МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ / METALLURGY OF NON-FERROUS METALS

УДК 66.081.4 : 546.492 : 661.691.32 https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-5-13 Hаучная статья Research article



Очистка технологических растворов от ртути сорбцией

Я.Д. Зелях¹, К.Л. Тимофеев^{1,2}, Р.С. Воинков^{1,2}, Г.И. Мальцев¹, В.А. Шунин¹

¹ АО «Уралэлектромедь»

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр-т Успенский, 1

² Технический университете УГМК

Россия, 624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр-т Успенский, 3

Яков Дмитриевич Зелях (zyad@uralcopper.com)

Аннотация: При переработке в АО «Уралэлектромедь» селенсодержащего сырья и промпродуктов образуются растворы, содержащие примесь ртути, г/дм³: 157-210 Se; 0,004-0,02 Hg; 0,15-0,20 Te; 2-3 As; 0,15-0,20 Sb; 45-50 S. Для получения марочного селена концентрация ртути в растворе не должна превышать 0,001 г/дм³. Известны различные методы очистки растворов от ртути: гидрометаллургические, электрохимические и др. В АО «Уралэлектромедь» выбор сделан в пользу сорбционной технологии удаления ртути на слабоосновном макропористом анионите Lewatit MP-68 (Германия), позволяющей управлять степенью очистки растворов. Для обеспечения западноевропейского сорбента (Lewatit MP-68) проведено исследование ряда предварительно отобранных промышленных сорбентов анионных комплексов ртути производства РФ (AM-26, AH-31, АВ 17-8, ВП-ЗАП), Китая (Seplite MA 940 и LSC 710), Индии (Tulsion CH-95 и CH-97). На первой стадии в статическом режиме определены коэффициент распределения (K_n), степень извлечения элементов (є), значения статической обменной емкости смол (СОЕ, г/дм³), коэффициент разделения ($D_{Hg/sc}$), на основании которых отобраны лучшие образцы: АВ 17-8, Seplite MA 940, АМ-2Б, CH-97 с величинами СОЕ = 0,95÷0,97 г/дм³ (у смолы Lewatit MP-68 СОЕ = 0,98 г/дм³). На второй стадии в динамическом режиме установлено следующее: по величине ДОЕ/ПДОЕ иониты расположены в убывающий ряд: АВ 17-8 ≥ Lewatit MP-68 > > AM-2Б > Seplite MA 940 >> Tulsion CH-97. Смолы AB 17-8, Seplite MA 940, АМ-2Б близки по своим динамическим сорбционным характеристикам: в сопоставимых условиях проскок по ртути наступает после пропускания не менее 950 уд. объемов исходного раствора. Для сравнения: на ионите Lewatit MP-68 проскок по ртути наступает после пропускания не более 750 уд. объемов, что требует увеличения числа ступеней сорбции в каскаде очистки растворов. По совокупности ионообменных свойств для дальнейшего исследования в режиме промышленных испытаний рекомендуется использовать смолу АВ 17-8 отечественного производства вместо зарубежного сорбента Lewatit MP-68 в технологической схеме сорбционной очистки селенистой кислоты от ртути с целью обеспечения получения марочного селена.

Ключевые слова: ртуть, селен, смола, сорбция, статическая обменная емкость, динамическая обменная емкость, гидрометаллургическая очистка.

Для цитирования: Зелях Я.Д., Тимофеев К.Л., Воинков Р.С., Мальцев Г.И., Шунин В.А. Очистка технологических растворов от ртути сорбцией. Известия вузов. Цветная металлургия. 2024;30(1):5–13. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-5-13

Purification of process solutions from mercury by sorption

Ya.D. Zelyakh¹, K.L. Timofeev^{1,2}, R.S. Voinkov^{1,2}, G.I. Maltsev¹, V.A. Shunin¹

¹ JSC "Uralelectromed"

1 Uspenskiy Prosp., Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk region 624091, Russia

² UMMC Technical University

3 Uspenskiy Prosp., Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk region 624091, Russia

Yakov D. Zelyakh (zyad@uralcopper.com)

Abstract: At JSC "Uralelectromed", selenium-containing raw materials and industrial products are processed, resulting in solutions containing a mixture of mercury with concentrations as follows (g/dm^3): 157–210 Se; 0.004–0.02 Hg; 0.15–0.20 Te; 2–3 As; 0.15–0.20 Sb; and 45–50 S. To produce branded selenium, the mercury concentration in the solution must be kept below 0.001 g/dm^3 . Various methods, such as

© 2024 г. Я.Д. Зелях, К.Л. Тимофеев, Р.С. Воинков, Г.И. Мальцев, В.А. Шунин

hydrometallurgical and electrochemical processes, are known for mercury purification from solutions. JSC "Uralelectromed" has selected sorption technology for mercury removal using the weak-base macroporous anionite Lewatit MP-68 (Germany), which allows for control over the degree of solution purification. In pursuit of import substitution for the Western European sorbent Lewatit MP-68, we investigated several pre-selected industrial sorbents for extracting mercury anionic complexes produced in Russia (AM-2B, AN-31, AV 17-8, VP-3Ap), China (Seplite MA 940 and LSC 710), and India (Tulsion CH-95 and CH-97). Initially, in static mode, we determined the distribution coefficient (C_d), the degree of element extraction (ε), the static exchange capacity of the resins (SEC, g/dm³), and the mercury/selenium separation coefficient ($D_{Hg/Se}$) which led to the selection of the best samples: AV 17-8, Seplite MA 940, AM-2B, and CH-97, with SEC values of 0.95–0.97 g/dm³ (SEC = 0.98 g/dm³ of resin Lewatit MP-68). Subsequently, in dynamic mode, we ranked the ionites by decreasing dynamic exchange capacity (DEC / TDEC): AV 17-8 ≥ Lewatit MP-68 > AM-2B > Seplite MA 940 > Tulsion CH-97. Resins AV 17-8, Seplite MA 940, and AM-2B demonstrated similar dynamic sorption characteristics; under comparable conditions, mercury breakthrough occurred after processing at least 950 specific volumes of the initial solution. In contrast, with Lewatit MP-68 ionite, mercury breakthrough occurred after no more than 750 specific volumes, indicating the need to increase the number of sorption steps in the solution purification cascade. Considering the totality of ion-exchange properties, for further industrial testing, it is recommended to use the domestically produced resin AV 17-8 instead of the foreign sorbent Lewatit MP-68 in the sorption purification process of selenic acid to remove mercury, thereby ensuring the production of branded selenium.

Keywords: mercury, selenium, resin, sorption, static exchange capacity, dynamic exchange capacity, hydrometallurgical purification. For citation: Zelyakh Ya.D., Timofeev K.L., Voinkov R.S., Maltsev G.I., Shunin V.A. Purification of process solutions from mercury by sorption. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(1):5–13. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-1-5-13

Введение

При переработке в АО «Уралэлектромедь» селенсодержащего сырья и промпродуктов образуются растворы, содержащие примесь ртути, г/дм³: 157—210 Se; 0,004—0,02 Hg; 0,15—0,20 Te; 2—3 As; 0,15—0,20 Sb; 45—50 S. Для получения марочного селена концентрация ртути в растворе не должна превышать 0,001 г/дм³ [1].

Известны различные методы очистки растворов от ртути: электрохимическое восстановление более 92 % ртути в виде сплава Hg-Cu с последующей термической десорбцией ртути в отработанном катоде [2]; сорбция ~160 мг/г ртути на синтезированных микропористых силикатах ниобия (АМ-11) и ванадия (АМ-14) [3]; совмещенная электронно-лучевая и адсорбционная обработка растворов на целлюлозе, карбоксиметилцеллюлозе, крахмале с удалением 98 % Hg(II) [4]; использование активированного угля, легированного серой, с возможностью поглощения до 187 мг/г ртути [5]; индукционная адсорбция HgO на щелочном сорбенте с активными центрами на основе халькогена [6]; сорбционное удаление более 80 % элементной ртути Hg⁰ на магнитосферах (S-MS), модифицированных H₂S [7; 8], десорбция ртути термической обработкой и плазменным методом [9]. Фотокаталитическое окисление Hg⁰ позволяет удалять до 87 % ртути [10]. Фототермический аэрогель обеспечивает полную очистку растворов от ионов тяжелых металлов [11]. Цементация ртути (HgCl₄²⁻) из хлоридной среды на металлическом цинке, железе и алюминии позволяет получить в конечном растворе 8·10⁻² г/дм³ ртути [12]. В кислых растворах образуются комплексы $[Hg(SO_3)_2]^{2-}$, $[Hg(SO_3)_3]^{4-}$, $[Hg(SO_3)_4]^{6-}$ [13], сорбирующиеся на углеродсодержащих материалах [14]. Сополимеры серы, содержащие микро- и макропористую структуру, активно взаимодействуют с соединениями ртути в растворе [15], образуя многоядерные сульфидные комплексы Hg—S [16—18]. Дополнительное присутствие хлор-ионов делает возможным образование комплексных соединений ртути: HgCl⁺, HgCl₃⁻, HgCl₄²⁻ [19—26].

В АО «Уралэлектромедь» выбор сделан в пользу сорбционной технологии удаления ртути на слабоосновном макропористом анионите Lewatit MP-68 (Германия), позволяющей достигать высокой степени очистки растворов на компактном по размеру оборудовании. Технология характеризуется высокой надежностью в работе и простотой в эксплуатации, а также инертностью к концентрационным и гидравлическим колебаниям [27]. Для обеспечения замещения западноевропейского pearenta Lewatit МР-68 проведено исследование ряда предварительно отобранных промышленных сорбентов для извлечения анионных комплексов ртути производства РФ (АМ-2Б, АН-31, АВ 17-8, ВП-3Ап), Китая (Seplite MA 940 и LSC 710) и Индии (Tulsion CH-95 и CH-97) — их характеристики приведены в табл. 1.

Цель работы заключалась в подборе альтернативного Lewatit MP-68 сорбента и оптимальных параметров процесса очистки растворов селенистой кислоты от ртути до остаточной концентрации не более 0,001 г/дм³ Hg.

Таблица 1. Характеристики исследуемых смол

Tabl. 1. Characteristics of the studied resins

Наименование	Тип	Назначение по паспорту		
Lewatit MP-68	Слабоосновный макропористый анионит на основе сополимера стирол-дивинилбензола с монодисперсным распределением гранул	Обессоливание Обработка промывочных вод в гальванических процессах Деминерализация воды с большим содержанием гуминовых кислот		
Seplite MA 940	Макропористая полистирольная слабоосновная анионитная смола Слабоосновный анионит (функциональные группы третичного амина)	Удаление тяжелых цветных металлов из промышленных растворов Высокое сопротивление осмотическому шоку Удаление натуральных органических веществ		
Seplite LSC 710	Ионообменная хелатирующая смола с функциональными группами иминодиацита	Удаление тяжелых металлов из растворов		
Tulsion CH-95 Tulsion CH-97	Хелатная смола (Cl ⁻) Имеет функциональные группы (иминодиуксусная кислота, фосфорная кислота, тиуроний, тиол)	Избирательная сорбция металлов из водных и органических растворов при различных pH Удаление тяжелых (Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Co, Mn, Mo, Cd, Hg) и драгоценных (Pt, Pd, Au, Ag, Rh) металлов		
AB 17-8	Сильноосновный сорбент гелевой структуры Функциональная группа — четвертичные триметиламмониевые группы основного характера Матрица — стиролдивинилбензольная	Умягчение и обессоливание воды на тепловых и атомных электростанциях, в котельных Очистка технологических растворов и сточных вод Разделение и выделение цветных металлов		
АМ-2Б	Функциональные группы бензилдиметиламинные и дибензилдиметиламмониевые	Селективное извлечение цианистых анионных комплексов золота		
AH-31	Слабоосновная смола Функциональные группы – четвертичные триметиламмониевые; вторичные, третичные алифатические аминогруппы	Применение в процессах водоподготовки, очищения сточных вод, в химической промышленности и гидрометаллургических производствах Разделение и выделение цветных металлов		
ВП-ЗАп	Сильноосновный макропористый анионит на основе сополимера 4-винилпиридина и дивинилбензола	Извлечение тяжелых цветных металлов из различных сред, в частности тория и плутония из азотнокислых систем		

Методика исследований

Перед использованием тестируемые смолы прошли предварительную подготовку: вымачивание в дистиллированной воде в течение 24 ч; промывку раствором 5 % NaOH до pH = $10 \div 12$; промывку водой до нейтрального pH; обработку раствором $5 \div 15 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$; промывку водой до pH = $2 \div 5$.

Для определения статической обменной емкости смол (СОЕ, г/дм³) 0,1 дм³ исходного раствора (состава, г/дм³: 208,3 Se; 0,02 Hg; 0,15 Te; 2,9 As; 0,16 Sb; 49 S) приводили в контакт с 0,002; 0,005 и 0,010 дм³ сорбентов при перемешивании в течение 72—96 ч. Фильтраты после сорбции анализировали и рассчитывали значения СОЕ, коэффициента распределения (K_p), степени извлечения элементов (ϵ), а также коэффициента разделения ртуть/селен ($D_{Hg/Se}$) (см. табл. 2):

$$COE = (C_{\mu cx} - C_{paBH})V_{p-pa}/V_{cop6}, \qquad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации Нд в растворе, г/дм³; $V_{\text{сорб}}$, $V_{\text{р-ра}}$ — объемы сорбента и раствора, дм³;

$$K_{\rm p} = {\rm COE}/C_{\rm paBH}, \qquad (2)$$

$$\varepsilon = (C_{\rm ucx} - C_{\rm paBH})/C_{\rm ucx},\tag{3}$$

$$D_{\rm Hg/Se} = K_{\rm p}({\rm Hg})/K_{\rm p}({\rm Se}).$$
(4)

Для определения динамической обменной емкости смол (ДОЕ, мг/см³) и полной динамической емкости (ПДОЕ, мг/см³) через 0,020 дм³ испытуемой смолы, загруженной в колонку, со скоростью ~0,020 дм³/ч (1 уд. объем) пропускали исходный раствор состава, г/дм³: 160—170 Se; 0,004—0,029 Hg. Величину ПДОЕ (мг_{элемента} /см³ сорбента) рассчитывали суммированием количества поглощенного элемента из каждой порции пропущенного раствора, отнесенного к объему сорбента:

ПДОЕ =
$$\sum V_{\text{p-pa}}(C_0 - C_{\text{вых}})/V_{\text{сорб}},$$
 (5)

где $V_{\rm cop6}$ — объем сорбента, дм³; C_0 и $C_{\rm вых}$ — исходная концентрация элемента и его концентра-

ция на выходе из колонки соответственно, г/дм³; $V_{\rm p-pa}$ — объем раствора, пропущенного через колонку, дм³.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены опытные данные по сорбции ртути в статическом режиме.

Критерием отбора смол являлись максимальные значения СОЕ и степени извлечения примеси (Hg) при минимально возможном извлечении макрокомпонента (Se), что характеризует наибольший коэффициент разделения ($D_{\rm Hg/Se}$).

Конкурирующими анионами в растворе за

Таблица 2. Значения СОЕ, ε , K_p и $D_{Hg/Se}$ для ионообменных смол

Tabl. 2. Values of SEC, ε , C_d and $D_{Hg/Se}$ for ion exchange resins

Наименование	Ж:Т	СОЕ, г/дм ³		K _p		Извлечение ε, %		Коэффициент разделения
СМОЛЫ		Hg	Se	Hg	Se	Hg	Se	$D_{\rm Hg/Se}$
Отечественная АМ-2Б	50	0,97	1210,0	1616,7	6,6	97,00	11,62	246
	20	0,40	218,0	1980,0	1,1	99,00	5,23	1793
	10	0,20	168,0	1990,0	0,9	99,50	8,07	2268
Отечественная АН-31	50	0,00	790,0	0,0	4,1	0,00	7,59	0
	20	0,08	416,0	5,0	2,2	20,00	9,99	2
	10	0,09	138,0	8,2	0,7	45,00	6,63	12
Отечественная	50	0,96	1285,0	1086,4	7,0	95,60	12,34	154
	20	0,40	544,0	1719,1	3,0	98,85	13,06	572
AD 17-0	10	0,20	292,0	1990,0	1,6	99,50	14,02	1221
	50	0,98	815,0	2077,7	4,2	97,65	7,83	489
Lewatit MP-68	20	0,40	484,0	3980,0	2,6	99,50	11,62	1514
	10	0,20	316,0	1990,0	1,8	99,50	15,17	1113
	50	0,95	1085,0	859,1	5,8	94,50	10,42	148
Seplite MA 940	20	0,39	336,0	1313,3	1,8	98,50	8,07	749
	10	0,20	99,0	1808,2	0,5	99,45	4,75	3624
	50	0,25	790,0	16,7	4,1	25,00	7,59	4
Seplite LSC 710	20	0,23	366,0	27,1	1,9	57,50	8,79	14
	10	0,15	292,0	31,7	1,6	76,00	14,02	19
Tulsion CH-95	50	0,94	790,0	783,3	4,1	94,00	7,59	191
	20	0,40	276,0	2646,7	1,4	99,25	6,63	1865
	10	0,20	390,0	1990,0	2,3	99,50	18,72	864
Tulsion CH-97	50	0,95	1135,0	859,1	6,1	94,50	10,90	140
	20	0,40	504,0	3980,0	2,8	99,50	12,10	1446
	10	0,20	257,0	1990,0	1,4	99,50	12,34	1414
	50	0,78	1260,0	172,2	6,9	77,50	12,10	25
Отечественная	20	0,36	474,0	190,5	2,6	90,50	11,38	74
DIT-JAII	10	0,19	257,0	275,7	1,4	96,50	12,34	196

связывание функциональных групп сорбентов являются комплексы ртути — сульфомеркураты $([Hg(SO_3)_2]^{2-}, [Hg(SO_3)_3]^{4-}, [Hg(SO_3)_4]^{6-})$ и анионы селеновых кислот (H_2 SeO₃ с pK = 2,46 и H_2 SeO₄ с pK = -3,0). В кислых растворах (pH < 1) присутствуют только анионы сильной селеновой кислоты SeO₄²⁻ с молекулярным объемом: $V_m = M/\rho =$ = 144,9/2,95 = 49,1 см³/моль. Для сульфомеркуратов указанного состава молекулярный объем составляет $V_m = 68,4 \div 98,6 \text{ см}^3/моль.$ Несмотря на большие молекулярные объемы, по сравнению с анионами селеновой кислоты, установлена преимущественная сорбция сульфомеркуратов, что можно объяснить их более высоким отрицательным зарядом, обеспечивающим преимущественное взаимодействие с функциональными группами ионообменных смол.

На основании выполненных исследований и рассчитанных коэффициентов разделения для дальнейших исследований по сорбции в динамических условиях, в сравнении с используемой смолой Lewatit MP-68, были отобраны отечественные образцы AB 17-8, AM-2Б, а также зарубежные Seplite MA 940 и Tulsion CH-97.

В процессе насыщения смол изменялись концентрации ртути и селена в растворах после сорбции. Растворы анализировали методами ICP с индуктивно-связанной плазмой на приборе Shimadzu AA-7000 (Япония). На рис. 1 представлена графическая зависимость концентрации ртути в растворе после сорбции от пропущенного объема раствора. Результаты расчетов ДОЕ и ПДОЕ приведены в табл. 3.

Результаты по сорбции ртути из технологических растворов в динамическом режиме позволяют заключить следующее:

1. По величине ДОЕ/ ПДОЕ иониты расположены в убывающий ряд: АВ 17-8 ≥ Lewatit MP-68 > > AM-2Б > Seplite MA 940 >> Tulsion CH-97.

Существенное отличие показателей статичес-

Таблица 3. Данные расчетов ДОЕ/ПДОЕ по ртути Tabl. 3. Calculations of DEC/TDEC for mercury



Рис. 1. Концентрация ртути в растворах после сорбции в зависимости от пропущенного удельного объема раствора

I – AM-2Б; *2* – Tulsion CH-97; *3* – AB 17-8; *4* – Seplite MA 940; *5* – Lewatit MP-68

Fig. 1. Mercury concentration in solutions after sorption as a function of the specific volume of the solution passed through the resin

I – AM-2B; *2* – Tulsion CH-97; *3* – AV 17-8; *4* – Seplite MA 940; *5* – Lewatit MP-68

кого режима от ДОЕ/ПДОЕ для Tulsion CH-97, вероятно, обусловлено другими функциональными группами и типом сорбента. Предположительно этим объясняется, что при динамическом режиме происходит вытеснение макрокомпонентом Se из фазы смолы ранее сорбированных соединений ртути.

2. Смолы AB 17-8, Seplite MA 40, AM-2Б близки по своим динамическим сорбционным характеристикам: в сопоставимых условиях проскок по ртути наступает после пропускания не менее 950 уд. объемов исходного раствора. Для сравнения: на ионите Lewatit MP-68 проскок по ртути наступает после пропускания не более 750 уд. объемов, что требует увеличения числа ступеней сорбции в каскаде очистки растворов.

Наименование смолы	Сорбировано Нg, г	ДОЕ при проскоке, мг/см ³	ПДОЕ, мг/см ³
АМ-2Б	0,223	3,4	11,1
Tulsion CH-97	0,029	1,3	1,4
AB 17-8	0,256	3,4	12,9
Lewatit MP-68	0,259	2,6	12,8
Seplite MA 940	0,226	3,2	11,3

Зелях Я.Д., Тимофеев К.Л., Воинков Р.С., Мальцев Г.И., Шунин В.А. Очистка технологических растворов от ртути сорбцией



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема сорбционной очистки смолой AB 17-8 селенистой кислоты от ртути **Fig. 2.** The basic technological scheme of sorption purification of selenic acid from mercury with resin AV 17-8

3. По совокупности ионообменных свойств для дальнейшего исследования в режиме промышленных испытаний рекомендуется использовать смолу AB 17-8 отечественного производства вместо Lewatit MP-68 (Германия) в технологической схеме сорбционной очистки селенистой кислоты от ртути. С целью обеспечения получения марочного селена сорбцию рекомендовано проводить в две ступени (рис. 2) путем использования двух колонн с ионитом: при проскоке первая выводится на десорбцию либо утилизацию, вторая ступень становится первой, производится подключение свежей колонны.

Выводы

1. Для решения задачи замещения ионита Lewatit MP-68, используемого для очистки растворов селенистой кислоты от ртути, на основании анализа технической литературы были отобраны иониты производства РФ (АМ-2Б, АН-31, АВ 17-8, ВП-3Ап), Китая (Seplite MA 940 и LSC 710), Индии (Tulsion CH-95 и CH-97). На первой стадии в статическом режиме определены коэффициент распределения (K_p), степень извлечения элементов (є), значения статической обменной емкости смол (СОЕ, г/дм³), на основании которых отобраны лучшие образцы: AB 17-8, Seplite MA 940, AM-2Б, Tulsion CH-97 с величинами COE = $0.95 \div 0.97$ г/дм³ и коэффициентом разделения $D_{\text{Hg/Se}} = 1220 \div 3620$ (у смолы Lewatit MP-68 COE = $0,98 \text{ г/дм}^3$, $D_{\text{Hg/Se}} =$ = 1520).

2. Установлены следующие показатели процесса для исследованных смол: объем до проскока при концентрации ртути в исходном растворе 4—30 мг/дм³ составил $V_{проскок} = 750 \div 950$ уд. объемов; ДОЕ/ПДОЕ = 2,6÷3,4/11,1÷12,8 мг/см³.

На основании проведенных исследований определен ряд селективности ионитов к ртути: AB 17-8 \geq Lewatit MP-68 > AM-26 > Seplite MA 940 >> >> Tulsion CH-97.

3. По совокупности установленных сорбционных характеристик смола AB 17-8 может быть рекомендована в качестве альтернативы смоле Lewatit MP-68 для проведения промышленных испытаний с целью выявления оптимальных параметров процесса очистки растворов селенистой кислоты от ртути.

4. Разработана и внедрена в производство принципиальная технологическая схема очистки производственных селеновых растворов от ртути, предусматривающая 2-стадийную сорбцию на ионите AB 17-8 с удельной объемной скоростью пропускания раствора, равной 0,9—1,1 ч⁻¹; переработку насыщенной смолы; извлечение селена из очищенного от ртути раствора.

Список литературы/References

- Лебедь А.Б., Набойченко С.С., Шунин В.А. Производство селена и теллура на ОАО «Уралэлектромедь». Екатеринбург: УрФУ, 2015. 112 с.
- 2. Yang S., Li Z., Yan K., Zhang X., Xu Z., Liu W., Liu Z., Liu H. Removing and recycling mercury from scrubbing

solution produced in wet nonferrous metal smelting flue gas purification process. *Journal of Environmental Sciences*. 2021;(103):59–68.

https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.10.013

 Fabre E., Rocha A., Cardoso S.P., Brandão P., Vale C. Lopes C.B., Pereira E., Silva C.M. Purification of mercury-contaminated water using new AM-11 and AM-14 microporous silicates. *Separation and Purification Technology*. 2020;(239):116438.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116438

 Ponomarev A.V., Bludenko A.V., Makarov I.E., Pikaev A.K., Kim D.K., Kim Y., Han B. Combined electronbeam and adsorption purification of water from mercury and chromium using materials of vegetable origin as sorbents. *Radiation Physics and Chemistry*. 1997;49(4):473-476.

http://dx.doi.org/10.1016/S0969-806X(96)00148-X

- Zhang B., Petcher S., Gao H., Yan P., Cai D., Fleming G., Parker D.J., Chong S.Y., Hasell T. Magnetic sulfur-doped carbons for mercury adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021;(603):728–737. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.129
- Pang X., Liu W., Xu H., Hong Q., Cui P., Huang W., Qu Z., Yan N. Selective uptake of gaseous sulfur trioxide and mercury in ZnO—CuS composite at elevated temperatures from SO₂-rich flue gas. *Chemical Engineering Journal.* 2022;(427):132035.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132035

- Xin F., Xiao R., Zhao Y., Zhang J. Surface sulfidation modification of magnetospheres from fly ash for elemental mercury removal from coal combustion flue gas. *Chemical Engineering Journal*. 2022;(436):135212. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.135212
- Teng H., Altaf A.R. Elemental mercury (Hg⁰) emission, hazards, and control: A brief review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2022;(5):100049. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100049
- Ji Z., Huang B., Gan M., Fan X., Wang Y., Chen X., Sun Z., Huang X., Zhang D., Fan Y. Recent progress on the clean and sustainable technologies for removing mercury from typical industrial flue gases: A review. *Process Safety and Environmental Protection*. 2021;(150):578-593.

https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.017

 Jia T., Luo F., Wu J., Chu F., Xiao Y., Liu Q., Pan W., Li F. Nanosized Zn—In spinel-type sulfides loaded on facet-oriented CeO₂ nanorods heterostructures as Z-scheme photocatalysts for efficient elemental mercury removal. *Science of the Total Environment*. 2022;(813):151865.

https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151865

11. Meng F., Umair M.M., Iqbal K., Jin X., Zhang S.,

Tang B. Rapid fabrication of noniridescent structural color coatings with high color visibility, good structural stability, and self-healing properties. *ACS Applied Materials Interfaces*. 2019;11(13):13022—13028. https://doi.org/10.1021/acsami.9b01522

 Anacleto A.L., Carvalho J.R. Mercury cementation from chloride solutions using iron, zinc and aluminium. *Minerals Engineering*. 1996;9(4):385–397. https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00025-8

- Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974. 231 с.
- Shen F., He S., Li J., Liu C., Xiang K., Liu H. Formation of sulfur oxide groups by SO₂ and their roles in mercury adsorption on carbon-based materials. *Journal of Environmental Sciences*. 2022;(119):44–49. https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.11.011
- Wadi V.S., Mittal H., Fosso-Kankeu E., Jena K.K., Alhassan S.M. Mercury removal by porous sulfur copolymers: Adsorption isotherm and kinetics studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;(606):125333.

http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125333

Lennie A.R., Charnock J.M., Pattrick R.A.D. Structure of mercury (II)—sulfur complexes by EXAFS spectroscopic measurements. *Chemical Geology*. 2003;199(3-4):199–207.

https://doi:10.1016/S0009-2541(03)00118-9

 Bell A.M.T., Charnock J.M., Helz G.R., Lennie A.R., Livens F.R., Mosselmas J.F.W., Pattrick R.A.D., Vaughan D.J. Evidence for dissolved polymeric mercury(II)-sulfur complexes. Chemical Geology. 2007; 243(1-2):122–127.

https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2007.05.013

Al-Jibori S.A., Al-Doori L.A., Al-Janabi A.S.M., Alheety M.A., Wagner C., Karadag A. Mercury (II) mixed ligand complexes of phosphines or amines with 2-cyano-amino thiophenolate ligands formed via monodeprotonation and carbon—sulfur bond cleavage of 2-aminobenzothiazole. *X*-ray crystal structures of [Hg(SC₆H₄NCN) (PPh₃)]₂ and [Hg(SC₆H₄NCN)(Ph₂PCH₂PPh₂)]₂. *Polyhedron.* 2021;(206):115349.

http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2021.115349

19. Шунин В.А., Соколова И.С., Лебедь А.Б. Сорбционная очистка продуктивных селеновых растворов от примесей тяжелых металлов. В сб.: Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2011): Тезисы докладов международного совещания (Верхняя Пышма, 19—24 сент. 2011 г.). Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011. С. 428—429.

- Habashi F. Metallurgical plants: How mercury pollution is abated. *Environmental Science and Technology*. 1978; 23(13):1372–1376. https://doi.org/10.1021/ES60148A011
- Hylander I.D., Herbert R.B. Global emission and production of mercury during the pyrometallurgical extraction of nonferrous sulfide ores. *Environmental Science and Technology*. 2008;42(16):5971–5977. https://doi.org/10.1021/es800495g
- Yu M-H., Yang H-H., Gu Y-C., Wang B-H., Liu F-C., Lin I.J.B., Lee G-H. Formation of anionic NHC complexes through the reaction of benzimidazoles with mercury chloride. Subsequent protonation and transmetallation reactions. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2019;(887):12–17.

https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2019.02.015

23. Tugashov K.I., Gribanyov D.A., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Peregudov A.S., Klemenkova Z.S., Matvienko O.V., Tikhonova I.A., Shur V.B. Coordination chemistry of anticrowns. Isolation of the chloride complex of the four-mercury anticrown $\{[(o,o'-C_6F_4C_6F_4Hg)_4]Cl\}^-$ from the reaction of o,o'-dilithiooctafluorobiphenyl with HgCl₂ and its transformations to the free anticrown and the complexes with o-xylene, acetonitrile, and acetone. *Organometallics*. 2017;36(13): 2437–2445.

https://doi.org/10.1021/ACS.ORGANOMET.7B00315

 Al-Amri A-H.D., Fettouhi M., Wazeer M.I.M., Isab A.A. Synthesis, X-ray structure and ¹⁹⁹Hg, ⁷⁷Se CP MAS NMR studies on the first tris(imidazolidine-2-selone) mercury complex: {chloro-tris[N-methyl-2(3H)-imidazolidine2-selone]mercury(II)}chloride. *Inorganic Chemistry Communications*. 2005;8(12):1109–1112. https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2005.09.010

- 25. Hadjikakou S.K., Kubicki M. Synthesis, characterisation and study of mercury (II) chloride complexes with triphenylphosphine and heterocyclic thiones. The crystal structures of [(benzothiazole-2-thionato)(benzothiazole-2-thione)(bis-triphenylphosphine) chloro mercury (II)] and [(µ₂-dichloro){(bis-pyrimidine-2-thionato) mercury (II)}{(bis-triphenylphosphine) mercury (II)}] at 100 K. *Polyhedron*. 2000;19(20-21):2231–2236. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00533-7
- Pazderski L., Szlyk E., Wojtczak A., Kozerski L., Sitkowski J., Kamieński B. The crystal and molecular structures of catena[bis(μ₂-chloro)-(μ₂-pyridazine-N,N')] cadmium (II) and catena[bis(μ₂-chloro)-(μ₂-pyridazine-N,N')]mercury (II) and the solid-phase ¹³C, ¹⁵N NMR studies of Zn(II), Cd(II), Hg(II) chloride complexes with pyridazine. *Journal of Molecular Structure*. 2004;697(1-3): 143–149.

https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03.048

 Королев А.А., Шунин В.А., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Воинков Р.С. Сорбционная очистка от ртути растворов селенистой кислоты. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022;(30):372–382.
Korolev A.A., Shunin V.A., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S. Sorption purification of selenic acid solutions from mercury. *Chemistry for Sustainable Development*. 2022;(4):372–382. (In Russ.). http://doi.org/10.15372/CSD2022393

Информация об авторах

Яков Дмитриевич Зелях — начальник лаборатории по драгоценным металлам Исследовательского центра (ИЦ) АО «Уралэлектромедь». https://orcid.org/0000-0003-0486-9363 E-mail: zyad@uralcopper.com

Константин Леонидович Тимофеев – д.т.н., начальник отдела инженерно-производственного управления (ИПУ) АО «Уралэлектромедь»; научный руководитель кафедры металлургии Технического университета Уральской горно-металлургической компании. https://orcid.org/0000-0002-9525-6476 E-mail: K.Timofeev@uralcopper.com

Роман Сергеевич Воинков – к.т.н., начальник ИЦ АО «Уралэлектромедь». https://orcid.org/0000-0001-6697-1596 E-mail: R.Voinkov@uralcopper.com

Information about the authors

Yakov D. Zelyakh – Head of the Precious Metals Laboratory of the Research Center of JSC "Uralelectromed". https://orcid.org/0000-0003-0486-9363 E-mail: zyad@uralcopper.com

Konstantin L. Timofeev – Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of JSC "Uralelectromed"; Associate Professor of the Department of metallurgy of the Technical University of Ural Mining and Metallurgical Conpany. https://orcid.org/0000-0002-9525-6476 E-mail: K.Timofeev@uralcopper.com

Roman S. Voinkov – Cand. (Sci.) Eng., Head of the Research Center of JSC "Uralelectromed". https://orcid.org/0000-0001-6697-1596 E-mail: R.Voinkov@uralcopper.com Геннадий Иванович Мальцев — д.т.н., ст. науч. сотрудник, гл. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». https://orcid.org/0000-0002-0750-0070 E-mail: mgi@uralcopper.com

Владимир Александрович Шунин – главный специалист ИПУ АО «Уралэлектромедь». https://orcid.org/0000-0001-5265-1006 E-mail: V.Shunin@uralcopper.com **Gennady I. Maltsev** – Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Chief Specialist of the Research Center of JSC "Uralelectromed". https://orcid.org/0000-0002-0750-0070 E-mail: mgi@uralcopper.com

Vladimir A. Shunin – Chief Specialist of the Engineering and Production Department of JSC "Uralelectromed". https://orcid.org/0000-0001-5265-1006 E-mail: V.Shunin@uralcopper.com

Вклад авторов

Я.Д. Зелях – формирование основной концепции, подготовка экспериментов, проведение экспериментов, проведение расчетов, анализ результатов исследований, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

К.Л. Тимофеев – научное руководство, корректировка текста статьи, корректировка выводов.

Р.С. Воинков – обеспечение ресурсами, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста статьи, формулировка выводов.

Г.И. Мальцев – научное руководство, проведение расчетов, подготовка текста статьи.

В.А. Шунин — научное руководство, проведение расчетов, подготовка текста статьи.

Contribution of the authors

Ya.D. Zelyakh – formulated the main concept, prepared and conducted the experiments, performed calculations, analyzed research results, wrote the manuscript, and drew conclusions.

K.L. Timofeev – provided scientific supervision, revised the manuscript, and refined the conclusions.

R.S. Voinkov – supplied resources, formulated the main concept, defined the goals and objectives of the study, wrote the manuscript, and drew conclusions.

G.I. Maltsev – offered scientific supervision, performed calculations, and contributed to manuscript writing.

V.A. Shunin – provided scientific supervision, performed calculations, and contributed to manuscript writing.

Статья поступила в редакцию 11.12.2023, доработана 26.01.2024, подписана в печать 02.02.2024 The article was submitted 1.12.2023, revised 26.01.2024, accepted for publication 02.02.2024