

Способы извлечения драгоценных металлов из медных шламов

Содержание меди и примесей в типичных медных анодах, полученных при переработке медных руд (% , г/т)

Химический и фазовый состав шламов, получаемых во время электролитического рафинирования, а также технология их переработки зависит, главным образом, от используемого сырья, т. е. состава анодной меди.

Элемент	Cu	O ₂	Au	Ag	Pb	Se	As	Sb	Bi	Te	Ni
Аноды, полученные из медных руд											
ОАО «Уралэлектромедь», Верхняя Пышма, Россия [15]	99,3–99,5	750–900	22–26	770–1020	1000–1500	310 400	200–480	650 850	22 – 25	90 – 100	2500–2600
ЗАО «Кыштымский меде-электролитный завод», Кыштым, Россия [2]	99,0–99,4	500–1450	60–63	684 –475	180–3500	260 – 280	120 –500	600 1500	12 –140	190 210	2500 –2600
Балхашский МК, корпорация Казахмыс, Казахстан	99,2	1000	18-24	1229	800-1000	-	300	300	30	-	500
Copper Refineries Limited, Townsville, Австралия	99,7	1500	15	140	110	25	390	30	35	12	350
Noranda CCR Refinery, Montreal, Канада	98,9	2500	80	1800	800	600	660	220	75	290	1800
Codelco Chuquicamata, Calama, Чили	99,58	1720	1,3	385	12	121	1720	183	10,9	45	57,5

Отличительными особенностями шлама являются:

- невысокий выход – в среднем до 0,3-0,5 % от массы анодов;
- непостоянный химический и фазовый состав;
- переменный гранулометрический состав;
- в шлам переходят: золото, серебро, селен, теллур, свинец количественно; сурьма, висмут, олово на 90 %, мышьяк на 40 %, никель - до 10 %; более точные данные специфичны для практики конкретного завода;
- выход, свойства шламов и распределение в них элементов зависят от состава анодной меди, параметров и условий проведения электролиза.

Содержание основных элементов в Су-шламах зарубежных предприятий

Рафинировочное производство	Cu	Ag	Au	Pt	Pd	Se	Te	As	В i	Sb	Sn	Pb	Fe	Ni
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CCR (Noranda), Канада	18,7	19,5	0,18	-	-	10,0	1,2	1,14	0,77	1,68	-	8,0	-	0,67
Chuquicamata, Чили	27	120	0,0,	-	-	4	-	5	-	4	-	-	-	-
Cu Refineries Pty.	27	9,0	0,07	-	-	0,7	0,03	5,8	0,25	4,5	-	7,5	0,15	0,40
ER&S, Австралия	13	9,0	0,10	-	0,09	5,8	0,2	1,2	0,3	3,0	5,0	31,0	-	2,0
El Salvador, Чили	5	24,0	1,4	-	-	21	-	0,7	-	3	-	-	-	-
Hibi Kyodo Co. Ltd. Tamano	21,5	9,6	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	22,7	-	-
IMI Refineries, Великобритания	14	5,5	0,07	0,004	0,008	2	0,6	3,5	0,5	3,5	5	22	-	9
Inco, Канада	21,0	6,37	0,12	-	-	8,4	1,8	0,50	0,14	0,09	-	1,7	-	17,0
Kidd Creek, Канада	26,0	12,7	0,15	-	-	19,5	0,05	0,45	0,28	0,09	-	22,0	-	0,03
Metallurgie Hoboken Overpelt	17,4	17,2	-	-	-	5,1	0,95	6,8	0,74	6,8	0,35	23,2	-	-
Mhangura Copper, Зимбабве*	2	62	1,0	0,05	0,1	10	1,0	0,16	0,13	0,07	0,15	1,8	0,1	0,3
Minero, Перу	41,0	20,0	0,04	-	-	11	1,1	-	-	-	-	-	-	-

Механизм образования медеэлектролитных шламов

По своему происхождению составляющие шлам частицы условно можно разделить на три группы:

1) механически выкрошившиеся частицы анодов и не претерпевшие существенных изменений в процессе электролиза;

2) механически выкрошившиеся частицы анодов, состав которых в той или иной мере изменился в процессе электролиза в результате окисления в шламовой корке и взаимодействия с составляющими электролита;

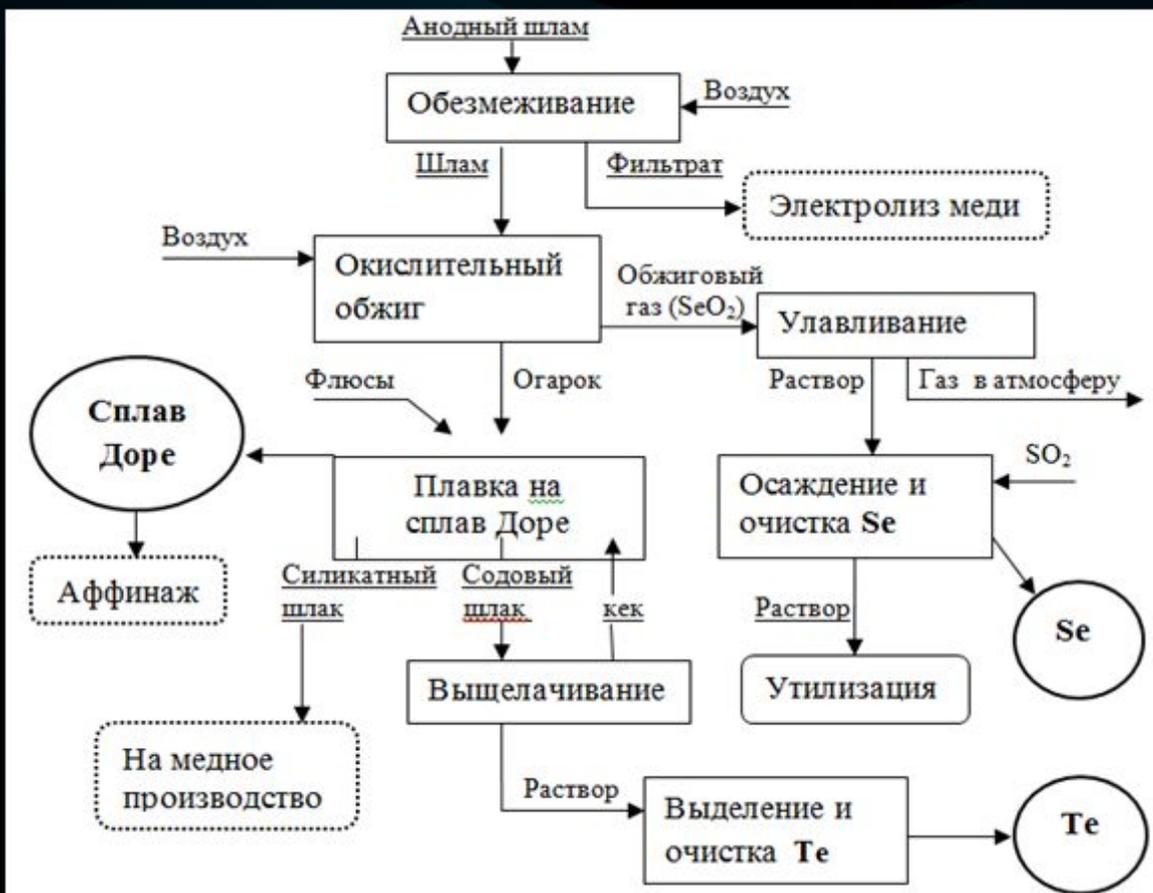
3) частицы, образовавшиеся в процессе электролиза, как результат взаимодействия меди и благородных металлов с халькогенидами и другими компонентами шламов, а также выпавшие из электролита в составе малорастворимых соединений.

К первой группе примесей относятся NiO, медные слюдки, оксиды никеля–железа, кварц, ко второму типу включений – сложные оксиды Pb–Cu–As–Sb–Bi. При контакте с электролитом присутствующие в них медь, мышьяк, сурьма и висмут растворяются, а свинец превращается в сульфат ($PbSO_4$). При наличии в анодах большого количества мышьяка, а в электролитах – хлора свинец превращается в хлорарсенат ($Pb_5(AsO_4)_3(Cl,OH)$). Характерно, что свинецсодержащие комплексные фазы шлама сохраняют геометрическую форму сложных комплексных оксидов Pb–Cu–As–Sb–Bi анода и ассоциацию с серебросодержащими селенидными фазами. Избыточное, по сравнению с растворимостью, количество сурьмы и висмута вторично осаждается и переходит в шлам в виде сложных оксидных фаз As–Sb–Bi переменного состава, арсената сурьмы $SbAsO_4$, арсената меди. Третья группа шламовых составляющих представлена оксидной матрицей и фазами, концентрирующими благородные металлы, селен и теллур.

Способы переработки шламов с извлечением драгоценных металлов

- Обезмеживание шламов;
- Плавка шламов на серебряно-золотой сплав (сплав Доре);
- Хлорирование шламов;
- Автоклавная обработка шламов в щелочных растворах;
- Электрохимические способы извлечения халькогенов из шлама;
- Флотационное разделение шламов;
- Применение передовых способов и оборудования в технологических схемах переработки медьэлектролитных шламов

Технологическая схема переработки шламов по схеме «обезмеживание – окислительный обжиг – плавка»

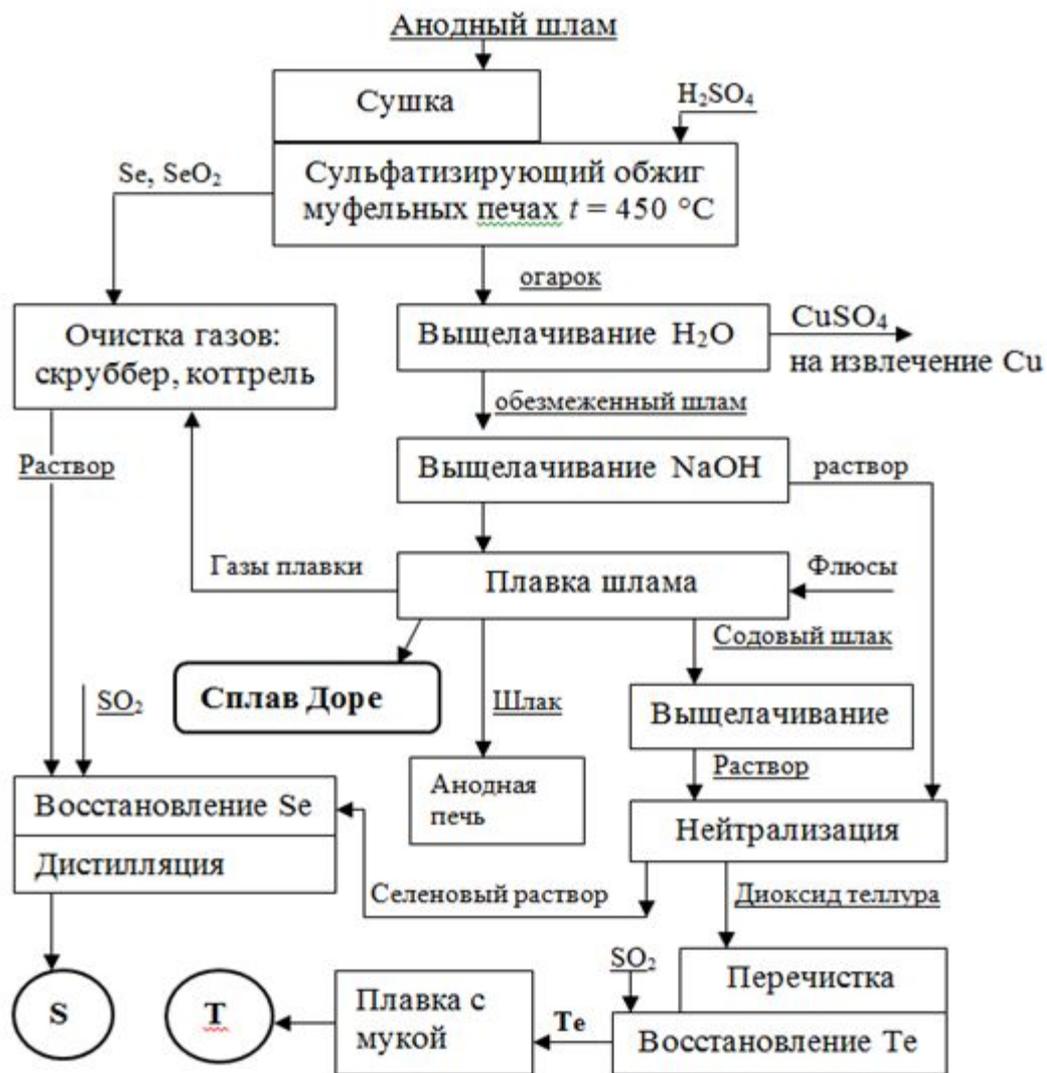


Обезмеженные шламы подвергали окислительному обжигу при температуре от 550 до 750 °С с последующей отгонкой SeO₂ и ряда других летучих оксидов. В результате обжига и мокрой газоочистки получали:

- обожженный шлак – огарок- на плавку на сплав Доре;
- селеносодержащий раствор - на извлечение селена.

Основными достоинствами схемы являются высокая (92-95 %) степень отгонки селена, селективность извлечения, малое число переделов.

Технологическая схема переработки шламов на предприятии «Монреаль Ист» (Канада)



Наиболее широкое распространение, особенно на зарубежных заводах, получил способ сульфатизации, по которому шламы смешивают с крепкой серной кислотой и нагревают до высоких температур ($300-400^\circ C$ и выше). При этом медь, селен и теллур переходят в окисленное состояние: медь образует сульфат, селен и теллур превращаются в диоксиды. Из сульфатизированного продукта селен возгоняют в газовую фазу и из полученного остатка выщелачивают медь и теллур. Переработка шламов методом сульфатизации осуществлялась на многих предприятиях за рубежом (заводы «Коппер-Клифф» (Канада), «Монреаль Ист», «Оутокумпу» и др.).

Схема переработки шламов включала шесть основных операций:

- сушка и обжиг шлама, смешанного с серной кислотой, для удаления селена и перевода металлической и окисленной меди в сульфатную форму;
- обработка огарка водой для выщелачивания сульфата меди;
- обработка обезмеженного шлама щелочными растворами для извлечения из него теллура;
- плавка на сплав Доре;
- производство и очистка селена;
- производство и очистка теллура.

Составы шлама и промпродуктов, образующихся при его переработке по схеме завода «Монреаль Ист»

Шламы	Cu	Se	Te
Сырой, необработанный	40	22,0	3,7
Обожженный	26	3,0	2,4
Обезмеженный	4,0	15,0	11,0
Обработанный щелочью	4	14,0	1,5

Завершающая плавка медеэлектролитного шлама на сплав Доре, необходимость получения которого определяется достаточно консервативными технологиями аффинажа благородных металлов, остается неизменной независимо от предшествующих операций по подготовке сырья. В современной практике заметно изменились приемы подготовительных технологических операций, предшествующие плавке на сплав Доре; некоторые из них далее будут рассмотрены подробнее.

Обезмеживание шламов

В современной практике для обезмеживания шламов используют:

- обработку шламов в разбавленных растворах серной кислоты с использованием кислорода воздуха (аэрация);
- разварку (низкотемпературную сульфатизацию) шламов в концентрированной серной кислоте;
- автоклавное окислительное выщелачивание в растворах серной кислоты с использованием газообразного кислорода.





Обезмеживание шламов

Обезмеживание шламов аэрацией в сернокислых растворах

В целом процесс обезмеживания шлама аэрацией в сернокислых растворах имеет следующие *преимущества*:

- низкие затраты на оборудование и эксплуатационные расходы;
- используются дешевые материалы: серная кислота, сжатый воздух, оборотный электролит с корректировкой по составу;
- тепло экзотермических реакций практически исключает расход теплоносителей.

Недостатки:

- невысокая (70-85 %) степень удаления меди по сравнению с показателями других способов обезмеживания;
- низкая эффективность обезмеживания для шламов с повышенным содержанием никеля и халькогенидов;
- низкая удельная производительность аппаратов;
- повышенный абразивный износ перемешивающих устройств.

Данный способ обезмеживания был предложен В. А. Ванюковым и заключался в аэрации шлама в разбавленной серной кислоте.

Обезмеживание шламов

Обезмеживание сульфатизацией в серной кислоте

Сульфатный способ переработки шламов (сульфатизация) используют в тех случаях, когда шлам содержит повышенные количества трудновскрываемых форм меди, а также никеля.

Взаимодействие основных соединений медеэлектролитных шламов с серной кислотой описывается следующими суммарными реакциями:

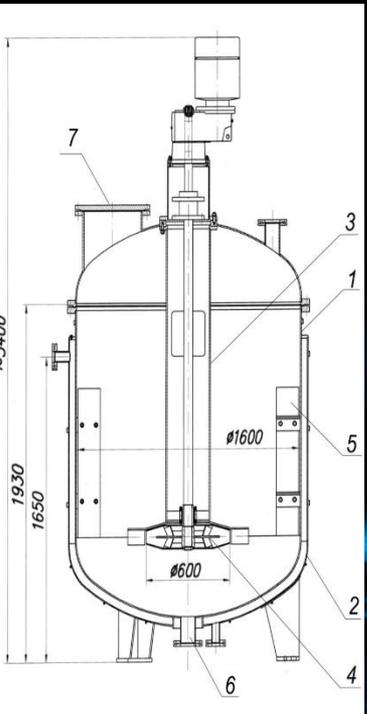


Обезмеживание шламов

Автоклавное окислительное обезмеживание в сернокислых растворах

Автоклавное обезмеживание представляет собой, таким образом, окислительное, с использованием кислорода или кислородно-воздушной смеси выщелачивание шламов под избыточным давлением и температуре $T > 373 \text{ K}$, с целью окисления и перевода в раствор меди и других элементов.

Серебро может присутствовать в шламах в виде его селенида или в элементной форме, в зависимости от содержания халькогенов в шламе. Немного элементного серебра или его селенида растворяется и далее может осесть в форме сульфата серебра, став частью окисленной фазы кека после выщелачивания.



Вертикальный автоклав: 1 – корпус; 2 – паровая рубашка; 3 – гильза мешалки; 4 – самовсасывающая мешалка; 5 – отражательная перегородка; 6 – штуцер слива продукта; 7 – люк для обслуживания

Состав исходного и обезмеженного шламов ОАО «Уралэлектромедь»

Продукт	Cu	Pb	Sb	Sn	As	Se	Te	Au	Ag
Исходный шлам	17,2	18,3	11,1	0,7	3,0	5,1	2,7	0,36	11,8
Обезмеженный шлам	3,3	27,1	12,1	0,2	2,1	6,6	4,3	0,57	19,1

Плавка шламов на серебряно-золотой сплав (сплав Доре)

Основные операции при плавке шлама

Технология получения сплава Доре включает последовательное проведение нескольких операций:

1. Плавка сырья с ошлакованием примесей, получением кондиционного первичного шлака и переводом в газовую фазу летучих компонентов.
2. Окислительное рафинирование чернового металла, обеспечивающее:
3. Окончательное рафинирование (доводка) металла с получением кондиционного сплава Доре.

Хлорирование шламов

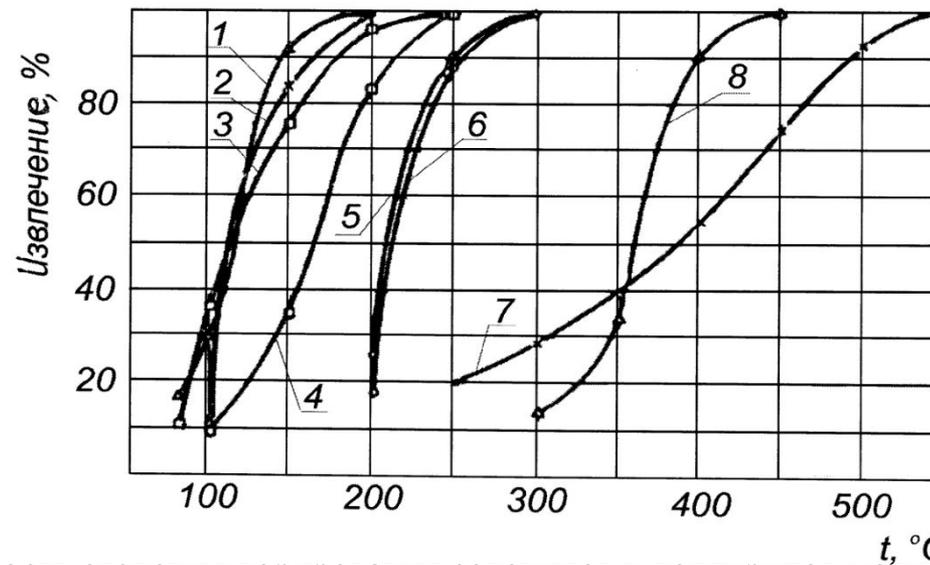
- хлоридовозгонка
- гидрохлорирование

Окислительную способность хлора и его кислородных соединений характеризуют величины их окислительных потенциалов:

Высокотемпературное хлорирование

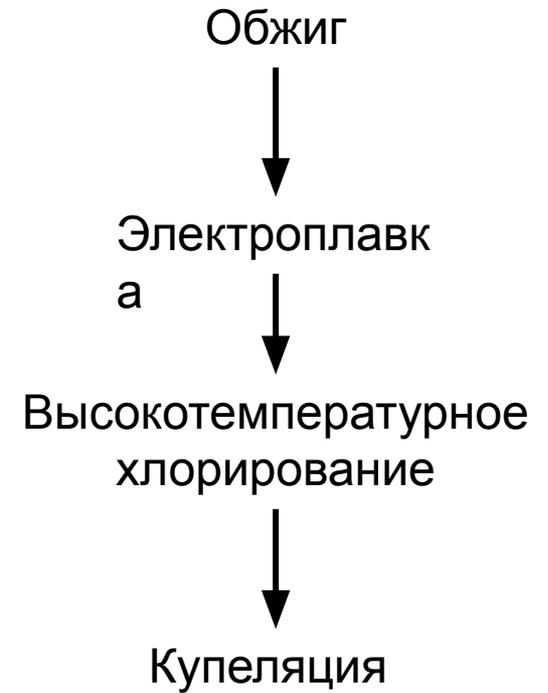
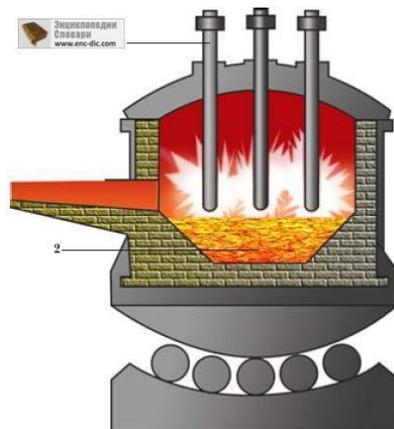
- $\text{MeX} + \text{Cl}_2 = \text{MeCl}_2 + \text{X}$
- $\text{MeX} + 2\text{Cl}_2 = \text{MeCl}_2 + \text{XCl}_2$
- $\text{MeX} + 3\text{Cl}_2 = \text{MeCl}_2 + \text{XCl}_4$

где X – халькоген, Me – Cu, Ag, Au, Pt, Pd.



Зависимость степени хлорирования селенидов и теллуридов меди, серебра, платины и палладия от температуры. Продолжительность – 1 ч [1]. Обозначения кривых: 1 – PdTe; 2 – PtTe; 3 – Cu₂Te; 4 – Cu₂Se; 5 – Ag₂Te; 6 – Ag₂Se; 7 – PdSe; 8 – PtSe

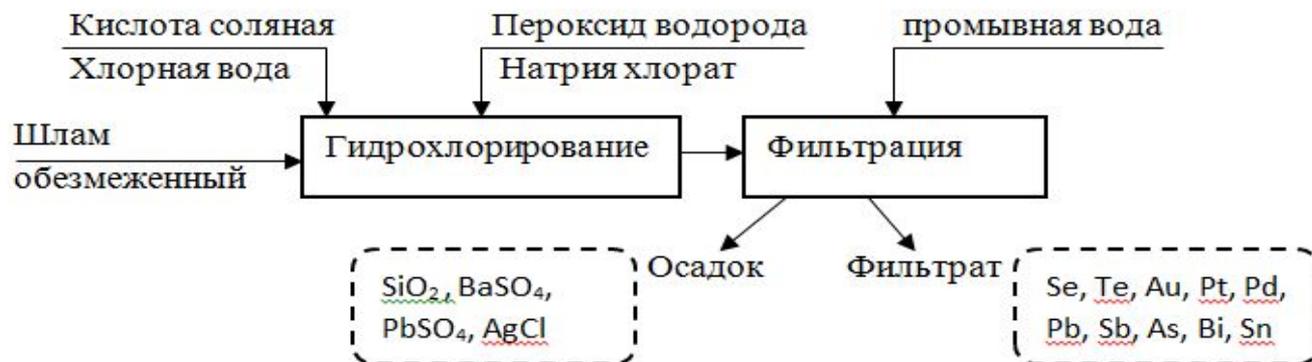
NCRS-процесс



Гидрохлорирование

Гидрохлорирование – процесс окисления химических соединений в водных растворах с использованием хлорсодержащих окислителей.

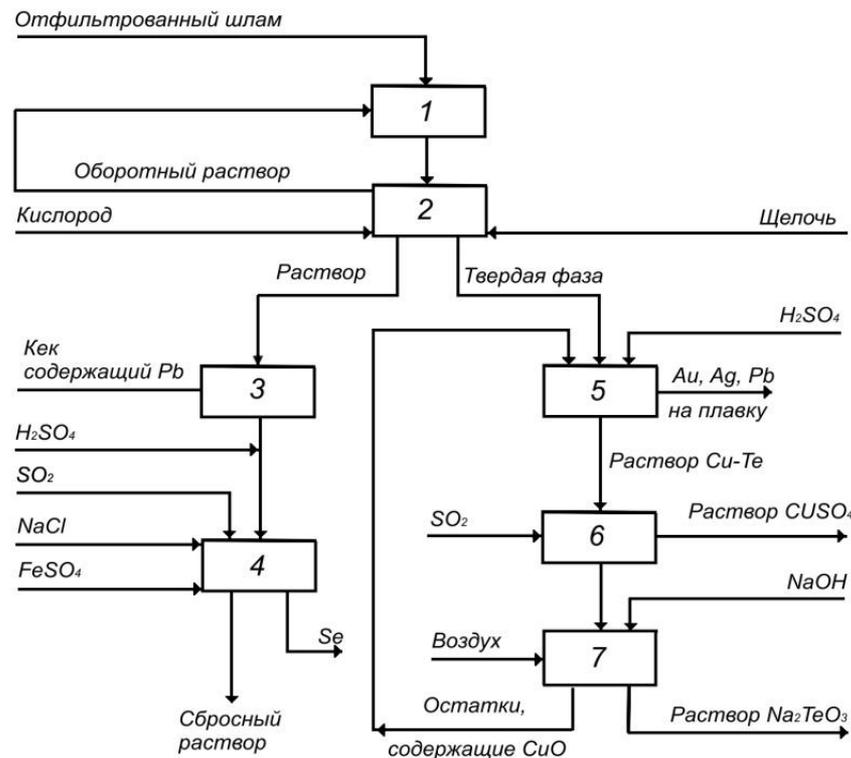
- *золото, платина* растворяются с образованием устойчивых кислот: HAuCl_4 , H_2PtCl_6 ; *палладий* остается в форме H_2PdCl_4 только в отсутствие газообразного хлора;
- *серебро* образует нерастворимый хлорид серебра, что обеспечивает лёгкость его отделения от золота, платины и палладия. При высокой концентрации хлорид-иона возможно образование незначительного количества растворимого комплекса $\text{H}(\text{AgCl}_2)$.



Сравнительные характеристики гидрохлорирования

Гидрохлорирование	Традиционная практика (обжиг-плавка)
Селен: общее извлечение на первом этапе – 95 %. Наивысшая чистота продукта.	Общее извлечение на первом этапе – 85 %.
Теллур: полностью растворяется в процессе гидрохлорирования. Легко восстанавливается до металла с использованием SO_2	Элемент последним удаляется при огневом рафинировании. Содержание теллура в сплаве Доре не должно превышать 25 ppm
Медь: практически полностью удаляется перед удалением теллура.	Необходимо окисление и ошлакование для удаления меди из сплава Доре.
Серебро: извлечение на первом этапе – 95-98 %. Продолжительность нахождения вещества в процессе – 24 ч.	Извлечение на первом этапе 73-80 %. Большое количество металла в процессе.
Золото: извлечение на первом этапе – 99%. Незначительное количество вещества в процессе. Извлечение не зависит от извлечения серебра.	Извлечение на первом этапе – 90-92 %. Длительное время нахождения металла в процессе. Сначала извлекается серебро.

Автоклавная обработка шламов в щелочных растворах



- $\text{Ag}_2\text{Se} + 2\text{NaOH} + 3/2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Se} + 1,5\text{O}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Te} + 1,5\text{O}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{TeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Электрохимические способы извлечения халькогенов из шлама



Процесс ведут при начальном содержании теллура в растворе 100-140 г/дм³, содержание NaOH - 130-160 г/дм³, катодной плотности тока – 400-550 А/м² и при температуре электролита не более 45 °С. Electrodes изготовлены из стали 12Х18Н10Т. В зависимости от содержания селена в растворе процесс электролиза ведут до остаточного содержания теллура – от 5 до 30 г/дм³.



Применение
комбинированн
ых методов
обогащения
шламов с
использованием
флотации было
впервые
предложено
профессором
Масленицким И.
Н.

Флотационное разделение шламов

Селениды и теллуриды цветных и благородных металлов флотоактивны, поэтому в слабокислых растворах удается вывести их в пенный продукт, а оксидно-сульфатные соединения свинца, сурьмы, мышьяка, висмута остаются в камерном продукте. Таким образом, флотацией шлам можно разделить на два продукта, отличающихся фазовым составом.

Высокая эффективность флотационного обогащения шлама достигается:

- размолем шлама в башенной мельнице перед операцией [48];
- предварительным кислотно-хлоратным выщелачиванием шлама (с переводом в раствор меди, селена, очевидным разрушением при этом матричной составляющей) и металлизацией серебра во время флотации [18].



Флотационное разделение шламов

Преимущества флотации шламов:

- Эффективный процесс;
- Сокращается производственный цикл и объем незавершенного производства;
- Улучшаются условия для окружающей среды из-за вывода потенциальных летучих соединений до плавки на аноды сплава Доре.

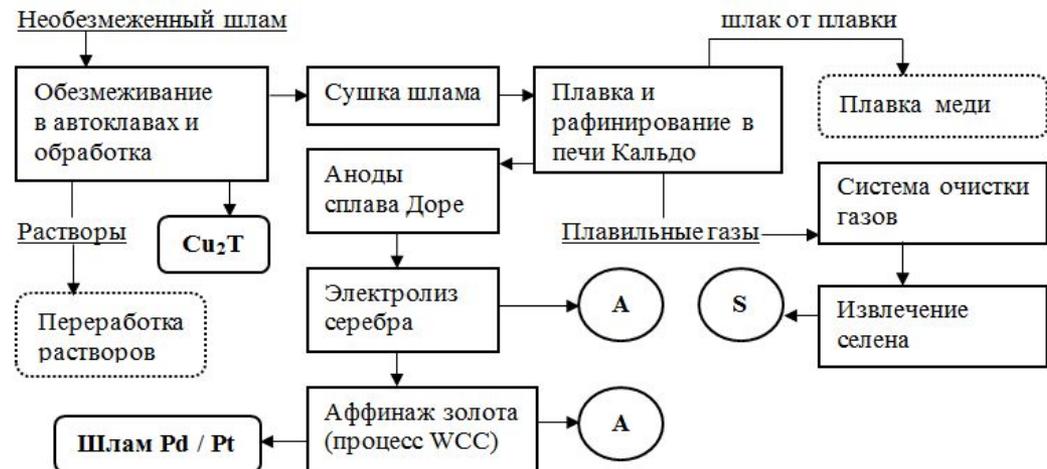
Недостатки:

- Низкая эффективность или невозможность прямой флотации для шламов требует применения вспомогательных операций: окисления одних компонентов шлама и восстановления других, дополнительного измельчения и т. п.;
- Окисление селена до Se (VI) требует применения соляной кислоты или других восстановителей;
- Растворы не подлежат регенерации;
- Необходимы дополнительные реагенты для флотации шламов.

Применение передовых способов и оборудования в технологических схемах переработки медьэлектролитных шламов

Практика работы предприятия *Ronnskar* компании «*Boliden*»

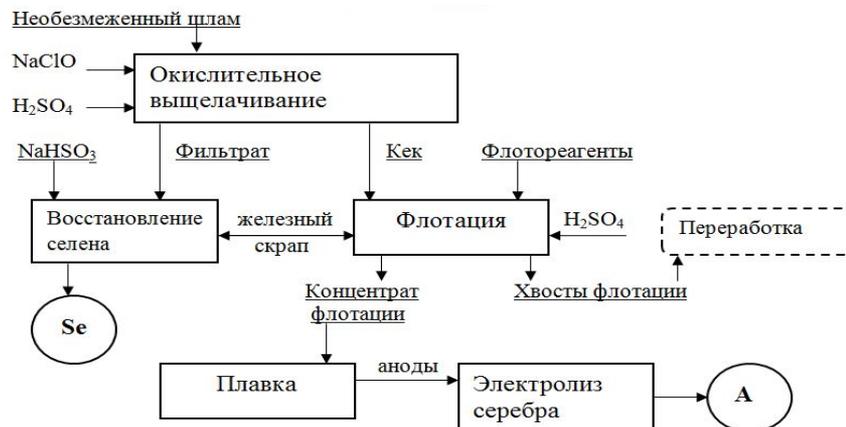
Аффинажный процесс фирмы “Boliden” используется для переработки медьэлектролитных шламов и включает в себя полный цикл от приема влажного необезмеженного шлама (покупного и собственного) до выдачи товарных металлов.



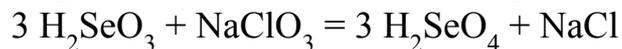
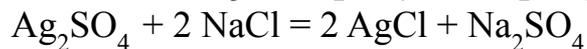
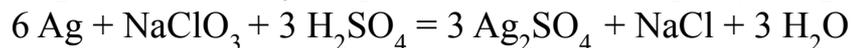
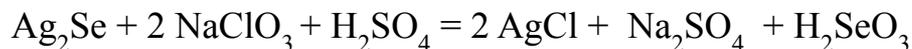
Заслуживает внимания достигнутый уровень извлечения металлов, %:
серебро: прямое - 90-95, общее (с оборотом продуктов) - 99,50;
золото: прямое - 98,5-99,0, общее (с оборотом продуктов) - 99,6- 99,8.

Применение передовых способов и оборудования в технологических схемах переработки медьэлектролитных шламов

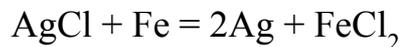
Переработка шламов на заводе «Юньнань смелтер»



Операция окислительного выщелачивания используется для перевода: меди и селена в раствор, а серебра – в хлоридную форму. Шлам обрабатывают раствором серной кислоты с добавлением хлората натрия при температуре более 80 °С. Химизм протекающих процессов:



Для обогащения продукта хлорид серебра восстанавливают железным скрапом по реакции:



Добавка в пульпу серной кислоты позволяет сократить потери золота и серебра с хвостами флотации. Непосредственно процесс флотации включает основную и контрольную операции, также 3-стадийную перечистку флотоконцентрата.