ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ Ag И Pb ИЗ ШЛАМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕДИ

Акмалов Мансурхон Лутфуллаевич

инженер технолог, АО "Узбекский комбинат технологических металлов", Узбекистан, г. Алмалык

E-mail: mansurakmalov@gmail.com

Аннотация. В работе представлены результаты всестороннего анализа влияния параметров термического хлорирования на извлечение серебра и свинца из шламов электролиза меди (МЭШ). Исследование включало термодинамическое моделирование в программной среде FactSage и серию лабораторных опытов в температурном интервале 350–600 °C. В качестве хлорирующей среды использовалась смесь газов Cl_2 и O_2, при этом в состав шихты вводился хлорид кальция ($CaCl_2$). Установлено, что при температуре около 500 °C достигается максимальное извлечение серебра и свинца в форме хлоридов — более 97 % и 95 % соответственно. Добавление $CaCl_2$ и кислорода способствует связыванию селена и теллура в устойчивые соединения $CaSeO_3$ и $CaTeO_3$, что препятствует их переходу в раствор и способствует концентрированию металлов платиновой группы в твёрдой фазе. Построена кинетическая модель процесса, в которой лимитирующей стадией является поверхностная реакция на границе раздела фаз; рассчитанная энергия активации составила 56 ± 4 кДж/моль. Предложена концептуальная схема технологического процесса и конструкция вращающейся трубчатой установки для переработки медных шламов с производительностью до 150 кг/ч.

Ключевые слова: термическое хлорирование, медные электролизные шламы, ag (серебро) экстракция, экстракция pb (свинца), условия хлорирования, твердофазные реакции, производные хлорида, извлечение металла, высокотемпературная обработка, химические фазовые изменения, термодинамическая стабильность, обработка хлором

Abstract. This study presents the results of a comprehensive investigation into the influence of thermal chlorination parameters on the extraction of silver and lead from copper electrorefining slimes (CRES). The research involved thermodynamic modeling using the FactSage software and a series of laboratory experiments conducted within the temperature range of 350–600 °C. A gas mixture of Cl_2 and O_2 was employed as the chlorinating agent, while calcium chloride ($CaCl_2$) was introduced into the charge composition. It was established that at an optimal temperature of approximately 500 °C, the conversion rates of silver and lead into their chloride forms exceeded 97% and 95%, respectively. The presence of $CaCl_2$

ISSN 3030-3907

and oxygen facilitated the binding of selenium and tellurium into water- and acid-insoluble compounds ($CaSeO_3$ and $CaTeO_3$), thereby preventing their transfer into the leachate and enabling the concentration of platinum group metals in the solid residue. A kinetic model was developed, indicating that the rate-controlling step is a surface reaction at the phase boundary; the calculated activation energy was 56 ± 4 kJ/mol. Based on the experimental results, a conceptual process flowsheet and the design of a rotary tubular reactor with a throughput of up to 150 kg/h of raw slime were proposed.

Keywords: Thermal chlorination, Copper electrolyte sludge, AG (silver) extraction, PB (lead) extraction, Chlorination conditions, Solid-phase reactions, Chloride derivatives, Metal extraction, High-temperature treatment, Chemical phase changes, Thermodynamic stability, Chlorine treatment

Annotatsiya. Ishda termal xlorlash parametrlarining mis elektroliz loyidan (mesh) kumush va qo'rg'oshin qazib olishga ta'sirini har tomonlama tahlil qilish natijalari keltirilgan. Tadqiqot factsage dasturiy muhitida termodinamik modellashtirish va 350600 °C harorat oralig'ida bir qator laboratoriya tajribalarini o'z ichiga olgan.xlorlash vositasi sifatida cl_2 va O_2 gazlarining aralashmasi ishlatilgan, shu bilan birga zaryad tarkibiga kalsiy xlorid ($cacl_2$) kiritilgan. Taxminan 500 °C haroratda xlorid shaklida kumush va qo'rg'oshinning maksimal ekstraktsiyasiga erishiladi — mos ravishda 97% va 95% dan ortiq. $CaCl_2$ va kislorod qo'shilishi selen va tellurning barqaror $caseo_2$ va Cateoo birikmalariga bog'lanishiga yordam beradi, bu ularning eritmaga o'tishiga to'sqinlik qiladi va platina guruhidagi metallarning qattiq fazada konsentratsiyasiga yordam beradi. Jarayonning kinetik modeli qurilgan bo'lib, unda cheklovchi bosqich fazalar interfeysidagi sirt reaktsiyasi hisoblanadi; hisoblangan faollashtirish energiyasi 56 ± 4 kj/mol ni tashkil etdi. Texnologik jarayonning kontseptual sxemasi va quvvati 150 kg/soatgacha bo'lgan mis loylarni qayta ishlash uchun aylanadigan quvurli qurilmaning dizayni taklif etiladi.

Kalit so'zlar: termal xlorlash, mis elektroliz loylari, ag (kumush) ekstraktsiya, Pb (qo'rg'oshin) ekstraktsiyasi, xlorlash sharoitlari, qattiq fazali reaktsiyalar, xlorid hosilalari, metall qazib olish, yuqori haroratli ishlov berish, kimyoviy o'zgarishlar o'zgarishi, termodinamik barqarorlik, xlor bilan ishlov berish

Введение

Шламы, образующиеся при электролитическом рафинировании меди, представляют собой сложные по составу полиметаллические отходы, в которых аккумулируются значительные количества ценных компонентов. Среди них особую ценность представляют благородные металлы (Ag, Au, платиновые металлы), а также свинец, селен, теллур и ряд других элементов.

ISSN 3030-3907

Содержание серебра в медеэлектролитных шламах может достигать 20–25 %, а доля свинца — до 8 %, что делает их переработку экономически оправданной и промышленно значимой.

Тем не менее, переработка такого типа сырья сопряжена с рядом технологических сложностей. В частности, высокая химическая активность и близость свойств соединений Ag, Pb, Se и Te усложняют их селективное разделение в условиях традиционных гидро- и пирометаллургических процессов. Это приводит к потерям ценных компонентов и необходимости многоступенчатой очистки получаемых растворов.

Одним из эффективных методов повышения селективности извлечения металлов из медных шламов является термическое хлорирование. Этот подход позволяет переводить серебро и свинец в летучие или легкорастворимые формы, тогда как менее реакционноспособные платиновые металлы и их соединения остаются в остатке. Существенное влияние на ход хлорирования оказывают такие параметры, как температура, состав газовой фазы и наличие минеральных добавок.

В данной работе исследовано влияние условий проведения термического хлорирования на степень извлечения серебра и свинца из медеэлектролитных шламов. Особое внимание уделено роли добавки хлорида кальция ($CaCl_2$) и кислорода в газовой смеси, а также температурным режимам, обеспечивающим эффективное связывание селена и теллура в стабильные твёрдые соединения. Целью работы является установление оптимальных условий, при которых достигается максимальный выход Ag и Pb с минимальными потерями других ценных элементов.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовался медеэлектролитный шлам, полученный с Норильского медеплавильного комбината. Перед экспериментами шлам высушивали при 105 °C в течение 4 часов и измельчали до фракции менее 75 мкм. Химический состав шлама, определенный методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES), представлен в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав исходного МЭШ, мас. %

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
Ag	24.8	Se	15.1
Pb	8.2	Te	4.3
Cu	18.5	PGM	0.45
As	2.5	Прочее	остальное

ISSN 3030-3907

Фазовый состав шлама до и после экспериментов анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре с использованием CuK_α-излучения.

Термодинамическое моделирование равновесных состояний в системе «МЭШ–$CaCl_2$–Cl_2–O_2» проводили в программном комплексе FactSage 8.1 с использованием баз данных FToxid и FTpulp.

Эксперименты по хлорированию проводили в лабораторной установке, состоящей из горизонтальной вращающейся трубчатой печи (кварцевый реактор Ø50 мм, L = 600 мм), системы подачи газов с контроллерами массового расхода и системы улавливания летучих хлоридов. Навеску шлама (10 г) предварительно смешивали с расчетным количеством $CaCl_2$ (х.ч.) и помещали в реактор. Нагрев осуществляли до заданной температуры в токе аргона, после чего подавали реакционную газовую смесь ($Cl_2 + O_2 + Ar$) с заданными парциальными давлениями. Степень хлорирования определяли по убыли массы Ag и Pb в твердом кеке после водного выщелачивания.

Результаты и обсуждение

На основе проведённого термодинамического моделирования установлено, что в условиях присутствия хлора реакции, описывающие хлорирование селенида серебра и теллурида свинца, являются энергетически выгодными в широком диапазоне температур. В частности, при температуре 500 °C (773 K) и парциальном давлении хлора выше 10 кПа, изменение стандартной энергии Гиббса ($\Delta G°_{773}$) для реакций (1) и (2) составляет менее –120 кДж/моль, что указывает на высокую термодинамическую вероятность их протекания:

$$2Ag_2Se_{(тв)} + 2Cl_{2(г)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 4AgCl_{(тв)} + 2SeO_{2(г)} \quad (1)$$

$$PbTe_{(тв)} + Cl_{2(г)} \rightarrow PbCl_{2(ж,г)} + Te_{(тв)} \quad (2)$$

При 500 °C (773 K) и $p_{Cl_2} > 10$ кПа изменение энергии Гиббса (ΔG°_{773}) для реакций образования $AgCl$ и $PbCl_2$ составляет менее –120 кДж/моль, что свидетельствует о высокой движущей силе процесса.

Ключевым фактором является введение в систему $CaCl_2$ и O_2. Моделирование показало, что они взаимодействуют с образующимися оксидами селена и теллура по реакциям (3) и (4):

$$CaCl_{2(тв)} + SeO_{2(г)} + 0.5O_{2(г)} \rightarrow CaSeO_{3(тв)} + Cl_{2(г)} \quad (3)$$

$$CaCl_{2(тв)} + TeO_{2(г)} + 0.5O_{2(г)} \rightarrow CaTeO_{3(тв)} + Cl_{2(г)} \quad (4)$$

Образующиеся селенит и теллурит кальция являются термодинамически стабильными твердыми фазами при температуре 500 °C, что предотвращает их переход в газовую фазу и обеспечивает

ISSN 3030-3907

концентрирование в кеке. Кроме того, присутствие расплава $CaCl_2$ ($T_{пл}$= 772 °C) способствует образованию комплексных соединений с $PbCl_2$, что, согласно расчетам, понижает парциальное давление летучего хлорида свинца до 0,1 кПа и минимизирует его выбросы с отходящими газами.

На основе данных моделирования была проведена серия экспериментов для определения оптимальных технологических параметров.

- При повышении температуры от 350 до 500 °C наблюдается резкий рост степени извлечения *Ag* и *Pb*. При 500 °C степень хлорирования достигает >97 % для *Ag* и >95 % для *Pb* за 30 минут. Дальнейшее повышение температуры до 600 °C не приводит к существенному росту показателей, но увеличивает риск улетучивания ценных компонентов.
- Установлено, что оптимальные значения парциальных давлений составляют p_{Cl_2} = 15 кПа и p_{O_2} = 10 кПа. Снижение p_{Cl_2} замедляет процесс, а снижение p_{O_2} ухудшает фиксацию *Se* и *Te*.
- Оптимальный расход добавки составляет 8–10 % от массы шлама. Этого количества достаточно для эффективного связывания *Se* и *Te* и снижения летучести $PbCl_2$.

Таким образом, были определены оптимальные параметры процесса, представленные в сводной таблице.

Таблица 2.

Оптимальные параметры процесса хлорирования

Параметр	Оптимальное значение
T, °C	500 ± 10
p_{O_2}, кПа	10
p_{Cl_2}, кПа	15
Расход $CaCl_2$/шлам, мас. %	8–10
Время, мин	30

Для определения лимитирующей стадии процесса были проведены эксперименты при оптимальных условиях с разной продолжительностью (5–40 мин). Обработка кинетических данных показала, что процесс наилучшим образом описывается уравнением сжимающейся сферы для случая, когда скорость лимитируется химической реакцией на поверхности раздела фаз:

$$ln[1/(1-\alpha)] = k \cdot t$$

где α – степень превращения,

k – константа скорости реакции,

t – время.

ISSN 3030-3907

Линейная зависимость в координатах $ln[1/(1-\alpha)]$ от t подтверждает применимость данной модели. На основе температурной зависимости константы скорости была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса (E_a) по уравнению Аррениуса, которая составила 56 ± 4 кДж/моль. Такое значение характерно для процессов, протекающих в диффузионно-кинетической области с преобладающим контролем химической реакции.

Расчеты показывают, что предложенный процесс является масштабируемым. Для производительности 150 кг/ч по исходному шламу ориентировочные капитальные затраты (CAPEX) на установку печи и системы газоочистки составят 2,2 млн USD, а операционные затраты (OPEX) – около 280 USD/т шлама.

Заключение

Проведённое термодинамическое моделирование в сочетании с лабораторными испытаниями подтвердило высокую эффективность твёрдофазного окислительного хлорирования медеэлектролитных шламов для селективного извлечения серебра и свинца. Установлены оптимальные технологические условия процесса: температура 500 °C, парциальные давления хлора и кислорода — 15 и 10 кПа соответственно, содержание хлорида кальция в шихте — 8–10 мас.%, продолжительность обработки — 30 минут. В указанных условиях достигается высокая степень перевода серебра и свинца в растворимые формы (более 97 % и 95 % соответственно).

Установлено, что введение $CaCl_2$ и O_2 способствует эффективной фиксации селена и теллура в виде малорастворимых кальциевых солей ($CaSeO_3$ и $CaTeO_3$), что предотвращает их переход в продуктивный раствор и позволяет сосредоточить платиновые металлы в остатке с содержанием до 6 ‰. Это решение существенно упрощает дальнейшую переработку твёрдой фазы на предмет извлечения PGM.

Проведён анализ кинетических характеристик процесса, показавший, что лимитирующим звеном является гетерогенная химическая реакция, контролируемая на границе фаз, с энергией активации 56 ± 4 кДж/моль. Разработан вариант технологической схемы и предварительно оценена её экономическая целесообразность, что подтверждает практический потенциал предложенного метода для масштабирования и промышленного внедрения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L., Liu Z., Wang J. et al. A review of the recovery of valuable metals from copper electrolyte slimes // Hydrometallurgy. – 2024. – Vol. 226. – P. 106996.

ISSN 3030-3907

2. Шевченко В. П., Волков А. В., Козлов П. А. Современные тенденции в гидрометаллургии медеэлектролитных шламов // Цветные металлы. – 2023. – № 10. – С. 35–40.
3. Wang H., Li Y., Chen Q. Selective Chlorination of Precious Metals from Complex Sulfide Concentrates // Minerals Engineering. – 2022. – Vol. 183. – P. 107601.
4. Падрухин Е. А., Соболевский В. И. Пирометаллургические методы извлечения благородных металлов из полиметаллического сырья. М.: Руда и металлы. – 2021. – 280 с.
5. Dutrizac J.E. The processing of copper refinery slimes // JOM. – 1996. – Vol. 48. – P. 39–43.
6. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Chemical Properties of Inorganic Substances. M.: Khimiya. – 2000. – 480 p.
7. Yoo K., Kim B., Lee J. et al. Separation of Se and Te from decopperized anode slime by pressure leaching and solvent extraction // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 179. – P. 204–211.

ISSN 3030-3907