

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПЛАВКИ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНОГО ШЛАМА

© 2016 г. С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев, К.Л. Тимофеев, С.С. Набойченко

АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма

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

Статья поступила в редакцию 13.05.14 г., подписана в печать 19.06.14 г.

С помощью программы «Outotec's Chemical Reaction and Equilibrium Software HSC Chemistry» выполнены балансовые расчеты многокомпонентных составов равновесия в гетерофазной системе газ–жидкость–твердое при окислительной плавке обезмеженного медеэлектролитного шлама, в процессе которой в газовую фазу переходят диоксиды серы, селена и теллура, а в составе силикатного шлака концентрируются соединения свинца, меди, сурьмы, железа и алюминия. В ходе работы установлено следующее. При оптимальных условиях окислительной плавки шихты (100 кг) электролитного шлама ($O_2 \approx 0,9$ кг, $SiO_2 \geq 6$ %, $CaO \approx 3$ %, $t = 1200$ °C) свинец, сурьма и мышьяк практически полностью переходят в силикатный шлак, а медь и серебро (свыше 91 %) – в штейн. Селен распределяется между газовой фазой (49,8 %), штейном (24,1 %) и металлической фазой (26,1 %), а теллур – между возгонами (14,4 %), силикатным шлаком (8,4 %) и штейном (77,2 %).

Ключевые слова: плавка, шлак, шихта, возгоны, шлак, штейн, металл.

Краюхин С.А. – канд. техн. наук, начальник Исследовательского центра (ИЦ) АО «Уралэлектромедь» (624091, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, пр-т Успенский, 1). E-mail: S.Krauhin@elem.ru.

Мальцев Г.И. – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., гл. специалист ИЦ АО «Уралэлектромедь». E-mail: mgi@elem.ru.

Тимофеев К.Л. – канд. техн. наук, гл. гидрометаллург АО «Уралэлектромедь». E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, зав. кафедрой металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: svmamachenkov@yandex.ru.

Для цитирования: Краюхин С.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Набойченко С.С. Термодинамическое прогнозирование плавки медеэлектролитного шлама // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 2. С. 12–17.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-2-12-17.

Krajukhin S.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Naboichenko S.S.

Thermodynamic prediction of copper anode slime fusion

The Outotec's Chemical Reaction and Equilibrium Software HSC Chemistry software was used to make balance calculations for multicomponent equilibrium compounds in a heterophase gas-liquid-solid system under oxidizing fusion of the decoppered anode slime with sulfur, selenium and tellurium dioxides entering the gas phase, while the compounds of lead, copper, antimony, iron, and aluminum are concentrated in silicate slag. The study findings are as follows: under optimal conditions for the oxidizing fusion of the mixture (100 kg) of the anode slime ($O_2 \approx 0,9$ kg; $SiO_2 \geq 6$ %; $CaO \sim 3$ %; $t = 1200$ °C), lead, antimony and arsenic almost completely pass into silicate slag, while copper and silver (over 91 %) pass into matte. Selenium is distributed between the gas phase (49,8 %), matte (24,1 %), and metal phase (26,1 %); while tellurium is distributed between the fumes (14,4 %), silicate slag (8,4 %), and matte (77,2 %).

Keywords: fusion, slime, mixture, fumes, slag, matte, metal.

Krajukhin S.A. – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research center of «Uralelectromed» (624091, Russia, Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk region., pr. Uspensky, 1). E-mail: S.Krauhin@elem.ru.

Maltsev G.I. – Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Chief Specialist of the Research center of «Uralelectromed». E-mail: mgi@elem.ru.

Timofeev K.L. – Cand. Sci. (Eng.), Chief Hydrometallurgist of «Uralelectromed». E-mail: K.Timofeev@elem.ru.

Naboichenko S.S. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of the RAS, Head of Department of metallurgy of Heavy non-ferrous metals, UrFU (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: svmamachenkov@yandex.ru.

Citation: Krajukhin S.A., Maltsev G.I., Timofeev K.L., Naboichenko S.S. Termodinamicheskoe prognozirovaniye plavki medeektrolyitnogo shlama. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 2. P. 12–17.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-2-12-17.

Введение

Совершенствование процесса переработки дорогостоящего обезмеженного электролитного шлама медеаффинировочных предприятий плав-

лением определяет актуальность исследований, посвященных оптимизации состава продуктов пирометаллургического передела. Плавление шлама

осуществляют для получения серебряно-золотого сплава (ССЗ), содержащего благородные металлы, %: 93—94 Ag, 4—5 Au, 0,2—0,3 Pd, 0,04—0,08 Pt, 0,8—1,0 Te [1—6].

Пирометаллургический передел включает следующие последовательные стадии [7—11]:

- окислительная плавка шихты;
- восстановление расплава;
- отстаивание и слив силикатного шлака;
- окислительное рафинирование чернового металла и разлив ССЗ.

Целью работы является термодинамическое прогнозирование оптимальных условий окислительной плавки электролитного шлама в химико-металлургическом цехе (ХМЦ) на комбинате АО «Уралэлектромедь» (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.), в процессе которой в газовую фазу переходят диоксиды серы, селена и теллура, а в составе силикатного шлака концентрируются соединения свинца, меди, сурьмы, железа и алюминия.

Методика исследований

При выполнении балансовых расчетов многокомпонентных составов равновесия в гетерофазной системе газ—жидкость—твердое использовали функцию «Equilibrium Composition» программы «Outotec's Chemical Reaction and Equilibrium Software HSC Chemistry» [12—15]. При этом исходили из предположения, что продуктами окислительной плавки обезмеженного шлама являются:

- металлическая фаза — сплав серебряно-золотой;
- силикатный шлак, получаемый с флюсами (CaO, SiO₂);
- штейновая фаза — халькогениды благородных и цветных металлов;
- содистый шлак, образующийся при окислении халькогенидов;
- газовая фаза, в которую переходят летучие диоксиды селена, серы и частично теллура.

Коэффициенты активности всех химических соединений в термодинамических расчетах принимались равными единице.

На основе предварительных балансовых расчетов определено количественное соотношение фаз,

Содержание соединений и элементов (мас.%) в исходной шихте и продуктах плавки

Исходные соединения	Газовая фаза	Шлак	Штейн	Металл
Ag ₂ Se — 20,41	SeO ₂ — 9,54	Pb ₂ SiO ₄ — 5,0	Ag ₂ S — 1,2	Ag — 14,5
Ag ₂ Te — 0,33	SO ₂ — 6,0	Cu ₆ Si ₆ O ₁₈ ·6H ₂ O — 0,4	Sb ₂ S ₃ — 1,4	
Cu ₂ Se — 1,72	PbS — 2,0	Ca(SbO ₃) ₂ — 3,0	As ₂ S ₃ — 0,05	
Se — 0,49	TeO ₂ — 2,0	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ — 3,0		
TeO ₂ — 6,45	Ag ₂ S — 1,1	Ca ₃ (SbO ₄) ₂ — 3,0		
PbSO ₄ — 30,44	AsS — 0,1	Ca(AsO ₂) ₂ — 1,9		
CuO — 1,66	SbS — 1,4	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ — 1,9		
PbS — 3,0				
Sb ₂ O ₃ — 14,0				
CuS — 3,0				
As ₂ O ₃ — 9,5				
CaO — 3,0				
SiO ₂ — 6,0				
Итого: 100,0 %				

а также их начальные и конечные наиболее вероятные химический и минералогический составы с учетом исходной шихты и продуктов плавки. Расчеты проведены для состава шихты (100 кг) с идентифицированными исходными соединениями (см. таблицу).

Для создания окислительной атмосферы в отражательной печи при плавке обезмеженного медеэлектролитного шлама регулируют коэффициент α , равный соотношению топливо/воздух в пределах 1,1—1,3, что соответствует 0,8÷0,94 кг_{O₂} / 100 кг_{шихты} [16].

Исследовали влияние количества кислорода для создания окислительной атмосферы в печи (0,01—1,73 кг_{O₂}) и содержания в исходной шихте (100 кг) кварцита (0,1—12,1 кг_{SiO₂}), оксида кальция (0,1—5,7 кг_{CaO}), а также температуры плавки ($t = 800 \div 1300$ °C).

Результаты и их обсуждение

Результаты термодинамического расчета влияния расхода кислорода в замкнутой системе на распределение химических соединений по продуктам плавки представлены на рис. 1.

Возгоны содержат диоксиды серы (~39 %¹), селена (22—28 %) и теллура (1,6—1,8 %), концентрации

¹ Здесь и далее содержания элементов и соединений приводятся в мас.%.

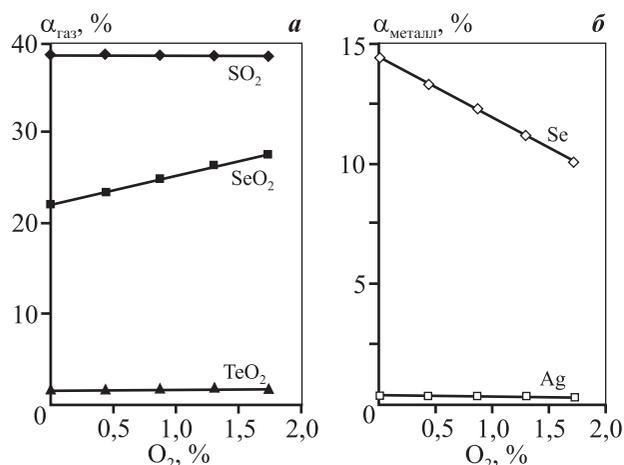


Рис. 1. Степень перехода соединений из шихты (100 кг) в продукты плавки: возгоны (а) и металлическую фазу (б), в зависимости от содержания кислорода в системе

которых увеличиваются в различной степени, по мере роста концентрации кислорода в системе в исследованном интервале 0–2 % O₂.

Силикатный шлак состоит из макросоединений: 2PbO·SiO₂ (~48 %), Sb₂O₃ (~25 %), Ca(AsO₂)₂ (~16 %), PbSO₄ (~10 %), Ca₃(SbO₄)₂ (~9 %), TeO₂ (~4 %). Остальных соединений в шлаке содержится менее 1%. Концентрация кислорода в системе не оказывает влияния на количество компонентов в силикатном шлаке.

Штейн представлен селенидами и теллуридами серебра и меди: Ag₂Te (32–33 %), Ag₂Se (27–28 %), Cu₂Se (7 %), содержания которых также практически не зависят от избытка кислорода в системе.

В металлической фазе кроме драгметаллов присутствует селен (14,4–10,1 %), содержание которого уменьшается в 1,5 раза за счет перехода в виде SeO₂ в газовую фазу по мере возрастания количества кислорода в системе.

По результатам термодинамического расчета влияния расхода кварцита в шихте на распределение элементов в химических соединениях по продуктам плавки (рис. 2) установлено, что при увеличении содержания кварцита в шихте (0,1–12 %) возрастает количество диоксида серы (28–40 %) и селена (17–27 %) в возгонах вследствие привнесения в систему кислорода в составе SiO₂ и снижается доля сульфата свинца (с 60 до 5 %) в силикатном шлаке за счет увеличения образования оксисиликата свинца 2PbO·SiO₂ (с 6 до 52 %). Количество остальных компонентов шлака остается неизменным, так же как и состав штейновой фазы: Ag₂Te (32–31%), Ag₂Se (28–29 %), Cu₂Se (~7 %).

В металлической фазе содержание селена уменьшается в 1,8 раза (с 18 до 11 %) благодаря интенсификации процесса возгона SeO₂ под воздействием кислорода из состава увеличивающейся доли кварцита.

Результаты термодинамического расчета влияния расхода оксида кальция в шихте на распределение элементов в химических соединениях по продуктам плавки приведены на рис. 3.

По мере возрастания в шихте содержания оксида кальция в интервале 0,1–12,1 % CaO при неизменном количестве в газовой фазе диоксидов серы (~39 % SO₂) и теллура (~2 % TeO₂) снижает-

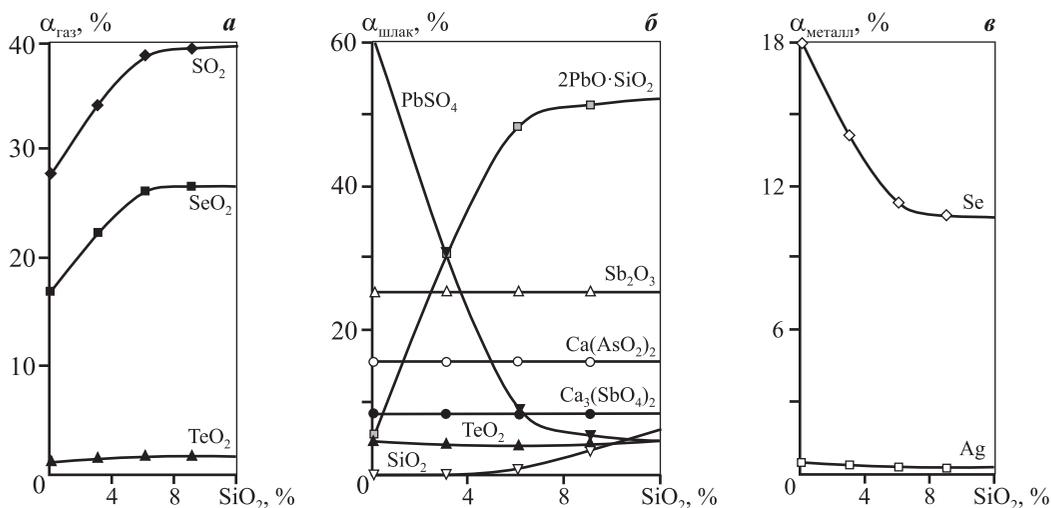


Рис. 2. Степень перехода соединений в продукты плавки: возгоны (а), силикатный шлак (б) и металлическую фазу (в), в зависимости от содержания кварцита в шихте (100 кг)

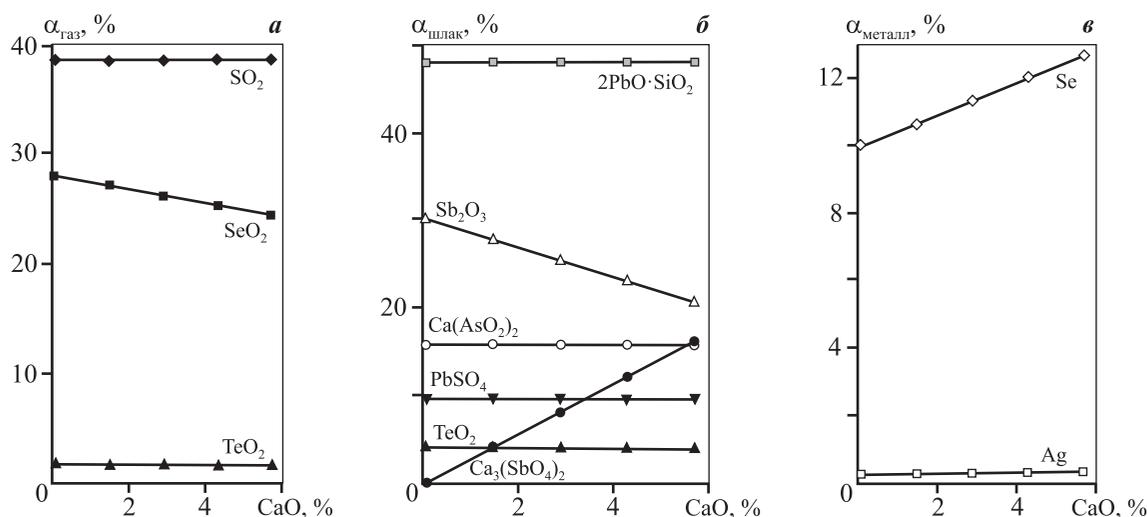


Рис. 3. Степень перехода соединений в продукты плавки: возгоны (а), силикатный шлак (б) и металлическую фазу (в), в зависимости от содержания оксида кальция в шихте (100 кг)

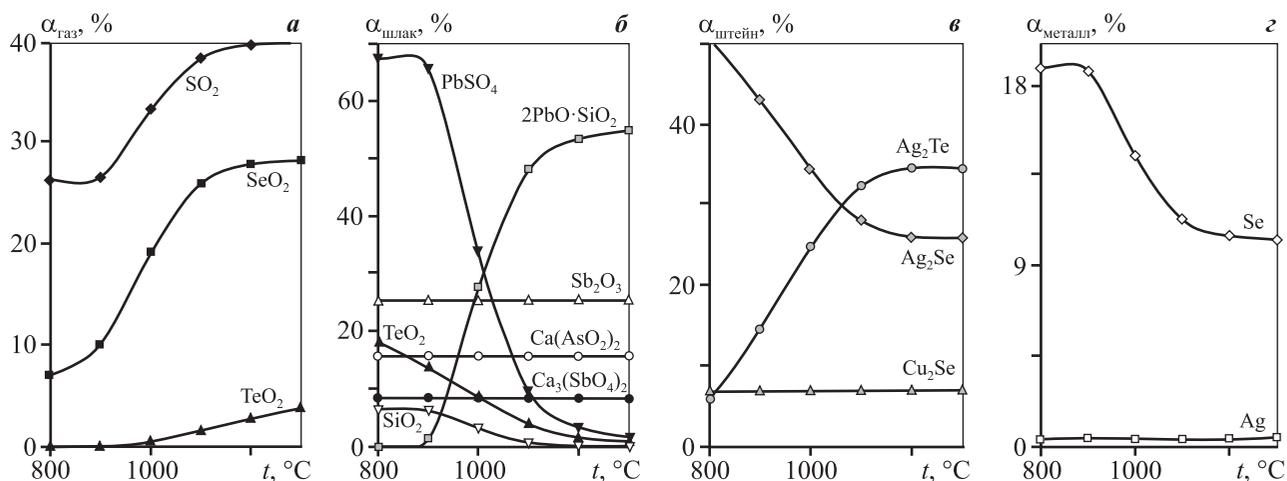


Рис. 4. Степень перехода соединений в продукты плавки: возгоны (а), силикатный шлак (б), штейн (в) и металлическую фазу (г), в зависимости от температуры окислительной плавки

ся возгонка диоксида селена (с 28 до 24,5 % SeO_2) при одновременном увеличении количества элементарного селена в металлической фазе (с 10 до 12,6 % Se).

В шлаке часть сурьмы из состава оксида (30,3—20,7 % Sb_2O_3) переходит в кальцит (0,2—15,8 % $\text{Ca}_3(\text{SbO}_4)_2$) (рис. 3, б) при неизменном содержании остальных компонентов: $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ (~48 %), $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ (~16 %), PbSO_4 (~10 %), TeO_2 (~4 %). Состав штейновой фазы также остается стабильным: Ag_2Te (32—33 %), Ag_2Se (28—29 %), Cu_2Se (~7 %).

Результаты термодинамического расчета влияния температуры окислительной плавки на распределение элементов в химических соединениях по продуктам приведены на рис. 4. Показано, что

при возрастании температуры в интервале 800—1300 °С увеличивается количество возгоняемых диоксидов серы (с 27 до 40 %), селена (с 7 до 28 %) и теллура (с 0,01 до 4,0 %) и, соответственно, снижается содержание селена в штейновой (с 51 до 26 % Ag_2Se) и металлической (с 19 до 10 % Se) фазах. Напротив, при увеличении температуры окислительной плавки количество теллура в штейне возрастает (с 6 до 35 % Ag_2Te) за счет его удаления из состава силикатного шлака (с 18 до 1 % TeO_2).

В силикатном шлаке при повышении t снижается доля сульфата свинца (с 67 до 2 % PbSO_4) и увеличивается количество ортосиликата свинца (с 0,005 до 54,7 % $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$), а остальные его компоненты в исследованном интервале температур

остаются неизменными: Sb_2O_3 (~25 %), $Ca(AsO_2)_2$ (~16 %) и $Ca_3(SbO_4)_2$ (8,5 %).

Заключение

Выявлены оптимальные условия окислительной плавки шихты (100 кг) электролитного шлама: $O_2 \approx 0,9$ кг; $SiO_2 \geq 6$ %; $CaO \sim 3$ %; $t = 1200$ °С, при которых металлы и элементы распределяются между образующимися фазами следующим образом:

— свинец, сурьма и мышьяк практически полностью переходят в силикатный шлак: $2PbO \cdot SiO_2$ (~48 %), Sb_2O_3 (~25 %), $Ca(AsO_2)_2$ (~16 %), $PbSO_4$ (~10 %), $Ca_3(SbO_4)_2$ (~9 %) и TeO_2 (~4 %);

— медь и серебро (свыше 91 %) концентрируются в штейне;

— селен распределяется между газовой фазой (49,8 %), штейном (24,1 %) и металлической фазой (26,1 %);

— теллур присутствует в возгонах (14,4 %), силикатном шлаке (8,4 %) и штейне (77,2 %).

Литература

1. Сошникова Л.А., Купченко М.М. Переработка медеэлектролитных шламов. М.: Metallurgy, 1978.
2. Петров Г.В. Особенности окисления селенида серебра при сульфатизации // Компл. исполз. минер. сырья. 1987. No. 11. С. 50—53.
3. Бельский А.М., Бодуэн А.Я., Петров Г.В. Влияние окислителей на жидкофазную сульфатизацию медеэлектролитных шламов // Бюл. Цветная металлургия. 2004. No. 9. С. 17—20.
4. Кубасов В.Л., Никольская Л.Л., Мироевский Г.П. Способ переработки медеэлектролитных шламов: Авт. св-во 1678906 (СССР). Заявл. 21.06.1989. Опубл. 23.09.1991. Бюл. No. 35.
5. Wood P. Intec's dendritic copper process poised for commercialization // Metal Powder Report. 2001. Vol. 56. Iss. 3. P. 26—30.
6. Xie F., Cai T., Ma Y. Recovery of Cu and Fe from printed circuit board waste sludge by ultrasound: evaluation of industrial application // J. Cleaner Product. 2009. Vol. 17. Iss. 16. P. 1494—1498.
7. Amaral F.A.D., Santos V.S., Bernardes A.M. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thiosulfate leaching // Miner. Eng. 2014. Vol. 60. P. 1—7.
8. Chou J.-D., Lin C.-L., Wey M.-Y. Effect of Cu species on leaching behavior of simulated copper sludge after thermal treatment: ESCA analysis // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 179. No. 1-3. P. 1106—1110.

9. Hsiung J.-S., Huang Y.-C., Li K.-C. Study on the influence of additives in an industrial calcium fluoride and waterworks sludge co-melting system // J. Environmental Management. 2007. Vol. 84. Iss. 4. P. 384—389.
10. Agrawal A., Sahu K.K. Problems, prospects and current trends of copper recycling in India: An overview // Resources, Conservation and Recycling. 2010. Vol. 54. No. 7. P. 401—416.
11. Zhang W., Cheng C.Y. Manganese metallurgy review. Pt. I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide // Hydrometallurgy. 2007. Vol. 89. No. 3-4. P. 137—159.
12. Torres C.M., Taboada M.E., Graber T.A. The effect of seawater based media on copper dissolution from low-grade copper ore // Miner. Eng. 2015. Vol. 71. P. 139—145.
13. Puts G.J., Crouse P.L. The influence of inorganic materials on pyrolysis of polytetrafluoroethylene. Pt. 1: The sulfates and fluorides of Al, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, and Mn // J. Fluorine Chem. 2014. Vol. 168. P. 260—267.
14. Sundman B., Lu X.-G., Ohtani H. The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software // Comput. Mater. Sci. 2015. Vol. 101. P. 127—137.
15. Littlejohn P., Vaughan J. Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate-chloride solution // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 121-124. P. 90—99.
16. Мاستюгин С.А., Волкова Н.А., Набойченко С.С., Ласточкина М.А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля. Екатеринбург: УрФУ, 2013.

References

1. Soshnikova L.A., Kupchenko M.M. Pererabotka medeektrolitnykh shlamov [Treatment of copper electrolytic slimes]. Moscow: Metallurgiya, 1978.
2. Petrov G.V. Osobennosti okisleniya selenida serebra pri sul'fatizatsii [Features oxidation of silver selenide at sulphatization]. Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya. 1987. No. 11. P. 50—53.
3. Belen'kii A.M., Boduen A.Ya., Petrov G.V. Vliyanie oksilitelei na zhidkofaznuyu sul'fatizatsiyu medeektrolitnykh shlamov [Effect of oxidants in the liquid phase sulphatization of copper electrolytic slimes]. Byul. Tsvet. metallurgiya. 2004. No. 9. P. 17—20.
4. Kubasov V.L., Nikol'skaya L.L., Miroevskii G.P. Sposob pererabotki medeektrolitnykh shlamov [Method for processing of copper electrolytic slimes]: Certificate of authorship 1678906 (SU). 1989.

5. Wood P. Intec's dendritic copper process poised for commercialization. *Metal Powder Report*. 2001. Vol. 56. Iss. 3. P. 26—30.
6. Xie F., Cai T., Ma Y. Recovery of Cu and Fe from printed circuit board waste sludge by ultrasound: evaluation of industrial application. *J. Cleaner Product*. 2009. Vol. 17. Iss. 16. P. 1494—1498.
7. Amaral F.A.D., Santos V.S., Bernardes A.M. Metals recovery from galvanic sludge by sulfate roasting and thio-sulfate leaching. *Minerals Engineering*. 2014. Vol. 60. P. 1—7.
8. Chou J.-D., Lin C.-L., Wey M.-Y. Effect of Cu species on leaching behavior of simulated copper sludge after thermal treatment: ESCA analysis. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 179. No. 1-3. P. 1106—1110.
9. Hsiung J.-S., Huang Y.-C., Li K.-C. Study on the influence of additives in an industrial calcium fluoride and waterworks sludge co-melting system. *J. Environmental Management*. 2007. Vol. 84. Iss. 4. P. 384—389.
10. Agrawal A., Sahu K.K. Problems, prospects and current trends of copper recycling in India: An overview. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010. Vol. 54. No. 7. P. 401—416.
11. Zhang W., Cheng C.Y. Manganese metallurgy review. Pt. I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*. 2007. Vol. 89. No. 3-4. P. 137—159.
12. Torres C.M., Taboada M.E., Graber T.A. The effect of seawater based media on copper dissolution from low-grade copper ore. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 71. P. 139—145.
13. Puts G.J., Crouse P.L. The influence of inorganic materials on pyrolysis of polytetrafluoroethylene. Pt. 1: The sulfates and fluorides of Al, Zn, Cu, Ni, Co, Fe and Mn. *J. Fluorine Chem.* 2014. Vol. 168. P. 260—267.
14. Sundman B., Lu X.-G., Ohtani H. The implementation of an algorithm to calculate thermodynamic equilibria for multi-component systems with non-ideal phases in a free software. *Comput. Mater. Sci.* 2015. Vol. 101. P. 127—137.
15. Littlejohn P., Vaughan J. Selectivity of commercial and novel mixed functionality cation exchange resins in mildly acidic sulfate and mixed sulfate-chloride solution. *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 121-124. P. 90—99.
16. Mastuyugin S.A., Volkova N.A., Naboichenko S.S., Lastochkina M.A. Shlamy elektroliticheskogo rafinirovaniya medi i nikelya [Slimes from electrolytic refining of copper and nickel]. Ekaterinburg: UrFU, 2013.