

Теория и практика купелирования на плавильном комбинате Pasminco в Порт-Пири

Д-р Дуглас Свинборн
Мельбурнский королевский технологический университет
П/я 2476V
Мельбурн, 3001, Австралия

Андреа Винтерс, Майкл Джунти
Плавильный комбинат Pasminco в Порт-Пири
П/я 219
Порт-Пири, 5540, Австралия

Аннотация

Комбинат в Порт-Пири является одним из ведущих мировых производителей серебра и золота как побочных продуктов плавки свинца из свинцовых концентратов с месторождения Брокен-Хилл, начиная с 1889 г. Используемая технология изменялась с течением лет, чтобы поддерживать конкурентоспособность и соответствовать все более жестким экологическим требованиям и требованиям, предъявляемым к охране труда и здоровья персонала. Современная технология использует дистилляцию в вакуумной индукционной печи для удаления цинка из корки Паркса, с последующей обработкой в купеле с донной продувкой кислородом (КДПК) для окисления свинца с целью производства серебряного сплава Доре, пригодного для электролитического рафинирования. КДПК продемонстрировал великолепное использование кислорода и существенно более высокий уровень безопасности труда по сравнению с предыдущей технологией. В настоящей статье рассматривается теоретическое обоснование купелирования и разрабатывается вычислительная термодинамическая модель для прогнозирования влияния рабочих переменных по окончательному составу слитка Доре. Состав анодов из сплава Доре влияет на проведение последующего электролитического разделения серебра и золота, особенно стоимости очистки электролита, так что модель может использоваться в качестве вспомогательного средства оптимизации процесса производства серебра.

1 Введение

Производство серебра как побочного продукта плавки свинца с использованием руды из знаменитой шахты Брокен-Хилл началось в Порт-Пири, Южная Австралия, в 1889 г. В этом году Broken Hill Proprietary Company Limited построила аффинажный завод свинца в Порт-Пири для очищения свинца, получаемого на собственном плавильном комбинате в Брокен-Хилл и из доменных печей British Broken Hill Proprietary Company Limited в Порт-Пири. В 1915 г. плавильно-аффинажный комплекс был куплен Broken Hill Associated Smelters Proprietary Limited и работал в этом качестве до 1988 г., пока не образовалась компания Pasminco Metals [1].

Серебро очищалось от свинца с использованием процесса Паркса, позднее использовался непрерывный процесс, разработанный Вильямом в 1920-е годы [1]. Цинк перерабатывался в ретортах Фабера дю Фора из серебряистой корки,

затем свинец извлекался посредством традиционного отражательного купелирования. Первый этап включал поток воздуха, омывающего очень мелкую ванную расплавленного металла, при постоянно удаляемом из печи шлаке, чтобы свести к минимуму барьер между воздухом и металлом. Произведенный "черновой сплав Доре" передавался к другой купели для окисления с использованием нитрата натрия для получения сплава Доре, обычно содержащего 0,04 % по весу Pb и 0,2 % по весу Cu. Негативное влияние на процесс оказывал низкий уровень восстановления (80 - 83%), продолжительное время цикла (4 - 5 дней), что обуславливало вовлечение в процесс большого количества ресурсов, неэффективное использование рабочей силы и энергии, а также низкий уровень гигиены [2].

В 1989 г. отражательные печи были заменены системой Sirosmelt с верхней погружной фурмой для снижения потерь благородных металлов за счет достижения высоких скоростей окисления и снижения эксплуатационных расходов [3]. Было установлено, что использование кислорода превышает 95%, и время цикла было уменьшено до продолжительности чуть меньше 8 часов, но качество сплава Доре, который можно произвести экономичным способом, оставалось низким, 0,8 % по весу Pb и 0,4 % по весу Cu. Также было обнаружено, что непрактично разливать анодные пластины непосредственно из печи, так что сплав Доре из системы Sirosmelt проходил окончательное очищение нитратом натрия в отражательной печи [2].

В 1993 г. было принято решение модернизировать установки рафинирования свинца и серебра, что позволило бы увеличить производство и перейти на более гибкий режим подачи [4]. Снова было внедрено периодическое обессеребривание свинца, реторты были заменены двумя вакуумными индукционными ретортами, и реактор Sirosmelt был заменен купелью с донной продувкой кислородом (КДПК), разработанным компанией BRM [5]. Ввод в эксплуатацию начался в 1997 г. и был завершен в 1999 г., увеличив производительность по свинцу на 11% и, самое главное, вдвое увеличив мощность плавильного комбината по производству серебра, которая превысила 400 тонн в год [6].

Процесс в КДПК оказался в целом успешным, несмотря на то, что заклинивание фурмы может создать проблему, поскольку это увеличивает время цикла и износ огнеупоров. Уровни загрязненности сплава Доре могут быть уменьшены до 0,01 % по весу Pb и 0,1 % по весу Cu, но было установлено, что разливка анодных пластин невозможна, так как сплав Доре необходимо нагреть до 1100-1150°C, чтобы обеспечить достаточный перегрев. Уровни загрязненности, как было установлено, затем возрастут до 0,2 % по весу Pb и 0,6 % по весу Cu. Это ставит задачи по повышенной очистке на установке электролитического рафинирования [6].

Настоящее исследование было предпринято для того, чтобы обеспечить более глубокое понимание процесса купелирования в КДПК с целью выработки способов поддержания изначально достигнутых низких уровней загрязненности, обеспечивая в то же время удовлетворительную отливку анодных пластин.

2 Рафинирование серебра

Общее описание

Аффинажный завод благородных металлов (PMR) состоит из двух вакуумных индукционных муфельных печей компании Junker GmbH, использующих процесс по лицензии Union Miniere [7], КДПК и обычной установки для разделения, использующей ванны Бальбаха и Тума. Ликвация корки Паркса из резервуара обессеребривания происходит на установке рафинирования свинца в четырех чугунных котлах при температуре 650°C. Обогащенный сплав содержит приблизительно 25% Ag, 10% Pb и 65% Zn; он разливается в 350 кг литейные формы для доставки на аффинажный завод благородных металлов [6]. Этот сплав затем проходит переработку цинка в вакуумных индукционных ретортах с образованием слитка, который содержит приблизительно 65-70% Ag, 25% Pb, меньше 4% Zn и небольшое количество меди. Дистиллированный цинк разливается из конденсатора в 250 кг литейные формы и возвращается в процесс обессеребривания. Слиток загружается в КДПК, где цинк, свинец и медь окисляются за счет инъекции кислорода в погруженном состоянии при температуре 1000°C. Шлак, почти полностью состоящий из свинцового глета (PbO), возвращается в доменную печь свинца, и сплав Доре разливается на 10 кг анодные пластины для электролитического рафинирования. Электролитическое рафинирование происходит в 80 ваннах Бальбаха и Тума с производством 99,99 % по весу серебра на катоде, которое затем плавится и разливается на 30 кг слитки или гранулируется, в зависимости от требований заказчика. Пористая ткань в ваннах периодически извлекается для восстановления анодного шлама, который в дальнейшем выщелачивается для производства 98% по весу золота. Аффинажный завод благородных металлов работает под управлением всего лишь трех человек. Ванны Бальбаха и Тума в настоящее время представляют собой слабое место производства, и компания Pasmenco занята поисками альтернативной технологии.

Купелирование в КДПК

КДПК представляет собой 3-тонную не вращающуюся печь с огнеупорной футеровкой, воспламеняемую горелкой, работающей на смеси природного газа / воздуха. Ключевой особенностью печи является расходная фурма с азотным экраном, проходящая через донную часть печи, по которой кислород подается непосредственно в расплав. На поверхности шихты имеется незначительная турбулентность, что является преимуществом, как для срока службы огнеупоров, так и для низкой скорости выброса газов. При управлении КДПК требуется только один человек на протяжении 15-20-часового цикла для производства "чистого" серебряного сплава Доре (0,01% по весу Pb, 0,30 % по весу Cu), готового к разливке. Типовой цикл включает следующие этапы, время для которых указано приблизительно:

- расплавление: металлические болванки с составом в диапазоне 60-75 % по весу Ag, 25-40 % по весу Pb, 0,3-2,5 % по весу Zn и 1- 4 % по весу Cu загружаются в КДПК и расплавляются в течение 4 часов.

- Продувка и выпуск шлака: начинается продувка кислородом, и спустя 1,5 часа скачивается шлак, удаление 250-280 кг шлака занимает 0,5 часа. Это повторяется четыре раза, в целом занимая 8 часов. В этот момент сплав содержит приблизительно 0,1% по весу Pb.
- Окончательная продувка: продувка кислородом используется для уменьшения содержания свинца до целевого значения 0,01 % по весу. Периодически добавляется мраморная крошка, чтобы помочь счерпывать небольшие количества образующегося шлака.
- Разливка: расплав перегрет до температуры 1100-1150°C, чтобы избежать замерзания во время разливки. Разливка занимает от 2 ½ до 4 часов и требует 3 операторов для разливки 2200 кг серебра на 10 кг анодные пластины. Обратное восстановление включений увеличивается как функция от температуры разливки, и сплав Доре может достигать 0,2 % по весу Pb и 0,6 % по весу Cu.

Рисунок 1: КДПК [5], воспроизводимый с разрешения Института горного дела и металлургии.

3 Термодинамическое моделирование

Базовый анализ

Купелирование представляет собой высокотемпературный процесс окисления, в котором используется преимущество большой разницы в стабильности оксидов серебра и свинца, как показано в следующих уравнениях для температуры 1000°C:



Данные термодинамического потенциала были взяты из базы данных Outokumpu Oy HSC Chemistry для пакета программного обеспечения Windows версии 4.0 [8]. Контактное окисление серебряно-свинцового сплава с кислородом приводит к избирательному окислению свинца, в конечном счете, к производству серебра, содержащего очень небольшое количество свинца. Образующийся шлак в основном представляет собой чистый PbO.

Выражение данных термодинамического потенциала в модифицированном виде диаграммы Эллингема приводит к гораздо более информативному анализу купелирования. Отдельные линии показаны для реакций как частные значения активности различных компонентов, выбранных по отношению к промышленной практике. В случае реакции окисления свинца термодинамический потенциал изменяется как функция активности веществ:

$$\Delta G_{\text{Pb}} = \Delta G^\circ_{\text{Pb}} + 2RT \ln(a_{\text{PbO}}) - 2RT \ln(a_{\text{Pb}}) - RT \ln(p_{\text{O}_2}) \quad [3]$$

Активность PbO может быть принята за единицу, и если используется чистый кислород в качестве окисляющего газа, то его парциальное давление также является единицей, и тогда;

$$\Delta G_{Pb} = \Delta G^{\circ}_{Pb} - 2RT \ln(a_{Pb}) \quad [4]$$

Линии могут быть нанесены на диаграмму Эллингема для различных значений активности свинца в серебре, как это показано сплошными линиями на рисунке 1. Они не являются параллельными, но отклоняются от значения стандартного изменения термодинамического потенциала для реакции при температуре 0°K.

Точно так же, выражение для реакции окисления серебра, где активность серебра и парциальное давление кислорода оба равны единице, и переменная активность AgO_{0,5} составляет:

$$\Delta G_{Ag} = \Delta G^{\circ}_{Ag} + 2RT \ln(a_{AgO_{0,5}}) \quad [5]$$

Может быть нанесена другая группа линий на той же диаграмме Эллингема для различных значений активности оксида серебра в шлаке PbO, как показано пунктирными линиями на рисунке 2.

Рисунок 2: Модифицированная диаграмма Эллингема для купелирования с использованием чистого кислорода.

Положение равновесия для любой реакции проходит вдоль нулевого значения изменения термодинамического потенциала. Из диаграммы можно сделать некоторые полезные выводы:

- Активность свинца в расплавленном серебре колеблется от приблизительно 0,0001 при температуре 1000°C до чуть больше 0,001 при температуре 1200°C. Содержание свинца в серебре, таким образом, сильно зависит от температуры.
- Активность AgO_{0,5} в расплавленном шлаке PbO очень близка к 0,1 и довольно нечувствительна к температуре.

Предположив, что AgO_{0,5} идеально ведет себя в PbO, получаем 5,1 % по весу Ag. Важно понимать, что серебро окисляется вместе со свинцом, так что будут значительные потери серебра в ходе купелирования, если весь образовавшийся шлак остается в печи до достижения равновесия.

Фактическое парциальное давление кислорода во вдуваемом в КДПК газе составляет лишь 0,83 атм. в связи с наличием небольшого количества азота, используемого для защиты фурмы. Равновесное содержание свинца в серебре под этим парциальным давлением кислорода, рассчитанное с использованием обсуждаемых далее данных коэффициента активности, приводится на рисунке 3.

Рисунок 3: Равновесное содержание свинца в серебре как функция температуры при парциальном давлении кислорода 0,83 атм. и при активности PbO, равной единице.

Сообщалось, что содержание серебра в шлаке PbO сильно зависит от температуры во время купелирования по процессу Sirosmelt, и что содержание серебра обычно равно 0,6 % по весу [2]. Ожидается более низкое содержание серебра, чем предполагалось, поскольку процесс Sirosmelt никогда не достигает равновесия, о чем свидетельствуют отмеченные высокие уровни свинца и меди в серебре. Тем не менее, сильную зависимость от температуры можно объяснить только соответствующей сильной зависимостью от коэффициента активности $AgO_{0,5}$ в расплавленном PbO, но трудно поверить в такую возможность. Возможным объяснением является то, что серебро в шлаке по процессу Sirosmelt в основном является вовлеченным металлом, и наблюдаемая зависимость от температуры является следствием изменений в вязкости шлака, и, следовательно, скорости оседания капель металла.

В сплаве также присутствует небольшое количество цинка и меди, загружаемом в купель. Стандартными изменениями термодинамического потенциала, также взятыми из базы данных Outokumpu Oy HSC Chemistry для пакета программного обеспечения Windows версии 4.0 [7], для этих реакций при температуре 1000°C являются:



Можно было бы ожидать, что цинк будет очень рано окисляться до твердого шлака ZnO в процессе купелирования, а медь будет окисляться намного менее эффективно, чем свинец. Высокие уровни цинка в сырье для купелирования, из-за несоответствующего удаления на предыдущем этапе извлечения цинка, создают несколько проблем для процесса. Оксид цинка в шлаке PbO увеличивает его вязкость и увеличивает потери серебра от уноса, тогда как реакция окисления цинка с большим выделением тепла ведет к увеличенному износу огнеупоров и избыточному расходу фурм [6].

Компьютерное моделирование

Для моделирования использовался вычислительный пакет для термодинамики "HSC Chemistry for Windows" версии 4.0. Эта программа принимает в качестве вводимых данных участвующие вещества и этапы, на которых они возникают, их начальные количества и их коэффициенты активности. Любое вещество может быть назначено для нескольких этапов. Для веществ использовалась одноатомная математическая трактовка на катионной основе, так что могут применяться значения коэффициентов активности, не зависящие от состава. Программа часто сталкивается с трудностями сходимости, если для состава используются выражения, относящиеся к коэффициенту активности. База данных в пакете требует модификации для получения возможности использования одноатомной математической трактовки на катионной основе. Значения коэффициентов H° , S° и C_p для обычно представленных веществ были уменьшены вдвое для преобразования данных, например, из Ag_2O в $AgO_{0,5}$ и т.д., и эти данные затем были сохранены в "собственной базе данных".

Начальное количество сплава, загруженного в КДПК, обычно равно 3000 кг и имеет типовой состав 26 % по весу Pb, 2 % по весу Zn, 2 % по весу Cu, баланс Ag. Скорость потоков кислорода и азота через фурму составляет, соответственно, 21,3 и 2,4 нм³/ч, и для целей моделирования они были преобразованы в количество этих газов, введенных за 5-минутный период. Количество кислорода и азота было ступенчато увеличено на эти величины.

Коэффициенты активности, использованные для веществ, содержащихся в сплаве, основывались на данных, полученных из компиляции Хилтгрена [9]. Данные моделировались в соответствии с квадратичной математической трактовкой, введенной Даркеном [10], в двухкомпонентном сплаве 1-2, в котором 1 является растворителем:

$$\log(\gamma_2) = \alpha_{12} (-2N_2 + N_2^2) + \log(\gamma_2^0) \quad [8]$$

где γ_2 - коэффициент активности 2, γ_2^0 – ограничивающий коэффициент активности 2, α_{12} - константа и N_2 – молярная фракция 2. Выражение для свинца в серебре при 727°C, температуре, для которой имеются данные, было выведено следующим образом:

$$\log(\gamma_{Pb}) = 0.107 (-2N_{Pb} + N_{Pb}^2) + 0.303 \quad [9]$$

Из этого выражения следует, что коэффициент активности свинца в серебре колебался только от 1,8 до 2,0 по всему диапазону ожидаемых составов. Так как внимание было сосредоточено на окончательном содержании свинца, значение коэффициента активности свинца в серебре при температуре 727°C было принято равным 2,0. Оно было скорректировано для температур, представляющих интерес в настоящей работе, с помощью следующего соотношения, которое предполагает, что система серебро-свинец является идеальным раствором:

$$(\log \gamma^0)_{T_2} = (\log \gamma^0)_{T_1} (T_1/T_2) \quad [10]$$

где γ^0 - ограничивающий коэффициент активности "i", и T выражается в градусах Кельвина. Из этого соотношения значения ограничивающих коэффициентов активности свинца в серебре при температуре 1000°C (1273K) и 1100°C (1373K) оба равны 1,7 для точности, подтвержденной данными. Точно также было определено, что коэффициент активности меди в серебре при температуре 990°C должен быть получен из выражения:

$$\log(\gamma_{Cu}) = 0.812 (-2N_{Cu} + N_{Cu}^2) + 0.521 \quad [11]$$

и было определено, что значение 3,3 должно применяться к очень разбавленным растворам меди в серебре при температуре 990°C. Соответствующее значение при температуре 1100°C, равное 3,0, было получено с помощью выражения 10. Трехкомпонентная математическая трактовка Даркена для системы Ag-Cu-Pb использовалась с целью демонстрации, что растворенные в серебре свинец и медь взаимодействовали друг с другом так незначительно, что коэффициенты активности для каждого можно принять в качестве постоянных величин. Наконец, коэффициент активности цинка в серебре был принят за 1, просто потому, что цинк раньше окисляется в очень малой степени в КДПК от серебра, и фактическое значение коэффициента активности для цинка в серебре не имеет значения для рассмотрения окончательного состава сплава.

Что касается шлака, не было найдено никакой информации в литературе по коэффициентам активности $AgO_{0,5}$, $CuO_{0,5}$ и ZnO в расплавленном PbO , так что шлак был принят за идеальный раствор. Коэффициенты активности всех газообразных веществ были приняты за единицу.

4 Результаты и обсуждение

Купелирование при температуре 1000°C.

Состав сплава как функция количества введенного кислорода приводится на рисунке 4. Видно, что первым элементом для окисления, как и ожидалось, является цинк, и его содержание снижается до незначительных уровней после добавления всего лишь приблизительно 15 кг кислорода. За этот период содержание свинца в сплаве слегка увеличивается в результате удаления цинка, но после практически линейно уменьшается, тогда как содержание меди уменьшается постепенно. Состав сплава изменяется очень медленно после добавления 110 кг кислорода, когда достигнуто целевое содержание свинца 0,01 % по весу с соответствующим содержанием меди приблизительно 0,07 % по весу. Это близко к заявленному на практике значению 0,1 % по весу Cu [6]. В этот момент прямое восстановление серебра может быть продемонстрировано на уровне 96,95 %. Небольшое изменение появляется при дальнейшей добавке кислорода, поскольку состояние системы находится очень близко к равновесию с введенным газом.

Рисунок 4: Состав сплава во время прогрессивного окисления в КДПК при температуре 1000°C, за исключением тех случаев, где указано иное.

Было отмечено, что на раннем этапе процесса Siros melt сплав окислялся до 0,8 % по весу Pb и 0,4 % по весу Cu, содержание меди было меньше, чем содержание свинца [2]. Модель подтвердила, что на этих низких уровнях удаления свинца медь окисляется в большей степени, чем свинец, и что указанные уровни соответствуют результатам моделирования.

На рисунке 5 показано изменение состава шлака. Изначально образуется только ZnO, и он проявляется в виде твердого шлака на поверхности сплава, как уже отмечалось [2]. По мере возрастания добавок кислорода формируется PbO и офлюсовывает ZnO, несмотря на то, что растворимость ZnO в PbO при температуре 1000°C составляет приблизительно 8,5 % по весу [11]. Если начальный сплав содержит намного больше 2% по весу Zn, полное офлюсовывание ZnO не происходит, и поэтому возникают проблемы для процесса. Содержание меди в шлаке неуклонно растет после добавления приблизительно 20 кг кислорода. Содержание серебра в шлаке является наиболее важным эксплуатационным вопросом; оно выглядит остающимся на очень низком уровне вплоть до добавления приблизительно 80 кг кислорода, но после этого резко возрастает. При дальнейшем добавлении кислорода свыше 100 кг содержание серебра продолжает расти, но гораздо более медленно, поскольку достигается состояние равновесия. Когда расплав достигает целевого содержания свинца 0,1 % по весу, содержание $AgO_{0,5}$ в шлаке равно приблизительно 6 % по весу Ag. На практике содержание серебра в шлаке может быть гораздо выше из-за уноса капель серебра.

Рисунок 5: Состав шлака во время прогрессивного окисления в КДПК при температуре 1000 °C.

Состав газа приводится на рисунке 6. Парциальное давление кислорода в реагирующих пузырьках, поднимающихся через сплав, варьирует в очень широком диапазоне по мере продолжения продувки. Оно остается ниже 10^{-2} атм. до добавления 2,6 кмоль (83 кг) кислорода, что до того момента составляет почти 100% использование кислорода. Тем не менее, как только содержание свинца в серебре достигает целевого уровня, парциальное давление кислорода

возрастает, достигая начального содержания кислорода в закачиваемом газе, т.е. использование кислорода быстро уменьшается до нуля. Как указывалось ранее, на практике в Порт-Пири применяется скачивание шлака каждые 1 – 1,5 часа с удаляемым количеством шлака 250-280 кг. Модель прогнозирует, что спустя 1 час продувки масса шлака составит 285 кг, и спустя 1,5 часа вес шлака составит 495 кг. Это говорит о том, что на практике, даже за первый час продувки, использование кислорода в процессе меньше 100 %.

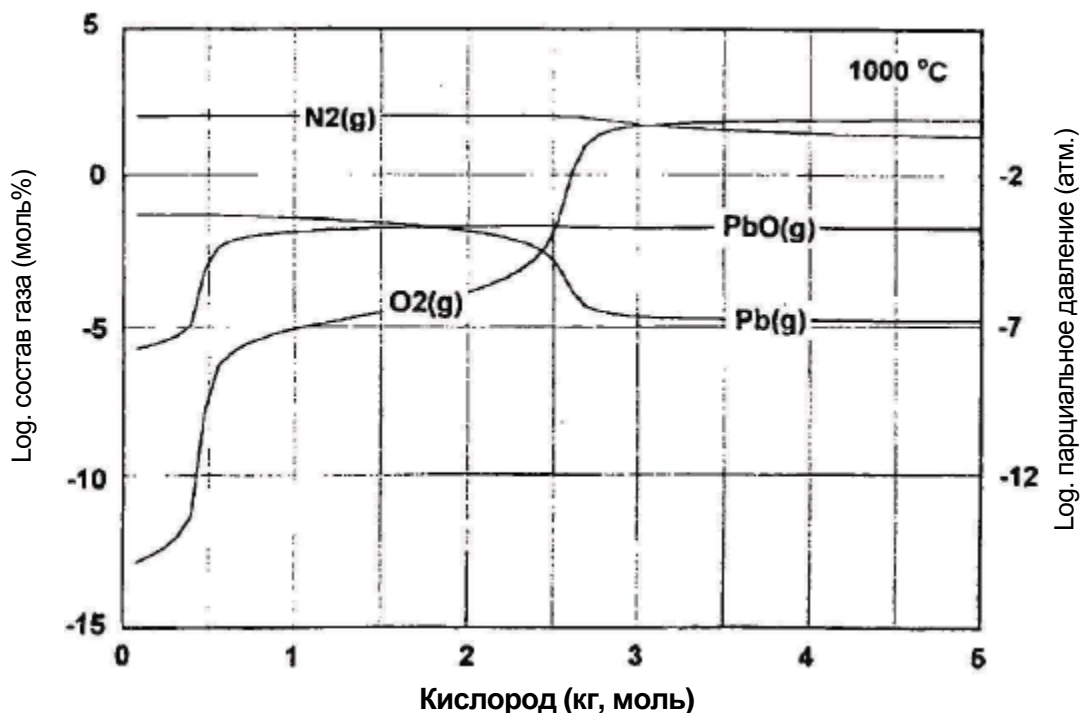


Рисунок 6: Состав газа во время прогрессивного окисления в КДПК при температуре 1000°C.

Парциальное давление паров свинца в отходящих газах является важным вопросом производственной гигиены. На рисунке 6 показано, что содержание свинца в газе изначально рассчитывалось по элементарному свинцу, но после добавления приблизительно 2,0 кмоль (80 кг) кислорода преобладающим становится вклад PbO. Это более ясно видно из рисунка 7, на котором также показано общее давление паров свинца. В то время, как общее давление паров всегда невелико, ниже приблизительно 5×10^{-4} атм., его пик приходится на первую половину цикла продувки, так что этот период представляет наибольшую опасность для здоровья операторов.

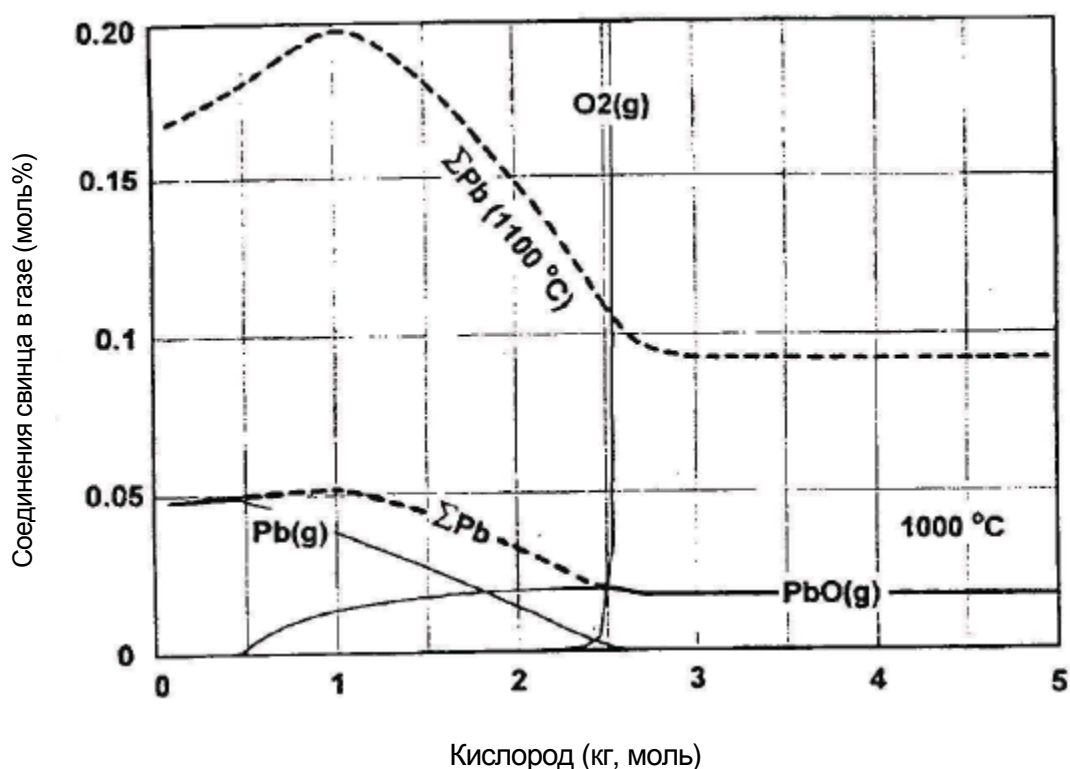


Рисунок 7: Соединения свинца в газе во время прогрессивного окисления в КДПК при температуре 1000°C и общее содержание свинца при температуре 1100°C.

Купелирование при температуре 1100 °C

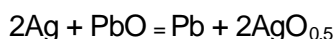
Влияние увеличения температуры на 100°C было смоделировано, чтобы определить, насколько эксплуатационные параметры купелирования чувствительны к температуре. После добавления 100 кг кислорода было отмечено, что;

- Содержание свинца в серебре увеличилось от 0,01 % по весу до 0,04 % по весу (рисунок 4), очень значительное увеличение, существенно превышающее целевое значение. Дальнейшая продувка до общего количества кислорода 150 кг приводит только к падению уровня свинца до 0,035 % по весу, незначительное улучшение для такого большого увеличения потребления кислорода.
- Содержание серебра в шлаке несколько снизилось, от 6,5 до 5,8 % по весу $AgO_{0.5}$, и это представляет лишь незначительное влияние на восстановление серебра от 96,95 % при температуре 1000°C до 97,38% при температуре 1100°C.
- Содержание меди в серебре увеличилось от 0,08 % по весу до 0,13 % по весу (рисунок 4), опять значительное увеличение. Продувка до 150 кг кислорода уменьшила это значение только до 0,12 % по весу.

- Максимальное общее парциальное давление свинца в отходящих газах увеличилось от 0,05 % по объему до 0,2 % по объему (рисунок 7). Существенно увеличилась производственная опасность для здоровья операторов.

Было отмечено [6], когда металл в КДПК нагрет до температуры 1100-1150°C для целей обеспечения достаточного перегрева при отливке анодов, уровни свинца и меди возрастают, соответственно, до 0,2 % по весу и 0,6 % по весу.

Даже если шлак удален перед нагревом, по-прежнему остается значительное количество PbO, абсорбированного огнеупорами печи, так что возможно обратное восстановление свинца с помощью следующей реакции;



Эти уровни загрязненности выше, чем предсказывается данной моделью, и предполагается, что обратное восстановление свинца может оказаться не простым термодинамическим процессом.

Кинетика обратного восстановления свинца изучалась путем нагрева в муфельной печи 10 г чистого серебра в одном магнезиальном тигле и 7 г PbO в другом тигле при температуре 1200°C в контакте с воздухом. Серебро затем выливалось в тигель, содержащий PbO. Через различные интервалы времени тигель извлекали, и PbO закачивали с помощью холодного стального стержня. Часть серебряной выплавки анализировалась на наличие свинца, удостоверяясь в первую очередь с помощью оптического микроскопа, что в образце не было уноса PbO. Результаты приводятся на рисунке 8. Видно, что содержание свинца в серебре резко возрастало в течение 5 минут контакта, прежде чем медленно упасть до равновесного значения, соответствующего этим условиям. Пока для этих наблюдений не предложено объяснений, однако они подтверждают необычайно высокое содержание свинца, обнаруженное на практике, когда серебро в КДПК нагревается перед разливкой.

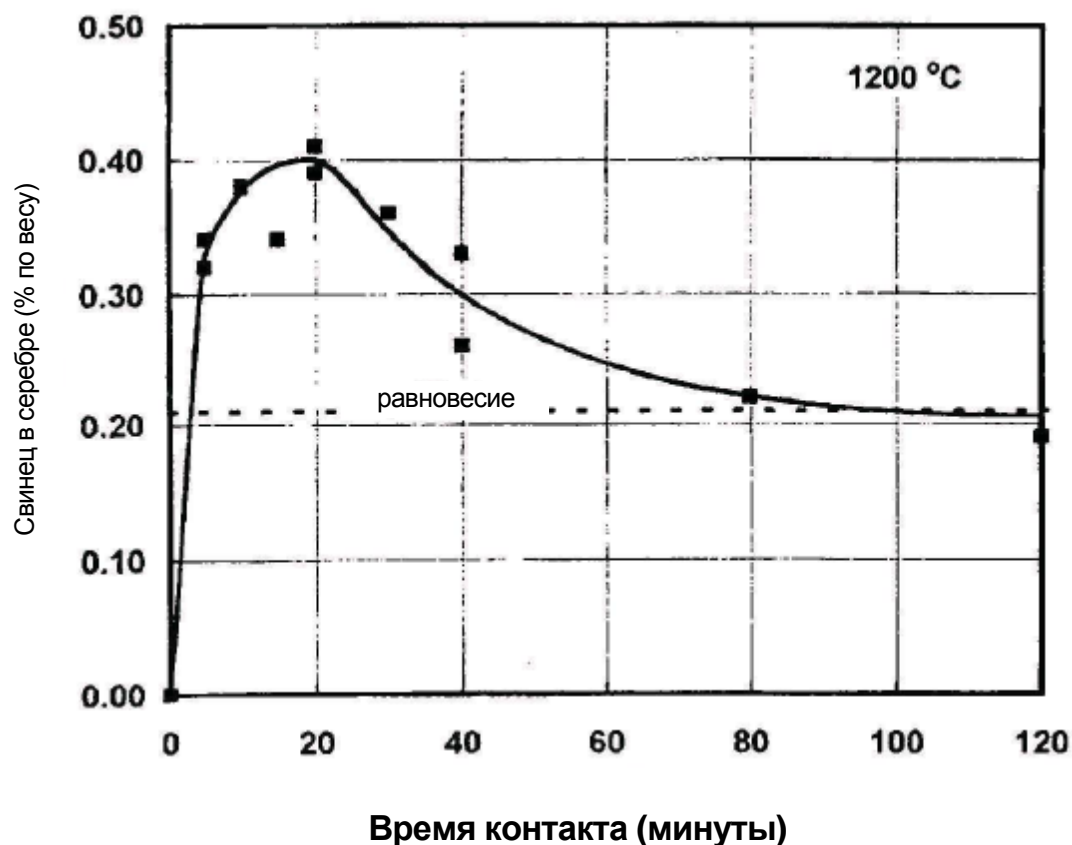


Рисунок 8: Содержание свинца в серебре в контакте с расплавленным PbO и воздухом при температуре 1200°C при увеличении времени контакта

Можно сделать вывод, что повышение температуры купелирования оказывает заметное неблагоприятное влияние на качество серебра и создает необходимость более частой очистки электролита в процессе электролитического разделения. Это очень негативно влияет на экономику восстановления серебра. В настоящее время рассматриваются меры, позволяющие нагревать серебро, при этом ограничивая возможность обратного восстановления свинца. Одним из возможных вариантов является гранулирование серебра прежде, чем отливать анодные пластины, поскольку это будет гораздо более быстрым процессом и потребует меньшего перегрева. Также ведется поиск огнеупоров, которые поглощают меньше PbO.

Многократное удаление шлака

На практике шлак не остается на металле до завершения цикла продувки, его удаляют приблизительно 4 раза с равномерными интервалами. Причина этого видна из рисунка 5 – только на последних этапах продувки содержание серебра в шлаке становится высоким, что ведет к уменьшению восстановления серебра в слиток. За счет удаления шлака до этого увеличения объем шлака на финальных стадиях продувки существенно уменьшается, так что соответственно уменьшается степень потерь серебра.

Многочисленное удаление шлака было смоделировано по упрощенному двухступенчатому циклу удаления. В качестве вводимого значения в новый файл HSC был выбран состав сплава после добавления 70 кг кислорода; в файле были заданы нулевые массовые значения компонентов шлака. Затем было постепенно добавлено еще 30 кг кислорода, чтобы довести общее количество добавленного кислорода до 100 кг, как и раньше. Были отмечены следующие изменения в параметрах производительности при замене однократного окончательного удаления шлака на двукратное удаление шлака;

- Восстановление серебра выросло с 96,95 % до 99,36 %. В однократном цикле это соответствует падению массовых потерь серебра со шлаком с 64 кг до всего лишь 13,5 кг. Это является значительным увеличением прямого восстановления и последующим уменьшением технологических потерь серебра.
- Окончательное содержание свинца в серебре упало с 0,01 % по весу до 0,006 % по весу. Это результат уменьшившейся активности PbO в шлаке, в силу того, что $\text{CuO}_{0,5}$ и $\text{AgO}_{0,5}$, которые в основном формируются на последнем этапе продувки, уменьшают содержание PbO в шлаке.
- Содержание меди в серебре удвоилось с 0,08 % по весу до 0,175 % по весу в результате более высокой активности $\text{CuO}_{0,5}$ в шлаке, в силу того, что значительно уменьшился объем разбавляющего PbO.

Подводя итог вышесказанному, прямое восстановление серебра значительно улучшилось при двухэтапном удалении шлака, и увеличилось удаление свинца, но удаление меди было недостаточным. Более высокое содержание меди в серебряных анодах стало ценой, которую приходится платить за улучшение прямого восстановления серебра.

Соображения, касающиеся кинетики

Кинетика купелирования в КДПК в данной работе не рассматривалась, но соображения, касающиеся механизма купелирования, привели к некоторым интересным выводам. Схематическое изображение пузырька в сплаве серебра приводится на рисунке 8. Наличие расплавленной пленки PbO в пузырьке оказывает существенное влияние на кинетику окисления.

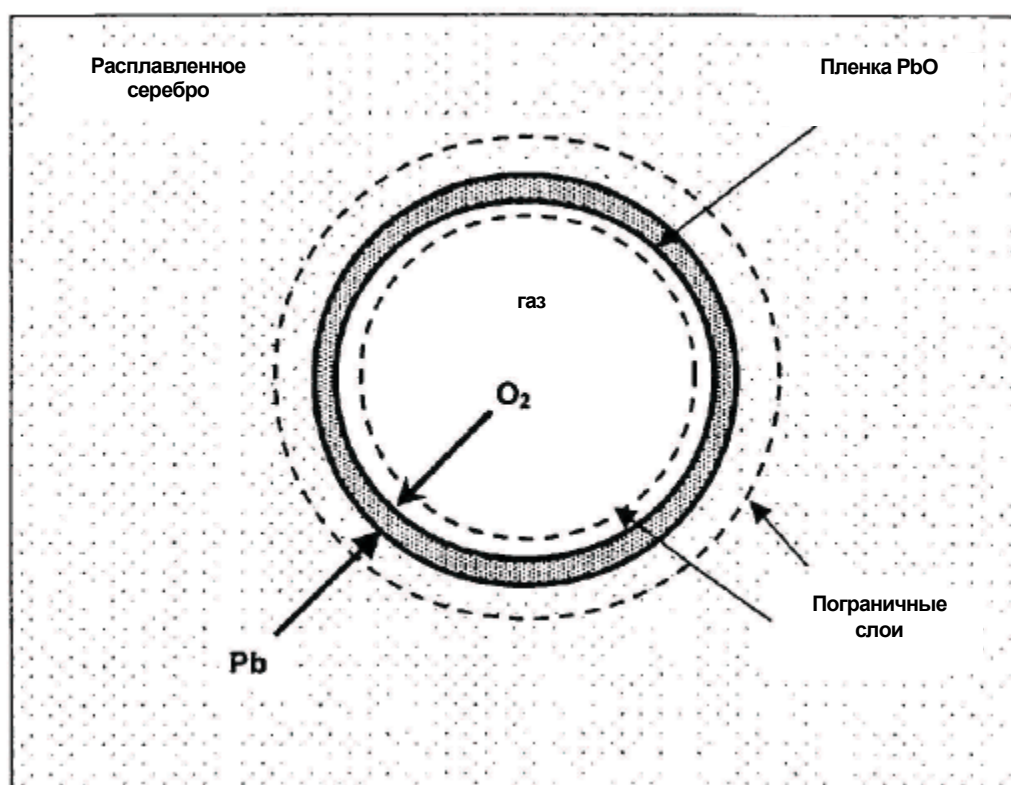


Рисунок 9: Схематическое изображение пузырька газообразного кислорода в расплаве в КДПК.

Для всего периода продувки пузырьки изначально содержат почти чистый кислород, так что контроль скорости реакции массового переноса газовой фазы (кислорода) очень маловероятен. В то время, как содержание свинца в сплаве относительно высоко для большей части периода продувки, контроль массового переноса жидкой фазы (свинца) также маловероятен, так что скорость реакции должна контролироваться либо по скорости химической реакции на поверхности сплава, либо по диффузии реагентов через пленку PbO . Учитывая относительно высокую температуру процесса, можно предположить, что диффузия кислорода через пленку PbO определяет скорость. Скорость диффузии может быть достаточно низкой, так что даже в начале продувки весь кислород в пузырьках не расходуется, прежде чем пузырек разбивается о поверхность ванны расплава в КДПК. К концу продувки, когда содержание свинца в серебре составляет приблизительно 0,01 % по весу, скорость массового переноса жидкой фазы свинца на поверхность пузырька также становится очень низкой, и общая скорость окисления будет очень быстро уменьшаться.

Не удивительно, что термодинамическая модель предсказывает достижение целевого содержания свинца в серебре приблизительно через 3,5 часа продувки, тогда как на практике это время занимает

приблизительно 10 часов. Маловероятно, что изменения в практике КДПК значительно повлияют на скорость окисления, и на самом деле мало для этого существует мало поводов, так что время цикла КДПК не является слабым местом процесса в рафинировании серебра.

5 Выводы

За 112 лет производства серебра в Порт-Пири используемая технология получала развитие вместе с изменением потребностей для обеспечения более высоких темпов производства и значительно большей экологической чистоты. В настоящее время КДПК используется для купелирования и подтвердил свою успешность, несмотря на то, что остается проблема, связанная с необходимостью перегрева металла перед разливкой анодов. Было обнаружено, что содержание свинца в серебре выше желательных предельных значений. Термодинамическое моделирование и кинетические эксперименты обеспечивают более глубокое понимание процесса купелирования и подтверждают роль повышения температуры в ухудшении качества выпускаемого металла. Изучаются способы ограничения величины обратного восстановления свинца при одновременном обеспечении нагрева металла для повышения литейных качеств при разливке анодов.

6 Выражение признательности

Авторы выражают свою благодарность руководителю подразделения химико-металлургических технологий, Мельбурнский королевский технологический университет, и компании Pasminco Port Pirie Smelter Pty Ltd за разрешение опубликовать настоящую статью.

Один из авторов (Винтерс) также признателен компании Pasminco Port Pirie Smelter Pty Ltd за финансовую поддержку ее работы на получение степени магистра технических наук, частью которой является работа, описанная в настоящей статье.

Справочная литература

- [1] ГРИН Ф. А. (1977): "Плавильные комбинаты Порт-Пири", Broken Hill Associated Smelters.
- [2] МИЛЛЗ А., БУРГЕС Г.С., ТОМПСОН Д. (1992): "Разработка интенсивного купелирования серебряного сплава Доре в компании Pasminco Metals - BHAS". – *Металлургия извлечения золота и цветных металлов*, Калгурли, Австралийско-азиатский институт горного дела и металлургии, Мельбурн, 465-469.
- [3] БУЛТИТЮД-ПОЛ Дж.М., ФЛОЙД Дж.М., ШВАЙН Г.П. (1989): "Разработка процесса инъекции в погруженном состоянии для производства серебряного сплава Доре в компании BHAS" – *Материалы симпозиума по выплавке цветных металлов*, Австралийско-азиатский институт горного дела и металлургии, Мельбурн, 255-261.
- [4] КРЕЦМЕР Б., БУРГЕС Г., САНДЕРСОН И. (1998): "Последние изменения на свинцовоплавильном производстве компании Pasminco в Порт-Пири" – *Переработка цинка и свинца*, Дутризак Дж.Е., Гонсалес Дж.А., Болтон Г.Л., Хенкок П. и другие, Канадский Институт горного дела, металлургии и нефти, Монреаль, 455-469.