

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И МЫШЬЯКА ИЗ ТОНКИХ ПЫЛЕЙ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПО КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2021 г. С.В. Мамяченков¹, Н.А. Ханжин², О.С. Анисимова¹, К.А. Каримов¹

¹ Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

² ЗАО «Карабашмедь», г. Карабаш, Россия

Статья поступила в редакцию 21.10.19 г., доработана 25.04.21 г., подписана в печать 30.04.21 г.

Аннотация: Тонкие пыли медеплавильного производства являются ценным сырьем для извлечения тяжелых цветных, благородных и редких металлов. Особенностью пылей является высокое содержание в них мышьяка, который должен быть выведен из технологического цикла в виде пригодного для безопасного хранения продукта. Наиболее рациональной является комбинированная технология переработки пылей медеплавильного производства, включающая низкотемпературный обжиг (прокалку) пылей с целью отгонки мышьяка в отдельный продукт и разрушения малорастворимых сульфидных и ферритных соединений цинка и меди. Представлен химический и фазовый состав пылей технологии «Ausmelt». Выполнены термодинамические расчеты реакций, протекающих при обжиге этих пылей, с целью изучения поведения соединений меди, цинка, мышьяка и железа при обжиге в диапазоне температур 20–1000 °С, особенностей образования и состава твердых фаз, оптимизации условий обжига и отгонки мышьяка. Установлено, что прокалка пылей позволяет перевести труднорастворимые сульфиды и ферриты цинка и меди в кислоторастворимые оксиды и сульфаты. Определены термодинамические параметры реакций сернокислотного выщелачивания отдельных соединений полученного огарка. Результаты лабораторных исследований показали, что температура прокалки 550 °С обеспечивает наиболее удовлетворительные результаты по переводу мышьяка в возгоны (более 95 %) и извлечению меди и цинка в раствор при сернокислотном выщелачивании (более 90 %). Начальная кислотность растворов 50 г/дм³ и температура раствора 60 °С являются достаточными для достижения высоких значений извлечения меди и цинка в раствор.

Ключевые слова: медеплавильное производство, тонкие пыли, низкотемпературный обжиг, сернокислотное выщелачивание, термодинамика, лабораторные исследования, оптимизация.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: svmamychenkov@yandex.ru.

Ханжин Н.А. – нач. техн. отдела АО «Карабашмедь» (456143, Челябинская обл., г. Карабаш, ул. Освобождения Урала, 27). E-mail: Khanzhin_nikita@karmed.rcc-group.ru.

Анисимова О.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: osanis@mail.ru.

Каримов К.А. – канд. техн. наук, зав. учеб. лабораторией кафедры металлургии цветных металлов УрФУ. E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

Для цитирования: Мамяченков С.В., Ханжин Н.А., Анисимова О.С., Каримов К.А. Извлечение цветных металлов и мышьяка из тонких пылей медеплавильного производства по комбинированной технологии. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2021. Т. 27. № 5. С. 25–37. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-25-37.

Extraction of non-ferrous metals and arsenic from fine dusts of copper smelter production by combined technology

S.V. Mamyachenkov, N.A. Khanzhin, O.S. Anisimova, K.A. Karimov

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Karabashmed JSC, Karabash, Russia

Received 21.10.2019, revised 25.04.2021, accepted for publication 30.04.2021

Abstract: Fine dusts of copper smelting production are a valuable raw material for the extraction of heavy non-ferrous, noble and rare metals. A feature of dusts is the high content of arsenic in them, which must be removed from the production cycle in the form of a product suitable for safe storage. The most rational way is the combined technology for processing copper smelting production dusts including low-temperature

dust roasting (calcination) in order to distill arsenic into a separate product and to break up poorly soluble sulfide and ferrite zinc and copper compounds. The chemical and phase composition of Ausmelt technology dusts is presented. Thermodynamic calculations of reactions occurring during the dust roasting were carried out in order to study the behavior of copper, zinc, arsenic and iron compounds when roasted in the temperature range of 20–1000 °C, features of solid phase formation and composition, optimization of arsenic roasting and distillation conditions. It was established that dust calcination allows the conversion of poorly soluble sulfides and ferrites of zinc and copper into acid-soluble oxides and sulfates. Thermodynamic parameters were determined for the sulfuric acid leaching of individual cinder compounds. The results of laboratory studies showed that the calcination temperature of 550 °C provides the most satisfactory results of arsenic conversion to sublimates (more than 95 %) as well as copper and zinc recovery into the solution during sulfuric acid leaching (more than 90 %). The initial acidity of solutions of 50 g/dm³ and solution temperature of 60 °C are sufficient to achieve high values of copper and zinc recovery into the solution.

Keywords: copper smelting, fine dusts, low-temperature roasting, sulfuric acid leaching, thermodynamics, laboratory studies, optimization.

Mamyachenkov S.V. – Dr. Sci. (Eng.), prof., head of the Department of non-ferrous metals metallurgy of Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: svmamachenkov@yandex.ru.

Khanzhin N.A. – head of the Technical Department of Karabashmed JSC (456143, Russia, Chelyabinsk region, Karabash, Osvozhzheniya Urala str., 27). E-mail: Khanzhin_nikita@karmed.rcc-group.ru.

Anisimova O.S. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of non-ferrous metals metallurgy of Ural Federal University. E-mail: osanis@mail.ru.

Karimov K.A. – Cand. Sci. (Eng.), head of the educational laboratory of the Department of non-ferrous metals metallurgy of Ural Federal University. E-mail: kirill_karimov07@mail.ru.

For citation: Mamyachenkov S.V., Khanzhin N.A., Anisimova O.S., Karimov K.A. Extraction of non-ferrous metals and arsenic from fine dusts of copper smelter production by combined technology. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 5. P. 25–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-25-37.

Введение

В современных условиях производства цветных металлов на первое место выходят вопросы комплексности использования сырья и экологичности производства.

На предприятиях металлургической отрасли реализация рациональных современных подходов к технологическим процессам невозможна без комплексного использования имеющихся ресурсов, без разработки и внедрения малоотходных и безотходных технологий.

Современные технологические процессы переработки медных концентратов являются в основном пирометаллургическими и сопровождаются образованием большого количества отходящих газов и пылей. Кроме экологических причин, необходимость очистки пылегазовых выбросов медеплавильного производства обусловлена высоким содержанием в них тяжелых цветных и редких металлов.

В пылях, которые образуются при плавке медных концентратов по технологии «Аусмелт» на ЗАО «Карабашмедь», содержится значительное количество свинца, меди, цинка, железа, серы и др. Эти пыли представляют собой сложную многокомпонентную систему, которая включает и опасные элементы (мышьяк, сурьму, кадмий и др.). Циркуляция пылей влечет накопление мышьяка и свинца

в оборотах, нарушение технологии, потери ценных металлов и загрязнение окружающей среды. Возврат тонких пылей электрофильтров на стадию шихтоподготовки приводит к снижению качества черновой меди и известным проблемам в последующем медеаффинировочном производстве.

В условиях, требующих высокой комплексности использования сырья, возникает необходимость вывода пылей из основной схемы переработки и создания эффективных технологий утилизации этих сложных полиметаллических полупродуктов.

Таким образом, актуальность технологии переработки тонких пылей «Аусмелт» обусловлена следующими причинами:

- содержанием в них значительного количества цветных металлов (меди, цинка, свинца и др.), а также благородных металлов, т.е. признанием пылей ценным сырьем;
- необходимостью переработки пылей отдельно от основной схемы предприятия из-за наличия летучих (и токсичных) компонентов и ввиду их полиметаллического состава;
- наличием в пылях мышьяка, требующим его вывода из технологической цепочки с безопасным захоронением для предотвращения экологического ущерба.

1. Методы переработки медеплавильных пылей

Большинство пирометаллургических процессов, используемых в металлургии меди, характеризуются образованием значительного количества пылей, поэтому их улавливание, переработка и использование являются важнейшими проблемами современного металлургического производства.

Содержание и химический состав пылей определяются параметрами процесса, при котором они были получены: температурой, окислительно-восстановительными условиями, скоростью газовых потоков, составом и крупностью исходного сырья и флюсов [1–3].

Достоинствами пирометаллургических схем переработки пылей являются высокая удельная производительность и сравнительно низкая стоимость применяемых реагентов [4–6].

К недостаткам следует отнести получение продуктов с высоким содержанием примесей, интенсивный процесс вторичного пылеобразования, что, как следствие, приводит к дополнительным потерям ценных компонентов и необходимости организации мероприятий по очистке технологических газов. Продукты, получаемые при переработке пылей в пирометаллургических агрегатах, чаще всего требуют дополнительной (чаще гидromеталлургической) доработки, что значительно снижает эффективность пирометаллургических схем [7–10].

Преимущества гидрометаллургических способов перед пирометаллургическими как с технологической, так и экологической точек зрения представляются очевидными: сравнительно низкие капитальные затраты, высокая селективность выделения ценных компонентов, отсутствие газовых выбросов; кроме того, внедрение гидрометаллургических методов обеспечивает более низкие производственные расходы при высокой комплексности использования сырья [11, 12]. Однако при гидрометаллургической (сернокислотной) переработке медеплавильных пылей неизбежно приходится решать проблемы выщелачивания труднорастворимых соединений цветных металлов (ферритов, сульфидов) и очистки получаемых сульфатных растворов от железа и других примесей [13–15]. Поэтому в последние годы проводятся исследования по применению при переработке пылей других растворителей [16–18]. В целом, выбор реагента и способа переработки пылей прежде

всего зависит от специфики сырья, технологической схемы, аппаратного оформления, операционных затрат и ряда других факторов [19].

Наиболее перспективным с точки зрения комплексности использования сырья, селективности и эффективности извлечения ценных компонентов является комбинированный метод [20] переработки тонких пылей медеплавильного производства, при котором на первом этапе (низкотемпературный обжиг) в газовую фазу максимально отгоняют мышьяк, а малорастворимые сульфиды меди и цинка переводят в сульфатную или оксидную форму. На втором этапе (сернокислотное выщелачивание) достигается высокое извлечение меди и цинка в раствор, а в кеке количественно концентрируется свинец.

2. Исходные материалы и методика исследований

Исследования проводили с тонкими пылями электрофильтров технологии «Аусмелт» (ЗАО «Карабашмедь»), химический состав которых приведен ниже, %:

As.....	9,98	Pb.....	6,02
Cu.....	4,40	SiO ₂	3,91
Fe.....	4,79	Au.....	0,9 г/т
Zn.....	12,85	Ag.....	39,3 г/т

Фазовый состав пробы пыли изучали на дифрактометре XRD-7000 (Zhimadzu, Япония) в диапазоне углов дифракции $2\theta = 10+80^\circ$ в излучении $\text{CuK}\alpha$ с шагом $0,048^\circ$ и эквивалентным временем на шаг 25 с (рис. 1). Качественный фазовый анализ выполняли на базе эталонных дифракционных спектров с помощью бета-версии программы «Match Phase Identification from powder diffraction v.1.10». Полуколичественный фазовый анализ проводили с использованием безэталонного метода Ритвельда. Кристаллические структуры взяты из открытой базы данных «Crystallography Open Database». Получены следующие результаты полуколичественного анализа пыли электрофильтров технологии «Аусмелт», мас. %:

PbSO ₄	8	ZnSO ₄ ·H ₂ O.....	32
ZnO.....	5	ZnS.....	6
Cu ₂ S.....	6	As ₂ O ₃	11
As ₂ O ₅	6	CuFeS ₂	14
Fe _{2,9} O ₄	3	ZnFe ₂ O ₄	9

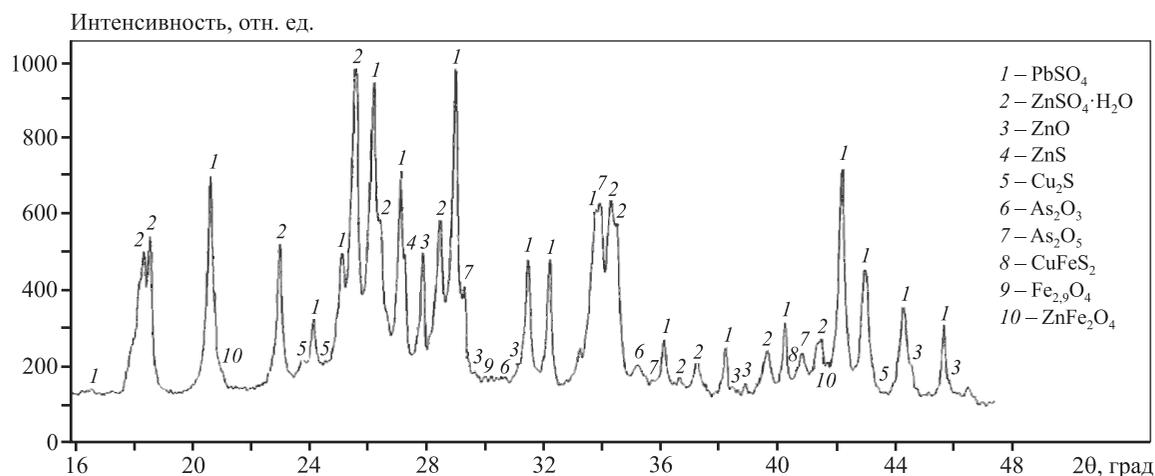


Рис. 1. Дифрактограмма тонкой пыли электрофильтров технологии «Аусмелт»

Fig. 1. XRD pattern of Ausmelt fine dust from electrostatic precipitators

Таблица 1. Результаты экспериментов прямого выщелачивания пыли «Аусмелт» без предварительного обжига

Table 1. Results of experiments on direct Ausmelt dust leaching without preliminary roasting

$C_{H_2SO_4}$, г/дм ³	Извлечение в раствор, %	
	Cu	Zn
0	20,8	48,6
20	35,6	55,9
50	44,4	57,8
100	50,9	59,2

Из результатов фазового анализа пыли электрофильтров технологии «Аусмелт» можно заключить, что значительная часть цинка представлена формами сфалерита и феррита, медь в пыли находится в виде сульфида (I) и халькопирита, свинец определяется в основном в форме сульфата. Поэтому извлечение цинка и меди в раствор в предварительных опытах по серноокислотному выщелачиванию (до 100 г/дм³ H₂SO₄, 60 °С, 1 ч) без предварительного обжига было достаточно низким (табл. 1).

Термодинамические расчеты для реакций низкотемпературного обжига проводили с использованием пакета HSC 6.0.

Методика изучения низкотемпературного обжига. Навеску пыли помещали в алундовую лодочку и обжигали при заданной температуре в трубчатой печи в герметичной проточной квар-

цевой трубке с непрерывной подачей воздуха компрессором со скоростью 3 дм³/мин. Избыточное давление составляло 1,3 кПа. Конденсация оксида мышьяка происходила на внутренней поверхности холодного (40–50 °С) выходного конца трубки. Воздух из печи подвергали санитарной очистке барботажом через щелочной раствор.

После окончания опыта (время обжига 1 ч) лодочку извлекали из печи, огарок взвешивали, анализировали и направляли навеску на серноокислотное выщелачивание.

Охлажденную кварцевую трубку с оксидом мышьяка промывали в растворе NaOH (30 г/дм³, 200 мл) в течение 1 ч. Раствор подкисляли до pH = 2 и обрабатывали гидросульфидом натрия (80 г/дм³, 30 мл). Полученный осадок после выдержки 10 ч фильтровали через мелкопористый (№ 40) стеклянный фильтр Шотта и сушили в течение 12 ч при $t = 105$ °С. Массу сульфида мышьяка определяли по разнице масс чистого и заполненного фильтра. Выполняли пересчет на массу отогнанного при обжиге мышьяка.

Оборудование и процедура выщелачивания. Эксперименты по выщелачиванию проводили в лабораторном стакане, перемешивание обеспечивали при помощи механической мешалки. В стакан загружали раствор серной кислоты (объем раствора во всех опытах составлял 100 мл) с требуемой концентрацией и прокаленную пыль с заданным соотношением Ж : Т = 10 : 1. В процессе выщелачивания поддерживали определенную температуру раствора. Исходную концентрацию кислоты

изменяли от 0 до 100 г/дм³, температуру — от 20 до 80 °С. Выщелачивание проводили в течение 1 ч. После его завершения пульпу фильтровали, кек промывали дистиллированной водой (100 мл), раствор и промывку анализировали на содержание цинка и меди. Рассчитывали извлечение металлов в раствор.

3. Термодинамика вероятных реакций обжига мышьяксодержащих пылей

Для понимания возможности максимального перевода меди и цинка в водо- и кислоторастворимые соединения и определения оптимальных параметров был проведен термодинамический анализ реакций, вероятных при низкотемпературном окислительном обжиге рассматриваемых медеплавильных пылей.

Сравнение величин изменения энергии Гиббса для однотипных реакций позволяет определить предпочтительность их протекания.

В табл. 2 приведены величины изменений энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия вероятных реакций окисления сульфидов до оксидов, сульфатов и металлов, рассчитанные для диапазона температур 400–700 °С.

Все приведенные в табл. 2 реакции окисления сульфидов характеризуются значительной убылью энергии Гиббса и, следовательно, вполне могут быть реализованы. Однако полнота протекания различных реакций этого типа будет различной.

При данных температуре и составе газовой фазы преимущественно будет идти тот процесс, который отвечает большим концентрациям сер-

нистого ангидрида в равновесной газовой смеси (SO₂ + O₂), т.е. большей константе равновесия.

Изменение энергии Гиббса реакций окисления сульфидов при прочих постоянных условиях зависит от соотношения давлений диссоциации сульфида, сульфата и оксида данного металла и парциальных давлений сернистого, серного ангидридов и кислорода.

Когда сульфид, сульфат и оксид металла при повышенных температурах являются непрочными химическими соединениями, т.е. характеризуются высокими давлениями диссоциации, окисление сульфида проходит с образованием металла и сернистого ангидрида. Напротив, когда сульфид и сульфат имеют очень низкие давления диссоциации, т.е. представляют из себя термически устойчивые соединения, то даже при условии существования очень прочного оксида того же металла сульфид его будет окисляться до состояния сульфата.

В присутствии других веществ, взаимодействующих с сульфатами (сульфидов, оксидов железа, кремнезема), давление диссоциации сульфатов может значительно увеличиваться.

3.1. Поведение отдельных соединений при обжиге

3.1.1. Соединения меди

В пылях медной плавки медь присутствует в виде минерала халькозина Cu₂S. Сульфид меди легко воспламеняется и быстро окисляется, температура воспламенения зерна халькозина величиной 0,09–0,127 мм в воздухе равна 435 °С.

Обжиг сульфидов меди в окислительной атмос-

Таблица 2. Зависимость термодинамических параметров реакций окисления сульфидов меди и цинка от температуры

Table 2. Dependence of thermodynamic parameters of copper and zinc oxidation reactions on temperature

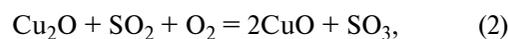
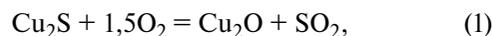
Реакция	400 °С		500 °С		600 °С	
	ΔG, кДж/моль	lgK _p	ΔG, кДж/моль	lgK _p	ΔG, кДж/моль	lgK _p
Cu ₂ S + 1,5O ₂ = Cu ₂ O + SO ₃	-324,3	105,17	-312,0	87,57	-300,7	75,21
ZnS + 2O ₂ = ZnSO ₄	-538,6	136,57	-516,8	146,44	-485,3	121,42
Cu ₂ S + 2,5O ₂ (g) = CuSO ₄ + CuO	-518,3	40,21	-469,1	31,70	-420,4	21,15
ZnS + 1,5O ₂ = ZnO + SO ₂	-471,4	156,76	-385,9	109,02	-378,3	94,69
ZnS + 2O ₂ = ZnSO ₄	-538,6	136,57	-516,8	146,44	-485,3	121,42

фере при относительно низкой температуре приводит главным образом к получению сульфатов, легко растворимых в воде.

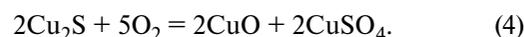
Сульфат меди разлагается при $t = 653\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием основного сульфата $2\text{CuO}\cdot\text{SO}_3$, который,

в свою очередь, диссоциирует при $t = 702\text{ }^\circ\text{C}$ на CuO и SO_3 . Дальнейшее повышение температуры до $700\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ вызывает взаимодействие оксида меди с кремнеземом и оксидами железа с образованием труднорастворимых ферритов и силикатов.

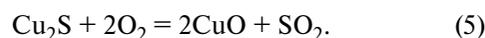
Окисление полусернистой меди протекает в соответствии со следующими реакциями (рис. 2):



Халькозин при температурах от 200 до $330\text{ }^\circ\text{C}$ окисляется по реакции



При температурах выше $330\text{ }^\circ\text{C}$ протекает следующая реакция (рис. 3):



Одновременно с повышением температуры до $550\text{ }^\circ\text{C}$ больше половины сульфидной серы переходит в сульфатную форму. Было также установлено окислительное действие на сульфид меди серного ангидрида по реакции



Образующаяся по этой реакции закись меди дальше окисляется серным ангидридом до оксида (рис. 4, а):

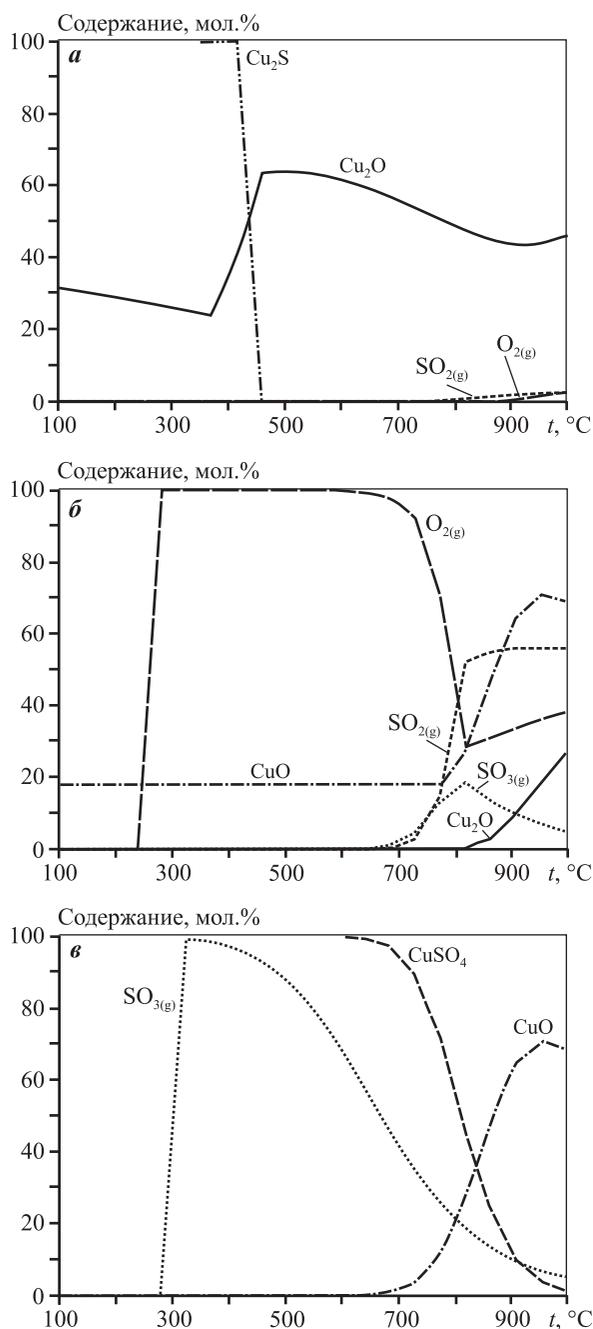


Рис. 2. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (1)–(3)

а – реакция (1); б – (2); в – (3)

Fig. 2. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (1)–(3)

а – reaction (1); б – (2); в – (3)

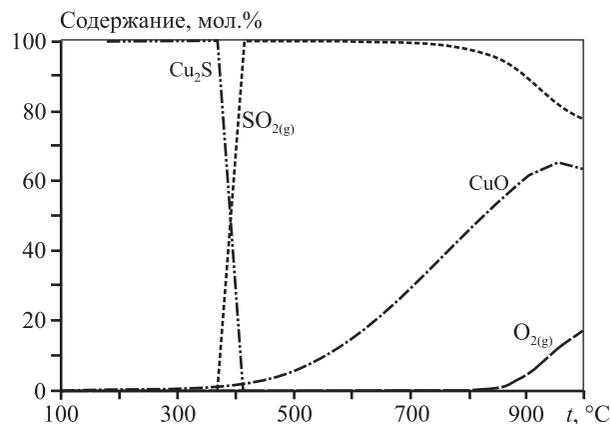


Рис. 3. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакции (5)

Fig. 3. Change in the composition of phases with rising temperature for reaction (5)

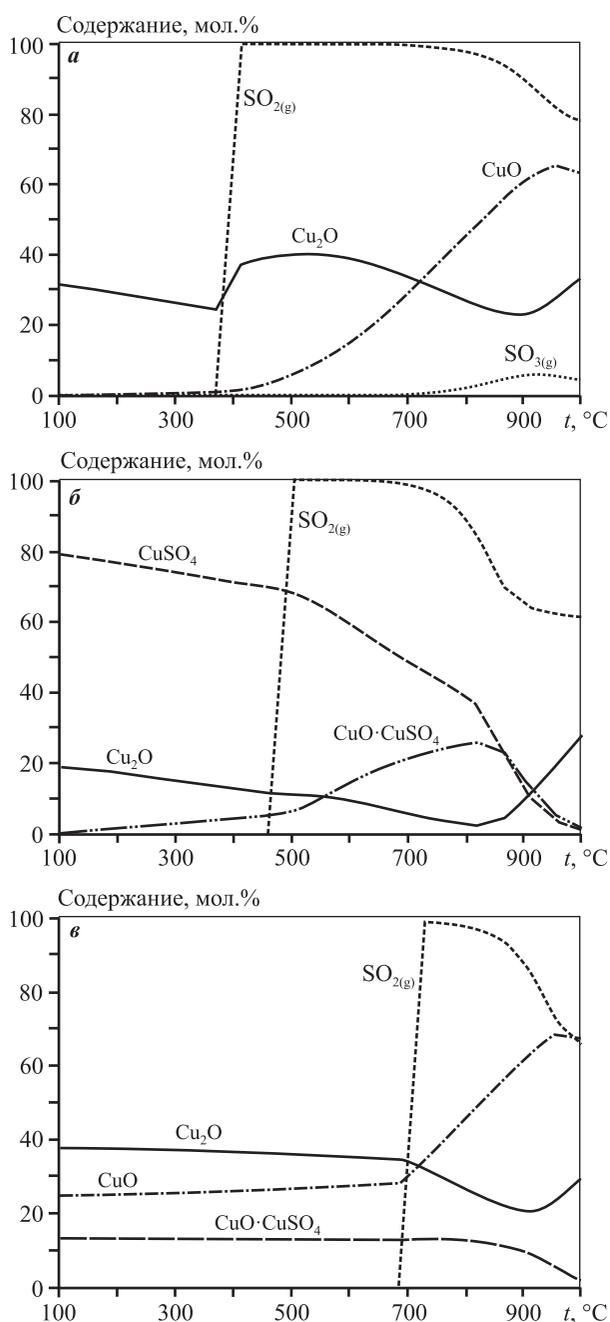


Рис. 4. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (7)–(9)
 а – реакция (7); б – (8); в – (9)

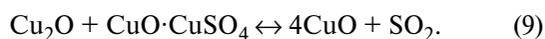
Fig. 4. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (7)–(9)
 а – reaction (7); б – (8); в – (9)

При удалении сернистого ангидрида из системы происходит взаимодействие между Cu₂O и сульфатом меди (рис. 4, б):

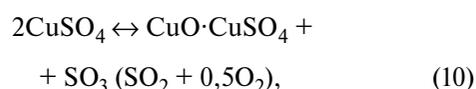


при этом сульфат меди переходит в основной сульфат.

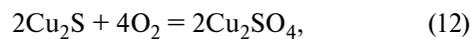
При дальнейшем повышении температуры до 700 °С получает развитие взаимодействие основного сульфата и оксида меди (рис. 4, в) по реакции



Кроме этого, имеет место и непосредственная диссоциация нормального и основного сульфатов меди:



Из термодинамических данных можно предположить, что образование металлической меди является результатом ряда промежуточных реакций в интервале температур 350–500 °С (рис. 5), например:



Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что при окислении халькозина при относительно низких температурах одним из основных продуктов является сульфат меди.

Первичные сульфаты при наличии сульфидов разлагаются. С уменьшением количества суль-

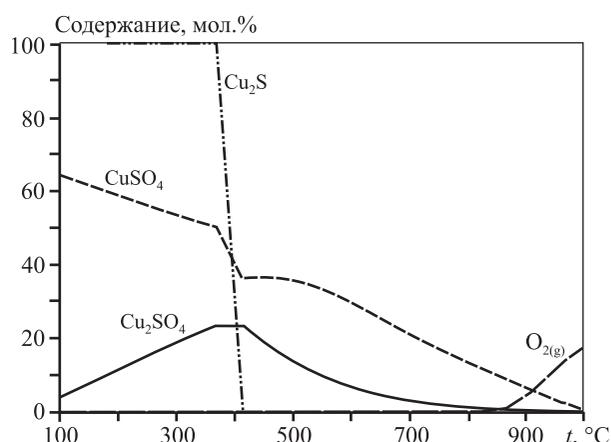


Рис. 5. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (12) и (13)

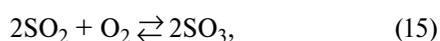
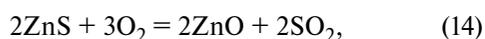
Fig. 5. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (12) and (13)

фидов по мере обжига и с повышением в газах концентрации сернистого ангидрида происходит сульфатизация оксидов меди с образованием вторичных сульфатов.

3.1.2. Соединения цинка

В пылях, по результатам фазового анализа, цинк представлен минералами ZnS, ZnO и ZnSO₄.

Согласно оксидной теории, окисление сфалерита протекает по следующим реакциям (рис. 6):



что предполагает начальное образование оксида, а затем (при определенных температурах и составе газовой фазы) — сульфата.

По сульфатной теории вначале образуется ZnSO₄, а оксид является продуктом его разложения по схеме:



Сульфатная теория не исключает возможности

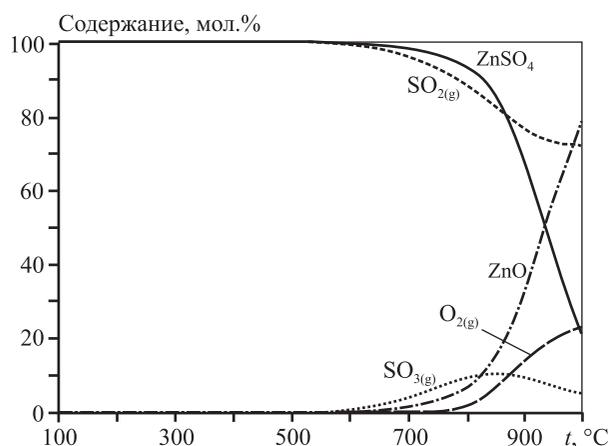


Рис. 6. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (14)–(16)

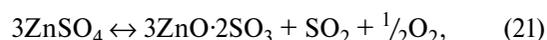
Fig. 6. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (14)–(16)

образования сульфата цинка по вторичной реакции:



Как видно из приведенных термодинамических данных, обе теории объясняют тот практический результат, что в результате окисления сульфида цинка одновременно образуются оксид и сульфат цинка, серный и сернистый ангидриды. Соотношение компонентов в твердой и газовой фазах определяется условиями проведения обжига.

Сульфат цинка первичной или вторичной формации при нагревании переходит в основной сульфат:



который устойчив до 800 °C. Таким образом, продуктами окисления сульфида цинка, в основном, могут быть ZnO, ZnSO₄ и 3ZnO·2SO₃.

При повышении температуры наиболее достоверным следует считать следующий механизм окисления сфалерита:

— первичным продуктом окисления ZnS при низких температурах является сульфат;

— сульфат цинка заметно реагирует с сульфидом уже при температурах 350–400 °C, что приводит к образованию оксида цинка;

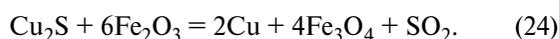
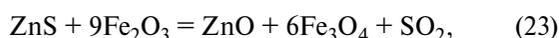
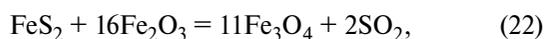
— сульфат цинка подвергается термической диссоциации с образованием основного сульфата при $t > 600$ °C и с образованием оксида цинка при $t > 767$ °C;

— в отсутствие ZnS оксид цинка при необходимой концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе может сульфатизироваться при $t < 700$ °C с формированием вторичных сульфатов.

При $t = 500$ °C сернистый ангидрид в присутствии кислорода воздуха окисляется до серного, а выше 600 °C реакция идет в сторону разложения серного ангидрида на сернистый газ и кислород. В присутствии катализаторов, способствующих разложению молекулы кислорода на два активных атома, образование SO₃ ускоряется. Большая масса ZnO, катализаторы (например, оксиды железа и меди) и пониженная температура благоприятствуют протеканию реакции сульфатизации. При обжиге с большим содержанием сульфидов железа и меди сульфатизация цинка протекает также за счет SO₃, выделяемого при разложении сульфатов железа и меди.

В окислительных процессах наряду с реакциями взаимодействия сульфидов с кислородом

газовой фазы существенная роль принадлежит реакциям взаимодействия продуктов окисления с исходными сульфидами или продуктами их диссоциации. К числу таких взаимодействий следует отнести прежде всего реакции между сульфидами и высшими оксидами железа (500–700 °С):



Рассмотрение термодинамических особенностей образования сульфата цинка позволяет сделать следующие заключения:

— образование сульфатного цинка при обжиге происходит как прямым окислением сульфида цинка, так и с помощью вторичной реакции сульфатизации оксида цинка серным ангидридом;

— в зависимости от целей обжига и условий его проведения для получения сульфата цинка можно пользоваться одним из указанных путей или их сочетанием;

— на процесс сульфатообразования оказывает влияние содержание в промпродуктах соединений меди и железа;

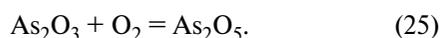
— для протекания вторичной реакции образования сульфата цинка решающее значение имеет концентрация сернистого газа в слое материала;

— в отсутствие сульфида сульфат цинка разлагается при $t > 600$ °С — сначала с образованием основного сульфата, а при $t > 767$ °С в условиях атмосферного давления — с образованием оксида цинка.

3.1.3. Соединения мышьяка

По результатам проведенного анализа в пылях процесса «Ausmelt» мышьяк представлен в форме оксидов As_2O_5 и As_2O_3 .

Триоксид мышьяка обладает высокой летучестью. При $t = 457$ °С упругость паров As_2O_3 равна 0,1 МПа, поэтому мышьяк в форме As_2O_3 переходит в газовую фазу (рис. 7). Однако при избытке кислорода триоксид мышьяка может окислиться до оксида As(V):



В зависимости от условий обжига и вещественного состава обжигаемого материала As_2O_5 может оставаться в огарке в неизменном состоянии или

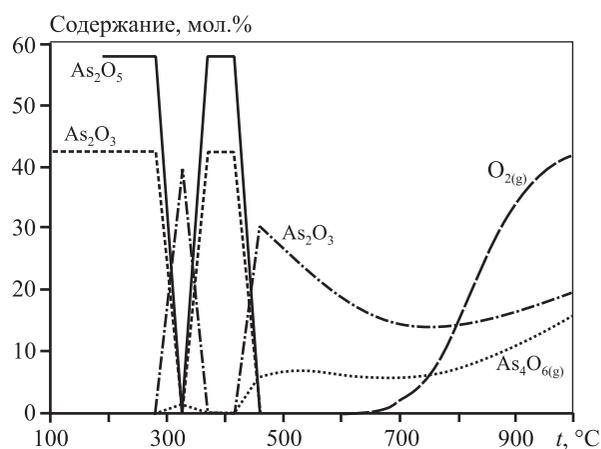
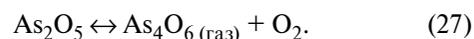
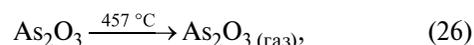


Рис. 7. Изменение состава фаз с увеличением температуры для реакций (26) и (27)

Fig. 7. Change in the composition of phases with rising temperature for reactions (26) and (27)

вступать во взаимодействие с оксидами железа, образуя арсенаты железа (II) и (III): $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ и FeAsO_4 . Так как арсенаты железа не летучи, мышьяк, окисленный до As(V), остается в огарке, что нежелательно. В связи с этим при обжиге мышьяк необходимо переводить в газовую фазу. С этой целью обжиг следует проводить в слабоокислительной атмосфере, что способствует образованию летучего триоксида и сводит к минимуму окисление мышьяка до As(V).

Устойчивые формы оксида мышьяка в газовой фазе — мышьяковистый ангидрид As_2O_3 и его димер As_4O_6 . До $t = 300$ °С основная форма в газовой фазе — димер, выше этой температуры он заметно диссоциирован, а при $t > 1800$ °С газообразный оксид состоит практически из мономерных молекул As_2O_3 . При нагревании As_2O_5 диссоциирует на As_4O_6 (газ) и O_2 :



4. Термодинамика поведения основных элементов и примесей при сернокислотном выщелачивании огарка

На основании результатов рентгенофазового анализа выбраны основные соединения, составляющие огарок обжига мышьяксодержащих пылей,

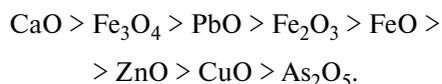
составлены стехиометрические уравнения возможных реакций в системе «огарок—серная кислота» (без учета физического растворения сульфатов меди и цинка).

Основные реакции выщелачивания огарка следующие:

1. $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$,
2. $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$,
3. $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$,
4. $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O$,
5. $CaSiO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2SiO_3$,
6. $FeO + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2O$,
7. $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$,
8. $Fe_3O_4 + 4H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 4H_2O$,
9. $As_2O_3 + H_2O = 2HAsO_2$,
10. $As_2O_5 + H_2O = 2HAsO_3$.

Для каждой реакции рассчитаны величины энтальпии, изменения свободной энергии Гиббса, константы равновесия и их зависимости от температуры в пределах 20–100 °С. Результаты расчетов ΔG и lgK_p представлены на рис. 8. Номера на диаграммах соответствуют номерам вышеприведенных реакций.

Изменения свободной энергии Гиббса выщелачивания компонентов в зависимости от температуры (см. рис. 8, а) имеют одинаковый характер: ΔG с повышением температуры снижается в абсолютном значении приблизительно линейно. По значениям ΔG реакций 1–4, 6–8 и 10 компоненты можно расположить в ряд по уменьшающейся вероятности их растворения в сернокислой среде:



Поскольку в термодинамических расчетах не учитывается реальное содержание элементов в исходном твердом огарке, данный ряд лишь условно отражает вероятность перехода металлов в раствор.

Расчетные значения ΔG для реакции выщелачивания оксида мышьяка As_2O_3 раствором серной кислоты (реакция 9) составляют от 4,5 до 8,5 кДж/моль, что свидетельствует о термодинамической невозможности протекания реакции с образованием мышьяковистой кислоты. Данный процесс вероятен только при кислотности среды, близкой к нейтральной.

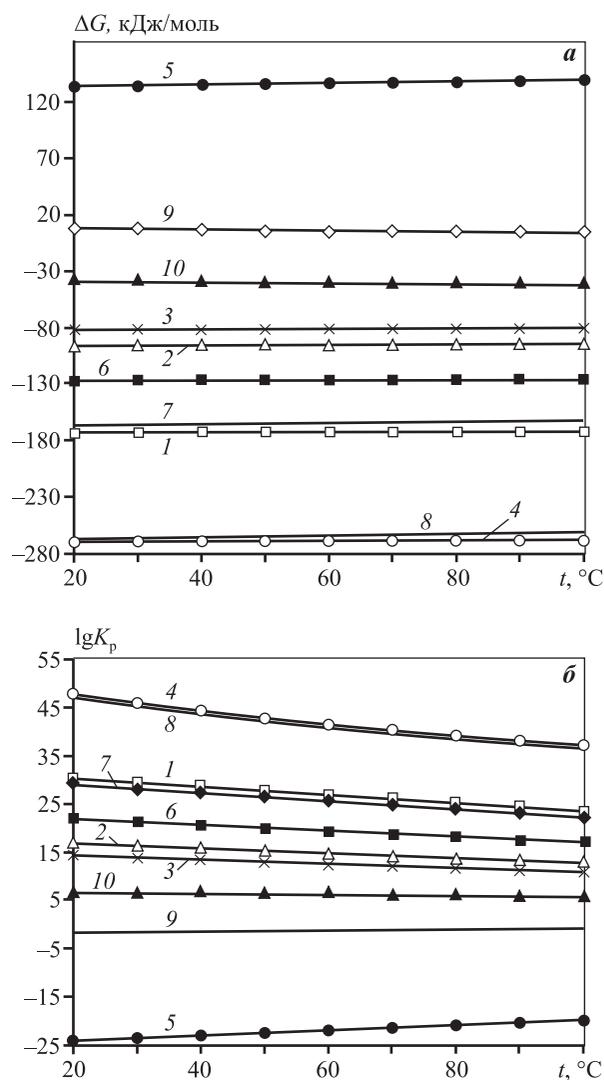


Рис. 8. Сопоставление температурных зависимостей ΔG (а) и lgK_p (б) для различных реакций растворения

Fig. 8. Comparison of temperature dependences ΔG (а) and lgK_p (б) for different dissolution reactions

Выводов о снижении вероятности протекания реакций 1–4, 6–8 и 10 с повышением температуры сделать нельзя, поскольку реальные процессы определяются в большей степени кинетическими закономерностями, вероятнее всего диффузионного характера, особенно для реакций, в ходе которых образуются новые твердые фазы ($PbSO_4$, $CaSO_4$ и др.).

Этими же соображениями можно объяснить ход температурных зависимостей lgK_p (см. рис. 8, б). Абсолютные значения и наклон кривых в полулогарифмических координатах полностью совпадают с вышеприведенным рядом оксидов. Высокие значения констант равновесия реакций раство-

ния свидетельствуют о том, что данные процессы протекают только в прямом направлении и полностью необратимы.

Незначительное уменьшение логарифмов констант равновесия с повышением температуры для реакций 1–4, 6–8 и 10 может свидетельствовать о слабой экзотермичности этих реакций. Увеличение $\lg K_p$ с ростом температуры наблюдается для реакции 5, реализация которой требует повышенных температур.

5. Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 9, показывают, что наибольшее извлечение мышьяка достигается при температуре 500 °С.

При $t = 400$ и 450 °С степень его извлечения составляет 50,1 и 87,5 % соответственно, что свидетельствует о малой интенсивности процесса возгонки оксида мышьяка, так как температура кипения мышьяковистого ангидрида составляет ~460 °С. После достижения температуры кипения, при $t = 500$ °С идет активное улетучивание паров триоксида мышьяка. Конденсация происходит на поверхности кварцевой трубки при комнатной температуре, в связи с чем возгоны формируются в виде мелкокристаллической формы As_2O_3 . Если температура поверхности, на которой конденсируются пары, превышает 310 °С, то образуется стекловидная форма, называемая «мышьяковым стеклом».

Из результатов опытов по сернокислотному выщелачиванию прокаленной пыли следует, что

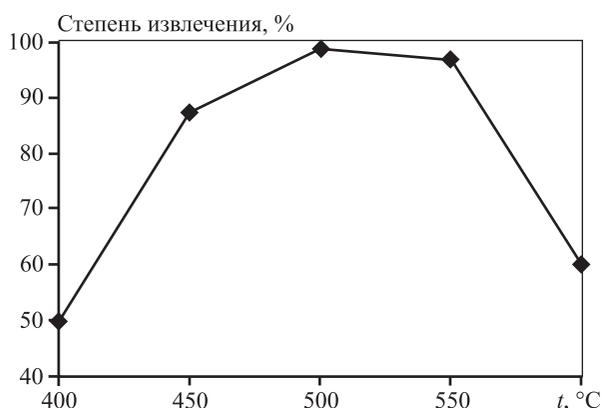


Рис. 9. Зависимость степени извлечения мышьяка от температуры прокаливания пыли

Fig. 9. Dependence of arsenic recovery ratio on dust calcination temperature

наибольший переход меди и цинка из огарка в раствор происходит при выщелачивании образцов, прокаленных при температуре до 550 °С (рис. 10), что обусловлено разрушением сульфидов меди и цинка с образованием соответствующих сульфатов, являющихся растворимой формой. Дальнейшее повышение температуры прокаливания приводит к разложению сульфатов с образованием оксидов. Получение значительных количеств сульфата в продуктах обжига возможно лишь при температуре процесса, не превышающей температуры разложения сульфата.

Таким образом, из результатов опытов по прокаливанию пыли была определена достаточная температура обжига материала. При $t = 550$ °С были получены наиболее удовлетворительные результаты по извлечению мышьяка в возгоны (см. рис. 9) и извлечению меди и цинка в раствор (см. рис. 10), поэтому материал для проведения дальнейших опытов по выщелачиванию предварительно подвергали прокаливанию при $t = 550$ °С.

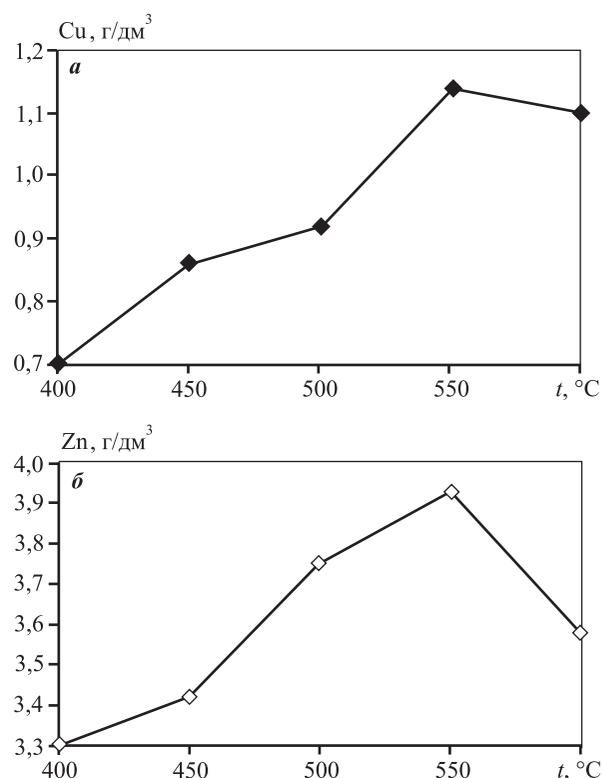


Рис. 10. Зависимости концентраций меди (а) и цинка (б) в растворе после выщелачивания от температуры прокаливания пыли

Fig. 10. Dependences of copper (а) and zinc (б) concentrations in the solution after leaching on dust calcination temperature

Эксперименты по выщелачиванию прокаленных образцов пыли серной кислотой с различной исходной концентрацией показали, что максимальное извлечение меди (94,7 %) и цинка (96,7 %) достигается при концентрации серной кислоты 100 г/дм^3 (рис. 11, а). Достаточная кислотность для проведения дальнейших опытов по выщелачиванию была определена как 50 г/дм^3 , поскольку при этой кислотности значения извлечения меди (92,8 %) и цинка (95,8 %) близки к максимальным, поэтому дальнейшее увеличение кислотности раствора нецелесообразно.

Результаты опытов по определению оптимальной температуры выщелачивания при $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ г/дм}^3$ приведены на рис. 11, б.

Максимальные значения извлечений меди и цинка (96,7 и 98,3 % соответственно) достигаются при температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$, но нагревание раствора от

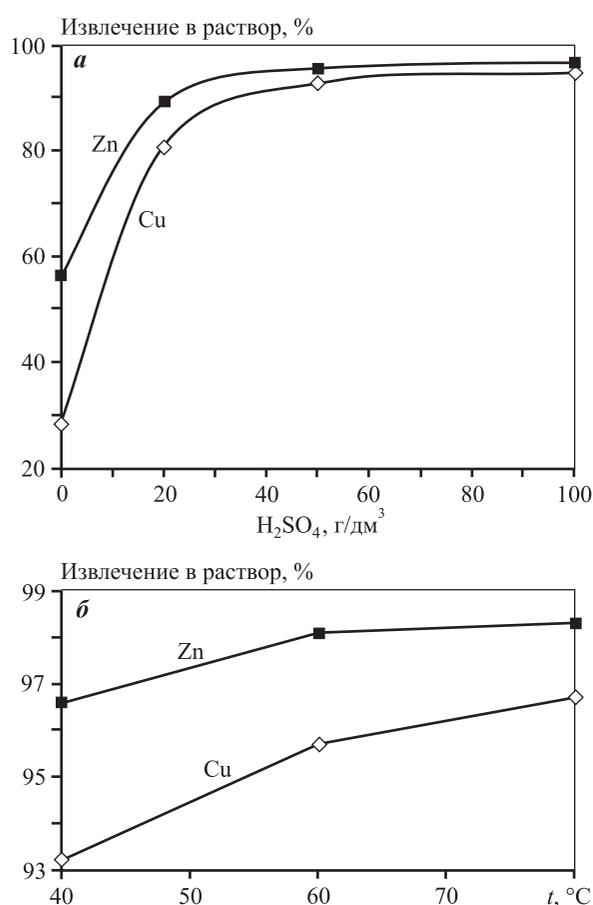


Рис. 11. Извлечение в раствор Cu и Zn в зависимости от исходной кислотности раствора (а) и его температуры (б)

Fig. 11. Cu и Zn recovery into the solution depending on initial solution acidity (а) and temperature (б)

60 до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ нецелесообразно, так как извлечение увеличивается на 1 % для меди и на 0,2 % для цинка. Достаточной была определена температура выщелачивания $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Исследование прямого выщелачивания пылей «Аусмелт» в сернокислых растворах показало низкое извлечение цинка (не выше 60 %) и меди (50 %) в раствор.

2. Термодинамические расчеты характеристик вероятных реакций обжига мышьяксодержащих пылей и поведения основных элементов и примесей при сернокислотном выщелачивании огарка показали целесообразность низкотемпературного обжига пылей.

3. Температура прокалики $550 \text{ }^\circ\text{C}$ обеспечила наиболее удовлетворительные результаты по извлечению мышьяка в возгоны и извлечению меди и цинка в раствор.

4. При выщелачивании огарков низкотемпературного обжига за счет перевода сульфидных и ферритных соединений меди и цинка в кислоторастворимые формы можно извлечь в раствор более 90 % Cu и Zn.

Результаты опытов по выщелачиванию огарка показали, что начальная кислотность растворов 50 г/дм^3 и температура раствора $60 \text{ }^\circ\text{C}$ являются достаточными условиями для достижения высоких значений извлечения меди и цинка в раствор.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00321).

Acknowledgments: *This research was funded by the Russian Science Foundation (Project № 20-79-00321).*

Литература/References

- Morales A., Cruells M., Roca A., Bergo R. Treatment of copper flash smelter flue dusts for copper and zinc extraction and arsenic stabilization. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 105. P. 148–154.
- Okanigbe Do, Popoola Api, Adeleke A.A. Characterisation of copper smelter dust for copper recovery. *Procedia Manufact.* 2017. Vol. 7. P. 121–126.
- Мамяченков С.В., Сергеев В.А., Сергеева Ю.Ф. Современные способы переработки пылей медеплавильных предприятий. *Бутлеровские сообщения*. 2012. Т. 30. No. 5. С. 1–19.
Mamyachenkov S.V., Sergeev V.A., Sergeeva Yu.F. Modern methods of processing dust from smelters. But-

- Ierovskie soobshcheniya*. 2012. Vol. 30. No. 5. P. 1—19 (In Russ.).
4. *Tarasov A.V., Bessер A.D., Maltsev B.I.* Metallurgical processing of secondary zinc raw materials. Moscow: Gintsvetmet, 2004.
Tarasov A.V., Besser A.D., Maltsev V.I. Metallurgical processing of secondary zinc raw materials. Moscow: Gintsvetmet, 2004 (In Russ.).
 5. *Montenegro V., Sano H., Fujisawa T.* Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting processes. *Miner. Eng.* 2013. Vol. 49. P. 184—189.
 6. *Chen W., Sheng Q.-H., Wang D.-J., Zhang Z.-H., Chen G.-M.* Study on the new process for treating copper converter dusts. *Nonferr. Min. Metall.* 2003. Vol. 3. P. 45—47.
 7. *Скопов Г.В., Беляев В.В., Матвеев А.В.* Вывод из оборота и отдельная переработка пыли электрофильтров плавки Ванюкова ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод». *Цветные металлы*. 2013. No. 8. С. 55—59.
Skopov G.V., Belyaev V.V., Matveev A.V. Decommissioning and separate processing of dust from electrostatic precipitators of Vanyukov smelting of JSC «Sredneural'sky Copper Smelter». *Tsvetnye metally*. 2013. No. 8. P. 55—59 (In Russ.).
 8. *Ya Chen, Ting Liao, Gaibian Li, Baizhen Chen, Xichang Shi.* Recovery of bismuth and arsenic from copper smelter flue dusts after copper and zinc extraction. *Miner. Eng.* 2012. Vol. 39. P. 23—28.
 9. *Розловский А.А., Богданов В.А.* Переработка мышьяковистых полупродуктов предприятий цветной металлургии. *Цветные металлы*. 2003. No. 2. С. 30—32.
Rozlovskii A.A., Bogdanov V.A. Processing of arsenic intermediates of non-ferrous metallurgy enterprises. *Tsvetnye metally*. 2003. No. 2. P. 30—32 (In Russ.).
 10. *Hou X.-G., Zhang Y., Zhang X.* Leaching of copper and zinc from copperconverter dust with sulfuric acid. *Hydrometallurgy of China*. 2011. Vol. 30. P. 57—59.
 11. *Иванов Б.Я., Ярославцев А.С., Ванюшкина Г.Н.* Гидрометаллургическая переработка тонких конвертерных пылей медеплавильного производства. *Цветные металлы*. 1982. No. 4. С. 16—21.
Ivanov B.Ya., Yaroslavtsev A.S., Vanyushkina G.N. Hydro-metallurgical processing of thin converter dust of copper smelting production. *Tsvetnye metally*. 1982. No. 4. P. 16—21 (In Russ.).
 12. *Bakhtiari F., Atashi H., Zivdar M., Seyed Bagheri S.A.* Continuous copper recovery from a smelter's dust in stirred tank reactors. *Int. J. Miner. Process.* 2008. Vol. 86. P. 50—57.
 13. *Mahdi Mohagheghi, Masoud Askari.* Copper recovery from reverberatory furnace flue dust. *Int. J. Miner. Process.* 2016. Vol. 157. P. 205—209.
 14. *Vitkova M., Ettler V., Hyks J., Astrup T., Kribek B.* Leaching of metals from copper smelter flue dust (Mufulira, Zambian Copperbelt). *Appl. Geochem.* 2011. Vol. 26. P. 263—266.
 15. *Xu Zhi-feng, Li Qiang, Nie Hua-ping.* Pressure leaching technique of smelter dust with high-copper and high-arsenic. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2010. Vol. 20. P. 176—181.
 16. *Xue-yi Guo, Yu Yi, Jing Shi, Qing-hua Tian.* Leaching behavior of metals from high-arsenic dust by NaOH—Na₂S alkaline leaching. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2016. Vol. 26. P. 575—580.
 17. *Yong Kea, Chen Shen, Xiao-Bo Min, Mei-Qing Shi, Li-Yuan Chai.* Separation of Cu and As in Cu—As-containing filter cakes by Cu²⁺-assisted acid leaching. *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 172. P. 45—50.
 18. *Сергеева Ю.Ф., Мамяченков С.В., Сергеев В.А., Карелов С.В., Галлямова Н.Р.* Гидрометаллургическая технология переработки тонких пылей медеплавильного производства с использованием комплексобразующего реагента. *Цветные металлы*. 2013. No. 8. С. 79—83.
Sergeeva Yu.F., Mamyachenkov S.V., Sergeev V.A., Karelov S.V., Gallyamova N.R. Hydrometallurgical technology for processing fine dust from smelting production using a complexing reagent. *Tsvetnye metally*. 2013. No. 8. P. 79—83 (In Russ.).
 19. *Мамяченков С.В., Карелов С.В., Набойченко С.С., Якорнов С.А., Усов С.П.* Комплексная переработка цинк и свинецсодержащих пылей предприятий цветной металлургии. М.: ЦНИИЦветмет, 1996.
Mamyachenkov S.V., Karelov S.V., Naboychenko S.S., Yakornov S.A., Usov S.P. Complex processing of zinc and lead-containing dust from non-ferrous metallurgy enterprises. Moscow: TsNIITsvetmet, 1996 (In Russ.).
 20. *Guo-min Jiang, Bing Peng, Yan-jie Liang, Li-yuan Chai, Qing-wei Wang, Qing-zhu Li, Ming Hu.* Recovery of valuable metals from zinc leaching residue by sulfate roasting and water leaching. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2017. Vol. 27. P. 1180—1187.