

А.В. СУЛЕЙМАНЯН

## ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ОГНЕВОГО РАФИНИРОВАНИЯ ЧЕРНОВОЙ МЕДИ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

Изучен процесс огневого рафинирования черновой меди с высоким содержанием золота и серебра. Выявлены термодинамические и технологические данные процесса. Показано, что золото, серебро, висмут, селен и теллур остаются в меди, и их извлечение должно осуществляться при электролитическом рафинировании анодной меди. В процессе имеют место незначительные потери меди, золота и серебра.

**Ключевые слова:** сплав, медь, золото, серебро, плавление, рафинирование.

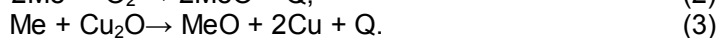
Как известно, очистку черновой меди от примесей можно осуществлять или двухстадийно - процессами огневого и электролитического рафинирования, или одностадийно - электролитически.

Очистка конвертерной (черновой) меди с незначительным содержанием драгоценных металлов и с невысокими требованиями к ее качеству завершается огневым рафинированием, и получается медь марок М2 и М3. При достаточно высокой концентрации драгоценных металлов для получения меди высокого качества необходимо после огневого рафинирования подвергнуть медь электролитическому рафинированию. В данном случае огневое рафинирование является подготовительным процессом, его можно исключить, и осуществить очистку прямым электрохимическим процессом [1-4].

От переработки сульфидного концентрата Дрмбона получается медь с высоким содержанием золота и серебра, что предопределяет применение электролитического рафинирования. В этой связи для сопоставления и выявления эффективной технологии очистки изучены два направления двухстадийной и одностадийной очистки черновой меди одинакового состава.

Химический состав изученной черновой меди (%): 98 Cu; 0,04 Au; 0,02 Ag; 0,005 Se; 0,001 Te; 0,002 Bi; 0,2 Pb; 0,1 Sb; 0,1 As; 0,02 Zn; 0,5 Fe; 0,7 S; 0,2 O<sub>2</sub>; 0,02 Si; 0,01 Al.

Удаление примесей осуществляется жидкофазным окислительно-восстановительным процессом при температуре 1100...1200°C. Все примеси, кроме кислорода, удаляются окислением. После завершения окислительного процесса удаляется кислород восстановлением. Последовательность окисления примесей определяется сродством данного элемента к кислороду. Механизм окислительного процесса объясняется следующими основными реакциями:



Высокая концентрация меди способствует течению первой реакции, а параллельно с ней протекает вторая реакция. Выделившийся по первой реакции

Cu<sub>2</sub>O растворяется в жидкой меди до насыщения (10% Cu<sub>2</sub>O) и является конденсированным окислителем, окисляющим примеси по вторичной реакции (3).

Последовательность окисления и удаления примесей устанавливали расчетами изобарных потенциалов всех возможных реакций процесса (см. табл.). При этом использовали энтропийный метод расчета [5].

Убыль изобарного потенциала от реакции (4) к реакции (19) (табл., рис.1) показывает очередность снижения сродства элементов к кислороду, а следовательно, последовательность их окисления и удаления из меди. Сера окисляется и удаляется одновременно по трем реакциям (8), (10) и (12). Стадия окисления и удаления примесей завершается реакцией (13), и во избежание дальнейшего окисления меди по реакции (14) прекращается подача кислорода в расплав. В этих условиях хотя медь насыщена кислородом до 12%, металлы, стоящие после меди: серебро, висмут, золото, селен и теллур, не окисляются и не удаляются, а остаются в меди.

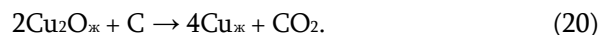
Таблица

Уравнения изобарных потенциалов изученных реакций огневого рафинирования черновой меди

№ реак.	Реакция	$\Delta Z$ , кал	Значение $\Delta Z$ при 1200°C, ккал (КДж)
4	$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$	-400000 + 75T	-290 (-1215,1)
5	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	-210000 + 43T	-152 (-636,88)
6	$4As + 3O_2 \rightarrow 2As_2O_3$	-156000 + 52T	-80 (-335,2)
7	$4Sb + 3O_2 \rightarrow 2Sb_2O_3$	-167000 + 64T	-70 (-293,3)
8	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	-71000 + 3T	-65 (-272,35)
9	$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$	-83000 + 23T	-60 (-251,4)
10	$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$	-51400 + 2T	-60 (-251,4)
11	$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$	-64000 + 18T	-40 (-167,6)
12	$Cu_2S + 2Cu_2O \rightarrow 6Cu + SO_2$	28600 - 35T	-20 (-83,8)
13	$2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO$	-52000 + 23T	-20 (-83,8)
14	$4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O$	-40000 + 18T	-17 (-71,23)
15	$4Ag + O_2 \rightarrow 2Ag_2O$	-7000 + 16T	20 (83,8)
16	$4Bi + 3O_2 \rightarrow 2Bi_2O_3$	-42000 + 64T	50 (209,5)
17	$4Au + 3O_2 \rightarrow 2Au_2O_3$	-19000 + 66T	75 (314,25)
18	$Se + O_2 \rightarrow SeO_2$	-56000 + 92T	80 (335,2)
19	$Te + O_2 \rightarrow TeO_2$	-77700 + 114T	90 (377,1)

Данные термодинамических расчетов последовательного окисления и удаления примесей совпадают с практическими данными огневого рафинирования меди [1, 3], что указывает на точность расчетов.

Удаление кислорода происходит восстановлением растворенной жидкой закиси меди по реакции



Уравнение изобарного потенциала этой реакции:  $\Delta Z_{20} = 14000 - 37T$ .

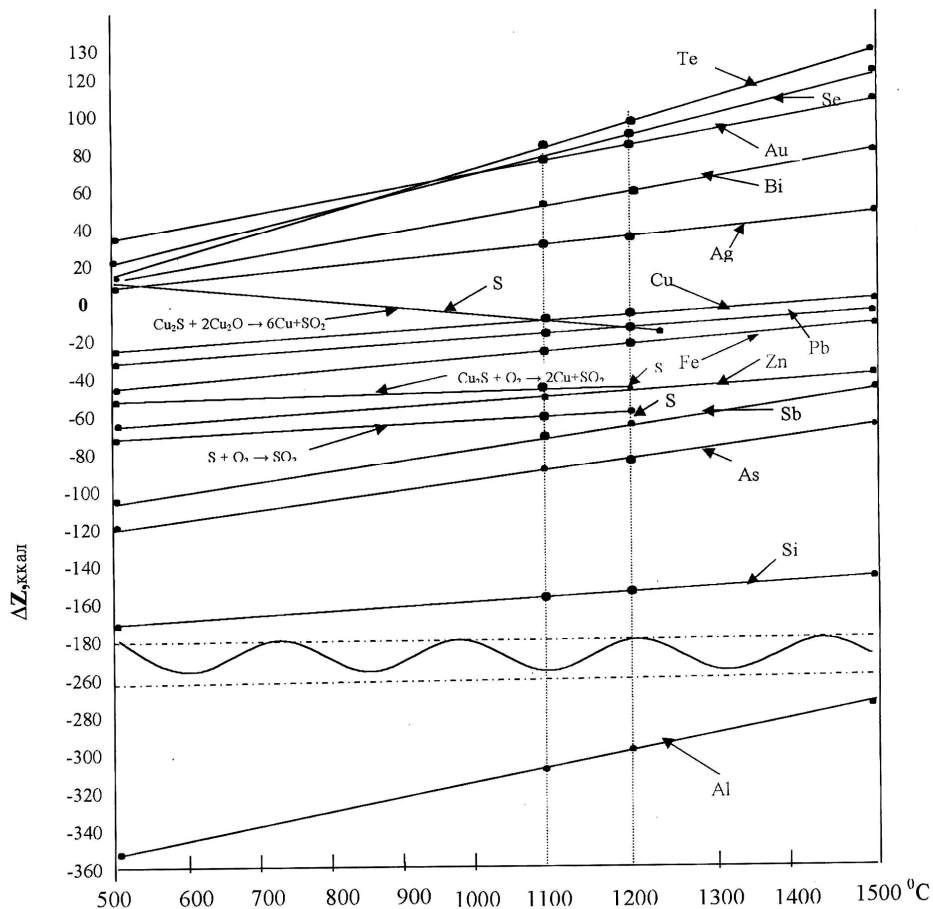


Рис. 1. Температурная зависимость изобарных потенциалов реакций огневого рафинирования черновой меди

При температуре 1200 °C  $\Delta Z_{20} = -40200$  ккал, и реакция смещена в сторону образования меди. Реакция (20) является взаимодействием первого порядка [6] и описывается уравнениями

$$K = \frac{2.3}{\tau} (\lg a - \lg x), \quad \lg x = \lg a - \frac{\tau \cdot K}{2.3},$$

где  $K$  - условная константа реакции;  $a$  - исходное содержание кислорода в меди, %;  $x$  - остаточное содержание кислорода в меди в данный момент времени, %;  $\tau$  - продолжительность восстановления, мин.

Полученные экспериментальные и расчетные данные четырех опытов приведены на рис. 2. При этом концентрация кислорода в меди доводится до его потребного содержания - 0,1 %, которое соответствует степени удаления кислорода в пределах 90% и обеспечивается опытом 1.

Совместно с медью в оборотный шлак переходят также золото и серебро (рис. 3). Причем в шлак переходит больше серебра, чем золота. С изменением содержания меди в шлаке в изученных пределах от 20 до 45 % содержание золота и серебра в нем мало изменяется. Это говорит о том, что эти металлы в основном концентрируются в очищенной анодной меди.

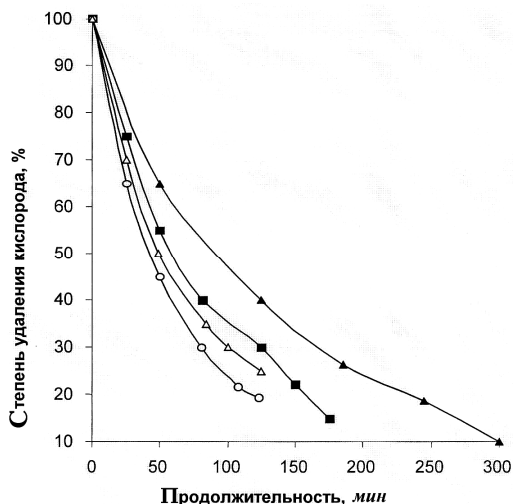


Рис.2. Зависимость степени удаления кислорода от продолжительности восстановления

Из рис. 2 видно, что опыты отличаются друг от друга продолжительностью восстановления и степенью удаления кислорода.

Анализ показывает, что в процессе огневого рафинирования черновой меди удаляются не все примеси, и ее надо дорафинировать электролизом. Кроме того, медь и драгоценные металлы частично теряются безвозвратно в ходе переработки оборотных шлаков.

По данным экспериментов получены следующие результаты: выход рафинированной меди – 97 %, оборотного шлака – 3 %; состав рафинированной меди (%): 99,6 Cu; 0,0395 Au; 0,0185 Ag; 0,005 Se; 0,001 Te; 0,002 Bi; 0,15 Pb; 0,08 Sb; 0,004 Fe; 0,01 S; 0,031 As; состав оборотного шлака (%): 67 Cu; 0,05 Au; 0,074 Ag; 32,876 прочие; прямой переход металлов в очищенную медь (%) - 98 Cu; 89,5 Ag; 96,5 Au.

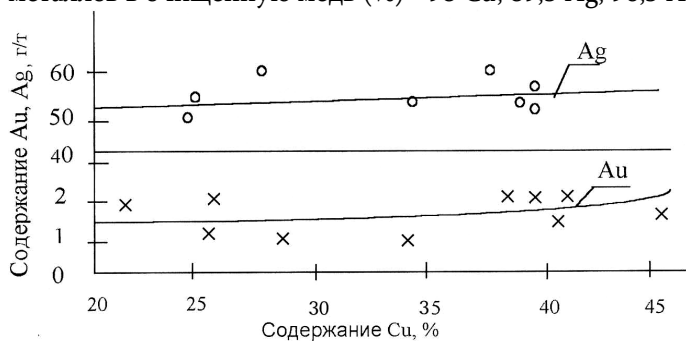


Рис. 3. Зависимость содержания золота и серебра от содержания меди в оборотных шлаках огневого рафинирования черновой меди

Безвозвратные потери меди, золота и серебра в ходе переработки оборотных шлаков составляют (%) - 0,4 Cu; 0,5 Au; 1,5 Ag от массы исходных металлов. Общее извлечение этих металлов в процессе огневого рафинирования с учетом переработки оборотных шлаков (%) - 99,6 Cu; 99,5 Au; 98,5 Ag. Выход очищенной анодной меди с учетом оборотной меди - 97,5% от массы исходной черновой меди.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Смирнов В.И.** и др. *Металлургия меди, никеля, кобальта.* - М.: *Металлургия*, 1964.- 400 с.
2. **Исаков В.Т.** *Электролиз меди.* - М.: *Металлургия*, 1970.- 218 с.
3. **Лакерник М.М.** и др. *Металлургия цветных металлов.* - М.: *Металлургия*, 1957.- 530 с.
4. **Левин А.И., Номберг М.И.** *Электрохимическое рафинирование меди.* - М.: *Металлургия*, 1963.- 200 с.
5. **Крестовников А.Н.** *Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций.* - М.: *Металлургия*, 1963.- 420 с.
6. **Григорян Г.Б., Цейдлер А. А.** // *Известия вузов, ЦМ.* - 1964.- № 2.- С. 65-75.

Арцахский государственный университет (АрГУ). Материал поступил в редакцию 17.03.2005.

#### Ա. Վ. ՍՈՒԼԵՅՄԱՆՅԱՆ

#### ՈՍԿՈՒ ԵՎ ԱՐԾԱԹԻ ԲԱՐՁՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ ՍԵՎ ՊՂՆՁԻ ՀՐԱՅԻՆ ՌԱՖԻՆԱՑՄԱՆ ՆՊՍԱԿԱՀԱՐՄԱՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ուսումնասիրվել է ոսկով և արծաթով հարուստ սև պղնձի հրային ռաֆինացման գործընթացը: Բացահայտված են գործընթացի թերմոդինամիկական և տեխնոլոգիական առանձնահատկությունները: Ցույց է տրված, որ ոսկին, արծաթը, բիսմուտը և տելուրը մնում են պղնձում, և նրանց կորզումը պետք է կատարվի անոդային պղնձի էլեկտրոլիտիկ ռաֆինացումով: Գործընթացում տեղի են ունենում ոսկու, արծաթի և պղնձի չնչին չափով անվերադարձ կորուստներ:

#### A.B. SULEYMANYAN

#### EXPEDIENCE OF FIRE REFINING FOR BLISTER COPPER WITH HIGH GOLD AND SILVER CONTENT

The process of fire refining of blister copper with high gold and silver content is studied. Thermodynamic and technological process characteristics are revealed. It is shown that gold, silver, bismuth, selenium and tellurium remain in copper and their extraction might be realized by electrolytic refining of anode copper. Insignificant losses of gold, silver and copper take place during this process.