

АЗОТНО-КИСЛОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ

Описаны процессы, протекающие при азотно-кислом выщелачивании медеэлектролитных шламов. Исследовано влияние температуры обжига и концентрации азотной кислоты на степень перехода серебра и сопутствующих элементов в раствор. Установлены оптимальные режимы, обеспечивающие высокое извлечение серебра в раствор и концентрирование золота в нерастворимом остатке.

Complex processes taking place in nitric-acid leaching of copper electrolytic slime is described. Influence of the firing temperature and nitric acid concentration was studied on the level of silver and accompanying elements passing into solution. Optimal modes of operation were determined securing high levels of silver recovery into the solution and gold concentration in the insoluble residue.

В традиционных технологиях переработки медеэлектролитных шламов финишная операция – плавка на серебряно-золотой сплав – сопровождается потерями благородных металлов со шлаками и пылями. С целью исключения плавки выполнено исследование избирательного извлечения доминирующего в шламе элемента – серебра путем использования эффективного растворителя – растворов азотной кислоты [4].

В качестве исходного материала применялись обезмеженные шламы, обожженные при вариантных температурах 550-750 °С. Навески обезмеженного обожженного шлама массой по 25 г выщелачивались в стеклянном реакторе при механическом перемешивании и температуре ~90 °С; Т:Ж = 1:3, в течение ~2,0 ч; концентрация азотной кислоты изменялась в пределах от 80 до 500 г/л. Температура регулировалась контактным термометром и реле с точностью ±1 °С.

Для обезмеженного шлама, обожженного при температуре 650 °С, увеличение концентрации азотной кислоты с 80 до 550 г/л способствует переходу в раствор серебра с 47,6 до 90,5 %, теллура с 46,5 до 85,7 % и мышьяка с 46,0 до 70 %. Симбатный рост

извлечения в раствор этих элементов свидетельствует о взаимосвязи их с серебром в исходном огарке (рис.1). Концентрирование свинца в азотнокислом растворе возрастает незначительно – до 10 %, в то время как сурьма и золото практически полностью остаются в кеках выщелачивания. Присутствующие в исходном обожженном шламе трудновскрываемые в азотной кислоте со-

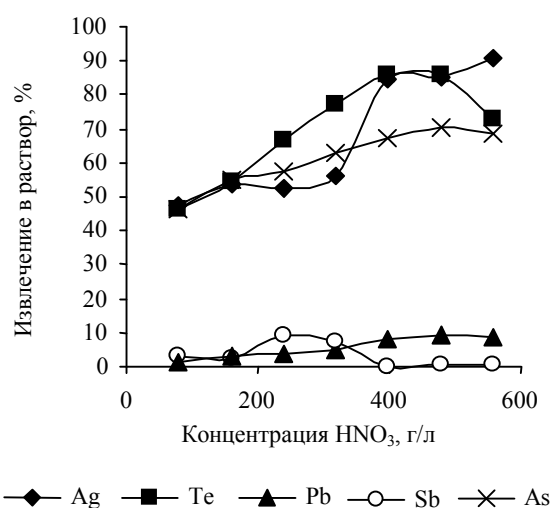


Рис.1. Влияние концентрации HNO₃ на поведение компонентов при выщелачивании обезмеженного обожженного шлама

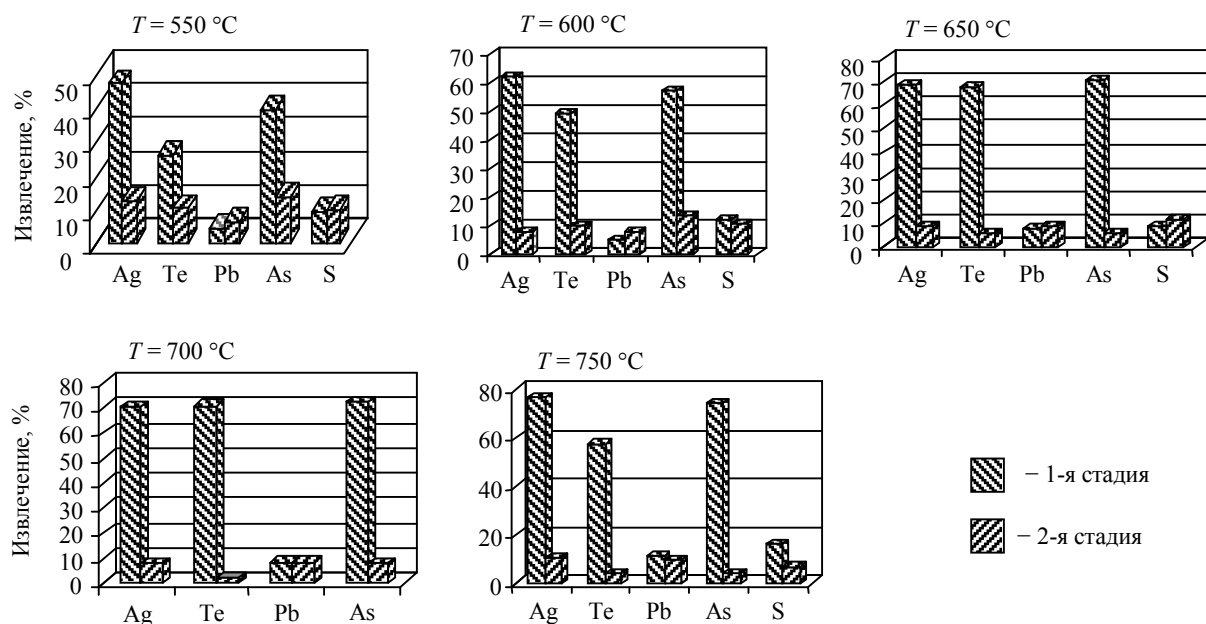


Рис.2. Влияние температуры окислительного обжига обезмеженных шламов на поведение компонентов при двухстадийном азотно-кислом выщелачивании

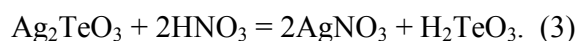
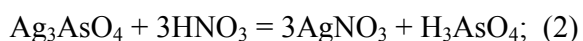
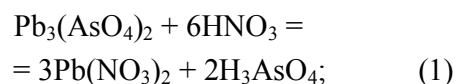
единения свинца в форме сульфата, антимоната и часть арсената, а также хлорид серебра будут оставаться в кеке [1]. Следовательно, оптимальной концентрацией азотной кислоты, обеспечивающей высокое извлечение серебра ~90 % за одну стадию в раствор и практически полное концентрирование золота в кеке, следует считать ~400 г/л.

С ростом температуры обжига увеличивается глубина окисления серебра, наблюдается повышение содержания окисленных форм серебра, и соответственно, растет суммарное извлечение серебра в азотно-кислый раствор до 92 % (рис.2). Оставшаяся часть серебра находится в трудновскрываемой в азотной кислоте форме – хлорида, который при температурах обжига не претерпевает существенных изменений. Снижение извлечения теллура при температурах выше 650 °C обусловлено образованием части упорных соединений этого элемента. Таким образом, извлечение серебра в раствор определяется количеством серебра, связанного с теллуrom и мышьяком. По показателям извлечения в азотно-кислый раствор ценных компонентов серебра и теллура можно считать оптимальной температуру 650-750 °C.

Вторая стадия азотно-кислого выщелачивания малорезультативна, способствует переводу в раствор весьма незначительного количества арсенатов свинца и серебра, теллуридов серебра и часть оставшегося элементарного серебра (рис.3).

Растворимые в азотной кислоте формы мышьяка, серебра, свинца и теллура, по видимому, ассоциируются в обожженном шламе в виде сложных соединений – арсенатов свинца и серебра, а также теллуридов серебра, где мышьяк распределяется между мышьяковистыми соединениями свинца и серебра, а теллур приурочен, главным образом, к серебру. В то время как сурьмянистые соединения свинца в азотно-кислом растворе не вскрываются и остаются в нерастворимом остатке.

Взаимодействие этих фазовых составляющих с растворами азотной кислоты различной концентрации характеризуется следующими химическими реакциями:



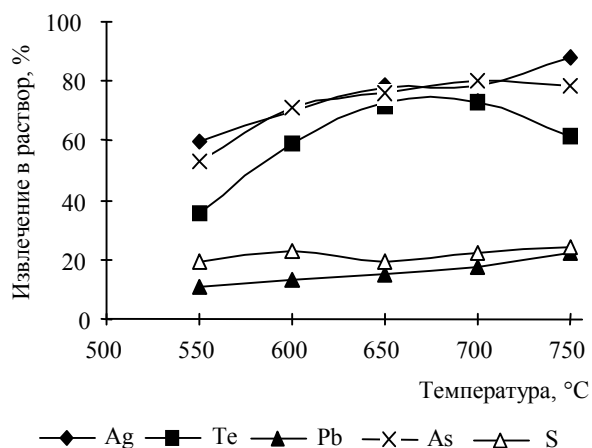


Рис.3. Влияние температуры окислительного обжига обезмеженных шламов на суммарное поведение компонентов при двухстадийном азотно-кислом выщелачивании ($\text{HNO}_3 - 400 \text{ г/л}$)

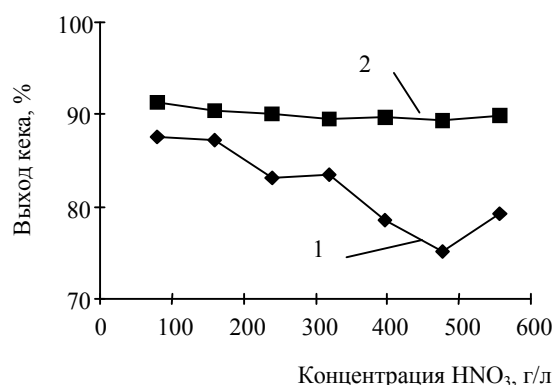
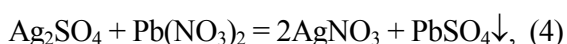


Рис.4. Сопоставление экспериментального выхода нерастворимого остатка азотно-кислого выщелачивания (1) с расчетным (2)

Отрицательные значения энергии Гиббса свидетельствуют о вероятности вскрытия этих соединений кислотой с переводом в растворы выщелачивания ионов серебра, свинца и мышьяка. Причем с ростом концентрации азотной кислоты существенно возрастает вероятность осуществления этих реакций по описанным выше уравнениям.

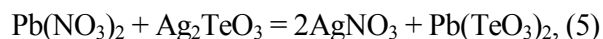
Расчеты равновесий по реакциям 1, 2, и 3 показали, что при оптимальной концентрации азотной кислоты (400 г/л) реализуются следующие реакции: практически полное растворение окисленных форм серебра (теллурита, арсената, сульфата), в то время как арсенат свинца разрушается на 30 %, а хлорид серебра остается в кеке.

Возможен и другой вариант взаимодействия в анализируемой системе за счет обменных реакций с участием вновь образованного $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Допустим, что весь мышьяк, переходящий в азотно-кислые растворы выщелачивания, связан с реакцией разложения арсената свинца с образованием нитрата свинца (1). Тогда серебро, связанное с сульфат-ионом, будет переходить в раствор за счет реакции



которая контролирует переход серебра в раствор. Однако наличие $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ может вызвать и нежелательное выпадение тел-

лура в осадок в форме трудновскрываемого $\text{Pb}(\text{TeO}_3)_2$:



что наблюдается при высоких концентрациях азотной кислоты и повышенном переходе свинца в раствор. Оба варианта дают весьма близкие результаты, что свидетельствует о возможности осуществления анализируемого процесса по обоим механизмам.

К сожалению, приведенные выше химические реакции не описывают полностью взаимодействия, осуществляемые между компонентами обожженного шлама и растворами азотной кислоты. Это подтверждают расхождения между расчетными и экспериментальными данными по выходам кека выщелачивания и расхода азотной кислоты (рис.4). Совпадение расчета и эксперимента наблюдается при относительно небольших концентрациях азотной кислоты, а далее, по-видимому, с ростом содержания кислоты растворяются другие компоненты (оксиды кальция, железа, алюминия и др.), что приводит к снижению выхода кека и увеличению расхода кислоты.

Следовательно, применение азотной кислоты для выщелачивания огарков обезмеженного шлама позволяет перевести в раствор серебро, находящееся в элементарной форме, а также в окисленной (теллури-

ты, сульфаты, арсенаты), за исключением хлорида серебра. Для выщелачивания серебра из хлорида вместо использования азотной кислоты на второй стадии можно применить в качестве растворителей аммиак, сульфит натрия и др. Перевод серебра в одну стадию можно обеспечить при конверсии окисленных форм серебра в металлическую [2, 3]: в пульпе серно-кислотного выщелачивания шламов в присутствии восстановителя (меди); при обработке горячего обожженного шлама смесью металлизатора (сода) и органических восстановителей.

Для одностадийного процесса извлечения серебра оптимальным следует считать следующий режим: температура обжига

650-700 °С; азотно-кислое выщелачивание с концентрацией азотной кислоты 4 г/л, температура 80-90 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Беленький А.М.* Выщелачивание антимоната свинца из обезмеженных медеелектролитных шламов / А.М.Беленький, Т.Н.Грейвер, Г.В.Петров // Цветные металлы. 1986. № 6. 24-26 с.
2. *Беленький А.М.* Внепечная металлизация серебра / А.М.Беленький, К.Н.Елин, Т.Н.Грейвер // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 2. С.51-53.
3. *Грейвер Т.Н.* Селен и теллур / Т.Н.Грейвер, И.Г.Зайцева, В.М.Косовер. М.: Металлургия, 1977. 456 с.
4. Металлургия благородных металлов / И.Н.Масленицкий, Л.В.Чугаев, В.Ф.Борбат и др. М.: Металлургия, 1987. 432 с.