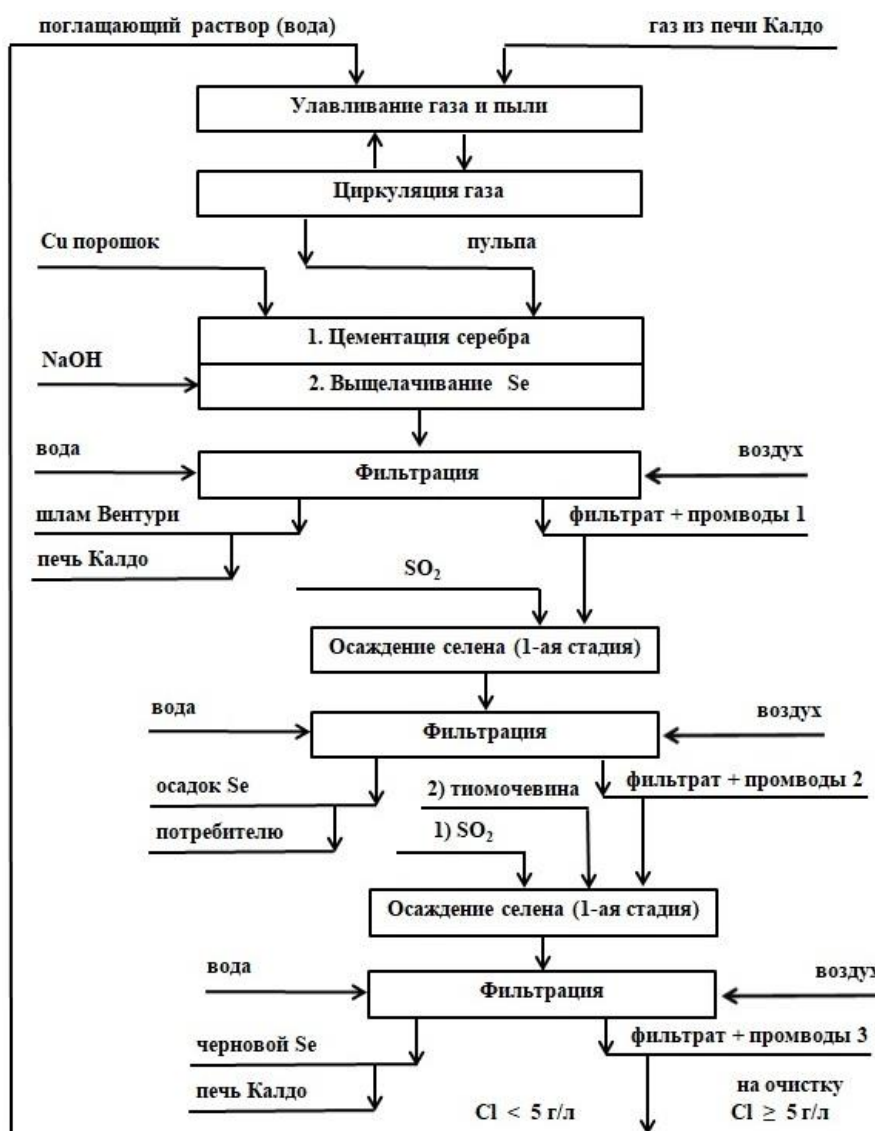


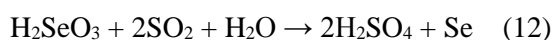
Рисунок – Технологическая схема очистки газа и получения селена

Технологические газы, выходя из печи Калдо, попадают в систему Вентури, которая состоит из охладительной башни, скруббера Вентури и циклонного сепаратора. В системе Вентури газы охлаждаются за счёт испарения воды от 600 °С до 60-70 °С. Затем газы попадают на вторую стадию – скруббер Вентури, который состоит из конфузора (сужающийся конус), горловины (суженная цилиндрическая камера) и диффузора (расширяющийся конус). После скруббера Вентури газ входит в циклонный сепаратор. С помощью дымососа газ из узла газоочистки подаётся на мокрый электрофильтр. Для удаления капель после мокрого электрофильтра газ направляется в брызгоуловитель, рукавный фильтр и далее через дымосос выбрасывается в дымовую трубу. В процессе газоулавливания в циркуляционном растворе не только осаждаются пыль, но и растворяются некоторые газы, такие как диоксид селена и триоксид мышьяка, также происходит абсорбция некоторых хлоридов металлов.

После всех ступеней улавливания и очистки технологических газов в циркуляционных баках образуется пульпа, которая содержит: 40-50 г/дм³ шлама, в растворе содержится 20-50 г/дм³ селена, 2-5 г/дм³ хлора, значение pH раствора от 0 до 1. В раствор добавляется медный порошок для цементации серебра и для удаления основных примесей (Cu, Pb, As, Te, Cd и др.) способом осаждения их в виде гидроксидов увеличивают pH суспензии до 8-9 путём добавления гидроксида натрия.

В растворе после осаждения гидроксидов определяется содержание меди и свинца. Процесс считается окончанным, если остаточное содержание этих компонентов не будет превышать 0,01 г/дм³. После этого осадок отделяется на фильтр-прессе. Полученный таким образом осадок является оборотным продуктом и направляется на переработку в печь Калдо.

Фильтрат поступает в бак первой стадии осаждения селена, где нагревается до 70°C. Осаждение селена ведут газообразным диоксидом серы. Подача диоксида серы длится 6-10 ч. Селен осаждаётся в результате протекания следующей реакции:



Коэффициент использования диоксида серы примерно 100 % при содержании селена до 1 г/дм³ в растворе, при содержании селена коэффициент снижается до 10 %.

После окончания процесса осаждения селена производят декантацию раствора. Полученный таким образом селен содержит до 80 мас. % основного компонента и до 30 мас. % влаги, считается товарным, однако, на основании межгосударственного стандарта ГОСТ 10298-79, действующего в РК [22], он не является марочным и не котируется на международных биржах металлов, т.е. этот селен является по сути селенсодержащим концентратом.

Фильтрат, содержащий менее 0,1 г/дм³ селена, поступает в бак второй стадии осаждения селена. Это обусловлено тем, что в технологических газах печи Калдо присутствуют незначительные количества SeO₃, образующие селеновую кислоту и диоксидом серы не селен не осаждаётся. Для осаждения селена(VI) используют тиомочевину, которая задаётся в сухом виде до получения раствора с содержанием селена менее 0,02 г/дм³. Затем пульпа фильтруется на фильтр-прессе, осадок промывается небольшим количеством воды и сушится сжатым воздухом до остаточного содержания влаги не более 8%. Этот осадок считается некондиционным селеном, он является оборотным продуктом и перерабатывается в печи Калдо.

Выводы. Для получения марочного селена с содержанием основного компонента не менее 99,5 мас. % из чернового в лаборатории вакуумных процессов АО «Институт металлургии и обогащения» выполнен большой объём технологических исследований и конструкторских разработок для изыскания рациональной схемы переработки подобного сырья [23]. Проведёнными укрупнёнными испытаниями на опытно-промышленной установке по рафинированию чернового селена с применением фильтрации паров показана возможность получения селена марки СТ1 по ГОСТ 10298-79 [22] с содержанием основного компонента более 99,5 мас. %. Определены оптимальные параметры проведения процесса вакуумной дистилляции и составлены исходные данные для проектирования промышленной установки по рафинированию чернового селена. В результате разработана технология переработки некондиционного селенсодержащего сырья, включающая приемную плавку исходного сырья и последующую вакуумную дистилляцию селена с получением продукта марки «технический» СТ1 [24].

Представленная работа выполнена в рамках реализации НТП №BR05236406

«Разработка и реализация инновационных технологий, обеспечивающих повышение извлечения цветных, благородных, редких, редкоземельных металлов и решение производственных задач промышленных предприятий Республики Казахстан».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Amer A.M. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals // Waste Management. – 2003. – V. 23, 8. – P. 763-770. DOI: 10.1016/S0956053X(03)00066-7.
- 2 Zhong L., Cao Y., Li W., Xie K., Pan W.P. Selenium speciation in flue desulfurization residues // Journal of Environmental Sciences. – 2011. – V. 23.1. – P. 171-176. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60390-7.
- 3 Yasin K., Guldem K., Servet T. 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>.
- 4 Xing P., Ma B., Wang C., Chen Y. Cleaning of lead smelting flue gas scrubber sludge and recovery of lead, selenium and mercury by the hydrometallurgical route // Environmental Technology (United Kingdom). – 2018. – V. 39, 11. – P. 1461-1469. DOI: 10.1080/09593330.2017.1332102.
- 5 Аналитический обзор. Мировой и Российский рынок селена и теллура 2018. 2-е издание MetalResearch. Группа аналитиков по изучению рынков сырья International Metallurgical Research Group. - Январь – 2018. – 70 с.
- 6 Володин В.Н., Требухов С.А. Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена. Алматы: TengriLtd. 2017. – 220 с.
- 7 Sattari A., Kavousi M., Alamdari E., Alamdari E., Darvishi D., Alamdari A., Rafsanjani A. Solvent extraction of selenium in hydrochloric acid media by using triisobutyl phosphate/dodecaol mixture / Proceedings of the 24th International Mining Congress of Turkey. IMCET 2015. Antalya, April 2015. – P. 1346-1350.
- 8 Патент РФ №2541231. Способ переработки концентрата флотации медьэлектролитного шлама / Чумарев В.М., Уполовникова А.Г., Мастюгин С.А. и др. Оpubл. 10.02.2015. Бюл. №2.
- 9 Патент КНР №102086029. Метод извлечения селена из селенсодержащих материалов / Ву Д., Ву З., Чжао Т. Оpubл. 08.06.2011. Бюл. №6.
- 10 Мардарь И.И., Петров Г.В. Изучение процессов обезжелезивания селенистых медных цементатов в кислой среде // Интернет-журнал Науковедение. – 2015. – Т.7, – №2. <http://naukovedenie.ru/PDF/55TVN215.pdf> (дата обращения: 04.08.2018).
- 11 Мардарь И.И. Гидрометаллургическое извлечение селена из продуктов экстракционной переработки промывной кислоты медного производства: дисс. канд. техн. наук: 05.16.02 – ФГБОУ Национальный минерально-сырьевой ун-т «Горный». – 2015. – 120 с.
- 12 Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь». – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та. – 2015. – 112 с.
- 13 Chernyshev A.A., Petrov G.V., Belen'kii A.M., Kovalev V.N., Kukolevskii A.S. Recycling copper-bearing sludge: status and prospects // Metallurgist. – 2009. – V. 53, 5-6. – P. 296-299. DOI: 10.1007/s11015-009-9177-5.
- 14 Мастюгин С.А., Нечвоглод О.В., Чумарев В.М., Селиванов Е.Н. Технологии переработки концентрата селенида серебра // Хим. технология. – 2013. – №11. – С. 688-693.
- 15 Gromov O.G., Savel'ev Yu.A., Kunshina G.B., Lokshin E.P., Mastyugin S.A., Kalinnikov V.T. Manufacturing metallic silver from its chalcogenides // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. 6. – P. 807-810. DOI: 10.1134/S1070427213060037.
- 16 Цефт А.Л., Румянцев Ю.В., Житенева Г.М., Кочкин В.П. Об извлечении селена и теллура при переработке медных и медно-никелевых шламов // Тр. Вост.-Сиб. филиала СО АН СССР. – 1960. – Вып.25. – С. 52-59.
- 17 Храпунов В.Е., Требухов С.А., Адьлканова М.А., Тулеутай 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.
- 18 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. – 2014. – №4. – С. 42-48.
- 19 Dehghanpoor M., Zivdar M., Torabi M. Extraction of copper and gold from anode slime of Sarcheshmeh Copper Complex // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2016. – V. 116. 12. – P. 1153-1157. DOI: 10.17159/2411-9717/2016/v116n12a9.
- 20 Wang C., Li S., Wang, H., Fu, J. Selenium minerals and the recovery of selenium from copper refinery anode slimes // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2016. – V. 116. 6. – P. 593-600. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2016/v116n6a16>.
- 21 Perez-Tello M., Prieto-Sanchez M.R., Rodriguez-Hoyos O., Sanchez-Corrales V.M. A kinetic model for the oxidation of selenium and tellurium in an industrial Kaldor furnace // JOM. – 2004. – V. 56. 12. – P. 52-54. DOI: 10.1007/s11837-004-0236-x.
- 22 ГОСТ 10298-79. Селен технический. Технические условия. ИУС №4. 2004.
- 23 Храпунов В.Е., Требухов С.А., Марки И.А., Адьлканова М.А., Калдыбеков Ф.Х. Укрупненные испытания вакуум-дистилляционного рафинирования

некондиционного черного селена // Цветные металлы. – 2013. – №7. – С. 75-80.

24 Инн. пат. №27273 РК, МПК⁷ С22В 9/04, С22В 61/00. Установка для рафинирования черного селена / Храпунов В.Е., Требухов С.А., Абишева З.С., Марки И.А., Адылканова М.А. Оpubл. 15.08.2013, Бюл. №8.

REFERENCES

- 1 Amer A.M. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals. *Waste Management*. **2003**. 23, 8. 763-770. DOI: 10.1016/S0956053X(03)00066-7. (in Eng).
- 2 Zhong L., Cao Y., Li W., Xie K., Pan W.P. Selenium speciation in flue desulfurization residues. *Journal of Environmental Sciences*. **2011**. 23. 1. 171-176. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60390-7. (in Eng).
- 3 Yasin K., Guldem K., Servet T. 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).
- 4 Xing P., Ma B., Wang C., Chen Y. Cleaning of lead smelting flue gas scrubber sludge and recovery of lead, selenium and mercury by the hydrometallurgical route. *Environmental Technology (United Kingdom)*. **2018**. 39, 11. 1461-1469. DOI: 10.1080/09593330.2017.1332102. (in Eng).
- 5 *Analiticheskiy obzor*. (Analytical review). *Mirovoy i Rossiyskiy rynek selena i tellura 2018*. (World and Russian market of selenium and tellurium 2018). 2-e izdaniye *MetalResearch. Gruppy analitikov po izucheniyu rynkov syria* (2nd edition of MetalResearch. Group of analysts on the study of raw materials markets International Metallurgical Research Group). January, **2018**. 70. (in Russ).
- 6 Volodin V.N., Trebukhov S.A. *Distillyatsionnyye protsessy izvlecheniya i rafinirovaniya selena* (Distillation processes of extraction and refining of selenium). Almaty: *TengriLtd*. **2017**. 220. (in Russ).
- 7 Sattari A., Kavousi M., Alamdari E., Alamdari E., Darvishi D., Alamdari A., Rafsanjani A. Solvent extraction of selenium in hydrochloric acid media by using triisobutyl phosphate/dodecaol mixture. *Proceedings of the 24th International Mining Congress of Turkey. IMCET 2015. Antalya, April 2015*. 1346-1350. (in Eng).
- 8 Patent RF №2541231. Sposob pererabotki kontsentrata flotatsii medelektrolitnogo shlama (Method for processing concentrate flotation copper electrolytic sludge). Chumarev V.M., Upolovnikova A.G., Mastuyugin S.A. and other. Opubl. 10.02.2015. Byul. 2. (in Russ).
- 9 Patent KNR №102086029. *Metod izvlecheniya selena iz selensoderzhashchikh materialov* (Method of extraction of selenium from selenium-containing materials). Vu D., Vu Z., Chzhao T. Published 08.06.2011. Byul. 6. (in Russ).
- 10 Mardar I.I., Petrov G.V. Izucheniyе protsessov obezmezhivaniya selenistyx mednykh tsementatov v kisloy srede (Study of bleaching processes of selenous copper cements in an acidic environment). *Internet-zhurnal Naukovedeniye*. **2015**. 7. 2. <http://naukovedenie.ru/PDF/55TVN215.pdf> (data obrashcheniya: 04.08.2018). (in Russ).
- 11 Mardar I.I. *Gidrometallurgicheskoye izvlecheniye selena iz produktov ekstraktsionnoy pererabotki promyvnoy kisloty mednogo proizvodstva: diss. kand. tekhn. nauk: 05.16.02 – FGBOU* (Hydrometallurgical extraction of selenium from products of extraction processing of washing acid of copper production: diss. Cand. tech. Sciences: 05.16.02) *Natsionalnyy mineralno-syryevoy un-t «Gornyy»*. (National Mineral and Raw Materials University "Mountain".) **2015**. 120. (in Russ).
- 12 Lebed A.B., Naboychenko S.S., Shunin V.A. *OAO Proizvodstvo selena i tellura na «Uralektromed» JSC*. (Production of selenium and tellurium at OJSC Uralelectromed) – Ekaterinburg: Publishing house Ural Un-ta. **2015**. 112. (in Russ).
- 13 Chernyshev A.A., Petrov G.V., Belen'kii A.M., Kovalev V.N., Kukolevskii A.S. Recycling copper-bearing sludge: status and prospects. *Metallurgist*. **2009**. 53. 5-6. 296-299. DOI: 10.1007/s11015-009-9177-5. (in Eng).
- 14 Mastuyugin S.A., Nechvoglod O.V., Chumarev V.M., Selivanov E.N. *Tekhnologiya pererabotki kontsentrata selenida serebra* (Technology of processing of silver selenide concentrate). *Khim. Tekhnologiya = Chem. Technology*. **2013**. 11. 688-693. (in Russ).
- 15 Gromov O.G., Savel'ev Yu.A., Kunshina G.B., Lokshin E.P., Mastuyugin S.A., Kalinnikov V.T. Manufacturing metallic silver from its chalcogenides. *Russian Jprnal of Applied Chemistry*. **2013**. 86. 6. 807-810. DOI: 10.1134/S1070427213060037. (in Eng).
- 16 Tseft A.L., Rumyantsev YU.V., Zhiteneva G.M., Kochkin V.P. *Ob izvlechenii selena i tellura pri pererabotke mednykh i medno-nikelevykh shlamov* (On the extraction of selenium and tellurium during processing of copper and copper-nickel sludge) *Proceedings of the Eastern Siberian branch of the Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences*. **1960**. 25. 52-59. (in Russ).
- 17 Khrapunov V.Ye., Trebukhov S.A., Aдылканова М.А., Tuleutay F.Kh., Marki I.A. *Issledovaniya po polucheniyu marochnogo selena iz pyley rukavnykh filtrov affinazhnogo proizvodstva* (Research on obtaining branded selenium from dust of bag filters of refining production). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo Syr'a = Complex use of mineral resources*. **2013**. 4. 52-57. (in Russ).
- 18 Khrapunov V.Ye., Trebukhov S.A., Marki I.A., Tuleutay F.Kh., Trebukhov A.A. *Izvlecheniye selena iz shlamov sernokislотного производства вакуумным методом* (Extraction of selenium from slimes of sulfuric acid production by the vacuum method). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo Syr'a = Complex use of mineral resources*. **2014**. 4. 42-48. (in Russ).
- 19 Dehghanpoor M., Zivdar M., Torabi M. Extraction of copper and gold from anode slime of Sarcheshmeh Copper Complex. *Journal of the Southern*

African Institute of Mining and Metallurgy. **2016**. 116. - 12. 1153-1157. DOI: 10.17159/2411-9717/2016/v11n12a9. (in Eng).

20 Wang C., Li S., Wang, H., Fu, J. Selenium minerals and the recovery of selenium from copper refinery anode slimes. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. **2016**. 116. 6. 593-600. <http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2016/v11n6a16>. (in Eng).

21 Perez-Tello M., Prieto-Sanchez M.R., Rodriguez-Hoyos O., Sanchez-Corrales V.M. A kinetic model for the oxidation of selenium and tellurium in an industrial Kaldofurnace. *JOM*. **2004**. 56. 12. 52-54. DOI: 10.1007/s11837-004-0236-x. (in Eng).

22 GOST 10298-79. *Selen tekhnicheskoy. Tekhnicheskoye usloviye. IUS* (Selenium technical. Technical specifications). **2004**. 4. (in Russ).

23 Khrapunov V.Ye., Trebukhov S.A., Marki I.A., Adykanova MA, Kaldybekov F.Kh. *Ukrupnemnyye ispytaniya vakuumdystillyatsionnogo rafinirovaniya nekonditsionnogo chernovogo selena* (Enlarged tests of vacuum-distillation refining of substandard black selenium). *Tsvetnyye metally=Non-ferrous metals*. **2013**. 7. 75-80. (in Russ).

24 Inn. pat. №27273 RK. МРК⁷ S22V 9/04. S22V 61/00. *Ustanovka dlya rafinirovaniya chernovogo selena* (Plant for refining of black selenium) Khrapunov V.Ye., Trebukhov S.A., Abisheva Z.S., Marki I.A., Adykanova M.A. Published 15.08.2013. Byul. 8. (in Russ).

Б. К. КЕНЖАЛИЕВ^{1,2}, С. А. ТРЕБУХОВ^{1,2*}, В. Н. ВОЛОДИН¹, А. А. ТРЕБУХОВ¹, Ф. Х. ТӨЛЕУТАЙ¹

¹Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан, *e.mail: vohubert@mail.ru

²Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

МЕТАЛЛУРГИЯ ӨНДІРІСІНДЕГІ ӨНДІРІСТІК ШИКІЗАТТАРДАН СЕЛЕНДЫ ШЫҒАРЫП АЛУ

Түйіндеме. Осы жұмыста мыс пен никель өнеркәсібіндегі селен құраушы шламдарды өңдеудің белгілі және қолданыстағы салалық әдістеріне қысқаша шолу жасалынды. «Қазахмыс Смелтинг» ЖШС Балқаш мыс балқыту зауытында мыс электролит шламдарын өңдеу технологиялық кестесі келтірілген. Мыстың электролизінен кейін алынған мыс-электролит шламы асыл металдар цехындағы аффинаж бөліміндегі Калдо пешінде өңделеді, онда металды күйдіру, балқыту және конвертерлеу үрдістері жүргізіледі. Калдо пешінің негізгі өнімі - алтын және күмісті тазартуға бағытталған Доре қорытпасы. Қосалқы өнім ретінде негізгі компоненттің 80 % -ын қамтитын қара селен, мыс теллурид мен қолды сүзгіштің шаңдар алынады, онда селен мен қатар асыл металдар болады. Калдо пешінің жұмысы кезінде барлық қалдық газдар газ жинау және тазарту жүйесінен өтеді. Қолданыстағы газ тазалау жүйесі үш қатарлы құрылғылардан тұрады: скрубберлі газды салқындатқыш (сөндіргіш немесе салқындатқыш мұнара), Вентурлы скруббері және циклон сепараторы. Айналымдағы ерітіндідегі газды жинау процесінде тек қана шаң тұндырмайды, сонымен қатар селен диоксиді және мышьяк триоксиді сияқты кейбір газдар да ерімейді және кейбір металл хлоридтерінің абсорбциясы жүреді. Циркуляциялық цистерналарда газдарды жинау және тазалаудың барлық кезеңдерінен кейін пульпа пайда болады, оның құрамында 40-50 г/л қаттыда, ерітіндіде 20-50 г/л селен, 2-5 г/л хлор бар, рН мәні 0-ден 1-ге дейін. Көлемі – 10-15 м³. Металл гидроксидтерінің тұндырғаннан кейін пульпа сүзгіден өтіп, селен тұндыру сатысына жіберіледі. Сүзбеден өткен (Вентури шламы) тұнба қайта өңделген өнім болып табылады және Калдо пешінде қайта өңделуге жіберіледі. Селенді тұндыру 70 °С температурада күкіртті газымен 6-10 сағат ішінде жүзеге асырылады. Осы сұлба бойынша селен балқыту пешінде дәнекерлеу үрдісіне және әрі қарай вакуумды айдау үрдісіне ұшырайды, соның нәтижесінде экспорттауға арналған ГОСТ 10298-79 СТ1 маркасына сәйкес келетін негізгі компоненттің 99,5 % -нан астам құрамы бар маркалы металл алынады.

Түйін сөздер: селен, шлам, өнеркәсіптік өнімдер, қайта өңдеу, селенид, шығару, Калдо пеші, тұндыру, вакуумдық дистилляция.

Б.К. КЕНЖАЛИЕВ^{1,2}, С.А. ТРЕБУХОВ^{1,2*}, В.Н. ВОЛОДИН¹, А.А. ТРЕБУХОВ¹, Ф.Х. ТӨЛЕУТАЙ¹

¹Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan * e-mail: vohubert@mail.ru

²Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

SELENIUM EXTRACTION OUT OF METALLURGICAL PRODUCTION MIDDINGS

Abstract. A short review of well known and currently used in production sector methods of selenium-containing slurries processing of copper and nickel productions are provided in this paper. The process flow scheme of copper anode slime processing at the Balkhash copper-smelting plant of Kazakhmys Smelting LLP is provided. The copper anode slime obtained after copper electrolysis is processed in the Kaldofurnace at the refining section of the precious metal shop where the metal roasting, smelting and converting are combined. The main product of the Kaldofurnace is the Dore alloy to refine gold and silver. Raw selenium containing ~ 80% of the main component, copper telluride and bag filter fines containing precious metals except for selenium are obtained as a by-product. While Kaldofurnace operation, the exhaust service gases pass through the gas trapping and treatment system. The current gas treatment system consists of three in series connected devices, such as a gas scrubber cooler (a quenching tower or a cooling tower), a Venturi scrubber and a cyclone separator. When gas trapping process

the fines is deposited, selenium dioxide and arsenic trioxide are dissolved, and some metal chlorides are absorbed in the circulation solution. The 15 m³ of pulp with 40-50 g/dm³ of solid substance, and 20-50 g/dm³ of selenium in the solution, 2-5 g/dm³ of chlorine, the pH value is from 0 to 1 is formed after all stages of service gases trapping and treatment in the circulation tanks. After the metal hydroxides are deposited, the pulp is going through filter and sent to the selenium sedimentation stage. The precipitate after filtration (Venturi slurry) is a recycled product and is processed in a Kaldo furnace. Selenium precipitation is performed at a 70 °C temperature with sulfur oxide (IV) within 6-10 hours. Selenium obtained under this scheme was segregated in the smelting furnace and then vacuum distilled. As a result of these a brand metal with main component content of more than 99.5 % corresponding to the ST1 brand under GOST 10298-79 intended for export was obtained.

Key words: selenium, slurry, processing, selenide, extraction, Kaldo furnace, precipitation, vacuum distillation.

Поступила 20.08.2018.