

# Эксплуатация купеля с донной продувкой кислородом в компании Britannia Refined Metals, Ltd.

К.Р. Баррет  
*MIM Technology Marketing Ltd., Нортфлит, Англия*

## Аннотация

Купелирование серебряно-свинцового слитка для восстановления благородных металлов является одним из старейших металлургических процессов, известных человеку. В последнее время этот процесс осуществлялся в небольших отражательных печах, однако, ему присущ ряд недостатков. Новая технология, разработанная в Нортфлит на аффинажном заводе компании Britannia Refined Metals Ltd., обеспечивает значительное улучшение параметров производительности. Процесс зависит от инъекции кислорода через фурму с азотным экраном в нижней части печи. Фурма является расходным компонентом оборудования и имеет специально разработанную конструкцию. Высокие скорости реакции обеспечивают короткий период времени протекания процесса, при этом потребление топлива находится на низком уровне, эффективность расхода кислорода является высокой, а рециркуляция серебра - низкой. Использование новой технологии привело к существенному снижению эксплуатационных расходов.

## Введение

Восстановление серебра и золота из сплава верблей является важной частью процесса рафинирования свинца, на которую приходится львиная доля совокупных издержек. Значительная работа была проведена в компании Britannia Refined Metals Ltd (BRM) и направлена на улучшение эффективности используемых процессов (1). На первом этапе серебро удаляется из сплава верблей по процессу Паркса. К расплавленным слиткам, находящимся в полусферических стальных котлах, добавляется цинк. Образуется насыщенная цинком / серебром корка, которая всплывает на поверхность ванны и удаляется аппаратом механического вычерпывания. Богатая корка содержит избыточное количество свинца, который необходимо удалить путем отжима в прессах Ховарда или путем сжижения. В компании Britannia Refined Metals Ltd корка сжижается под крышкой хлоридного флюса для образования богатого сплава серебра/цинка (тройной сплав). Отжатая корка или тройной сплав затем перерабатываются в ретортах для восстановления цинка, после чего остается богатый серебром / свинцом слиток для восстановления серебра. Отжатая корка обычно перерабатывается в ретортах Фабера дю Фор, но тройной сплав перерабатывается в электрических печах под вакуумом. В компании Britannia Refined Metals используется вакуумная индукционная реторта Хобокена. Получившийся слиток серебра/свинца обычно содержит 15% серебра из отжатой корки или 70% серебра из сжиженного тройного сплава. Типы слитков, полученные из ванн, могут эффективно купелироваться в купеле с донной продувкой кислородом.

## Купелирование

Заключительным этапом в восстановлении серебра является купелирование переработанного в реторте слитка. Купелирование – один из самых старых металлургических процессов, известных человеку, и свидетельства его применения для восстановления серебра из слитка серебра/свинца относятся, как минимум, к 500 г. до н.э. Процесс описан Агриколой в *De Re Metallica* (A.D. 1613), его использовали и хорошо знали римляне, он был описан Плинием (A.D.33). Купелирование зависит от селективного окисления свинца, когда воздух продувается через поверхность расплавленного слитка, позволяя серебру концентрироваться в ванне.

В наше время купелирование осуществляется в отражательных печах производительностью до 15-20 тонн. Печи воспламеняются мазутными или газовыми горелками; воздух продувается поперек поверхности ванны через фурмы. Печь может наклоняться для обеспечения слива свинцового глета через водоохлаждаемый порог. Три печи этого типа использовались в компании BRM для производства до 450 тонн серебра в год. Процесс имеет ряд серьезных недостатков.

При расплавлении формируется неплавкая пленка, богатая оксидом цинка, которую необходимо счerpывать, она уносит с собой богатый серебром слиток. Эта пленка должна быть загружена обратно в печь и офлюсована свинцовым глетом, но даже при этом образуется вязкий шлак, содержащий избыточное количество серебра.

Чтобы обеспечить контакт воздуха с ванной, необходимо пробивать тонкий слой свинцового глета более или менее постоянно по мере его формирования. Опытный оператор может минимально уменьшить количество вовлекаемого в свинцовый глет серебряного слитка, но даже при этом рециркуляция серебра остается на высоком уровне, около 8%.

Эффективность сгорания топлива является низкой из-за необходимости поддерживать большое количество избыточного воздуха в пространстве печи; теплообмен остается низким. Объем технологического газа является высоким, что приводит к большим затратам на обработку газа и к избыточному уносу благородных металлов отходящими газами. Скорость реакции низка из-за плохого контакта между кислородом в воздухе фурмы и свинцом в ванне. Количество благородных металлов, вовлеченных в процесс, высоко из-за относительно большого объема печи. При полной загрузке печи инвентаризация серебра может достигать до 7000 кг. Процентные расходы по таким запасам являются существенными.

Из-за этих недостатков в компании BRM была принята программа исследований, направленная на поиск более эффективного способа купелирования серебряно-свинцового слитка. Требовалась более интенсивная реакция, использующая кислород вместо воздуха, и была рассмотрена доступная технология. Очевидным выбором был вращающийся конвертер с верхней продувкой (ВКВП), были изучены работы Фолькера Юнга (2) и других, а затем начаты испытания.

Было достигнуто значительное улучшение скорости реакции, но это сопровождалось сильным износом огнеупоров из-за истирающего воздействия шлака, вызванного вращением печи. В течение испытательного срока использование кислорода было определено на низком уровне 60%. Еще одним недостатком была невозможность разливать полученное серебро непосредственно в стержни или аноды и необходимость обеспечить выдерживающую печь, что влечет за собой дополнительные капитальные и эксплуатационные расходы.

Поэтому исследования компании BRM были направлены на донную продувку кислородом во вращающейся печи с огнеупорной футеровкой. Испытания в небольшом масштабе проводились в Имперском колледже; их результаты были настолько обнадеживающими, что компанией BRM была построена полупромышленная установка для обоснования процесса. После трех лет разработки и работы полупромышленной установки была построена печь промышленного масштаба, которая была введена в эксплуатацию в октябре 1986 г. В настоящее время получены патенты на купель с донной продувкой кислородом (КДПК).

#### Купель с донной продувкой кислородом

Печь в компании BRM представляет собой цилиндрическую печь с огнеупорной футеровкой производительностью 3,0 тонн и гидравлическим наклоном. Она оборудована грузочной дверцей и вытяжным зонтом в верхней части. Печь воспламеняется горелкой со смешением природного газа/воздуха. Ключевой особенностью печи является фурма, сконструированная инженерами BRM. Фурма имеет азотный экран и располагается в нижней части печи как показано на рис. 1. Фурма относится к расходным материалам и по мере износа автоматически выдвигается для поддержания постоянного положения по отношению к печи. Это достигается с помощью измеряющей температуру термопары на конце фурмы. Когда температура достигает

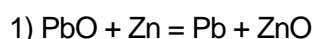
предварительно определенного значения, фурма выдвигается посредством небольшого гидравлического двигателя. Благодаря азотному экрану скорость расхода остается низкой, и одна фурма выдерживает несколько загрузок. Узел привода фурмы показан на рис. 2. Конструкция печи обеспечивает наклон в оптимальные положения для продувки и удаления шлака. Для продувки печь наклоняется в положение 'А', рис. 3, так что не происходит истирания футеровки печи шлаком. Кислород поглощается практически полностью, и на поверхности шихты образуется небольшая турбулентность. Удаление шлака или разливка серебра осуществляются из положения 'В', где могут располагаться шлаковые ковши или разливочная тележка. В компании BRM кислород и азот для печи хранятся в резервуарах для жидкостей и подаются непосредственно в печь через испарители. Использование кислорода вместо воздуха приводит к последующему уменьшению объема технологического газа, уменьшению уноса благородных металлов с отходящими газами и уменьшению затрат на обработку газов. Благодаря великолепному контакту кислорода и ванны, скорость окисления очень высока, и свинец из шихты удаляется за три часа. Скорость удаления показана на рис.4. Оксид цинка легко офлюсовывается, и унос металла в шлак остается низким за счет минимальной турбулентности и возможности освободить металл от шлака перед выпуском из печи. Рециркуляция серебра продемонстрировала значение всего лишь 3% в побочных продуктах. Эта интенсивная реакция позволяет использовать гораздо более маленькую печь, что делает возможным последующее уменьшение инвентаризации. Энергопотребление является низким, во время периода окисления, благодаря экзотермическому окислению свинца, процесс является автогенным, и в это время работа горелки не нужна. Медь удаляют в компании BRM с помощью добавления свинца на заключительных этапах. Качество произведенного серебра >997, и его можно разливать непосредственно в слитки или аноды для электролитического рафинирования. В компании BRM, благодаря отсутствию золота или металлов платиновой группы, производится серебро рыночного качества 999 путем пирометаллургического рафинирования на следующем этапе, чистовом купелировании.

#### Химия технологического процесса

Химия процесса купелирования легко понятна и опирается на относительные потенциалы окисления металлических примесей по отношению к серебру. Термодинамическая устойчивость оксидов в диапазоне рабочих температурных режимов приводятся по термодинамическому потенциалу образования оксидов. Эти данные показывают, что последовательность окисления следующая: цинк-свинец-медь.

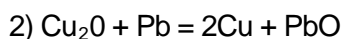
Термодинамический потенциал образования оксида серебра является положительным при рабочей температуре, указывая, что он неустойчив, и что серебро в процессе не может быть окислено.

На селективность реакций окисления указывают следующие постоянные равновесия для реакций.



Постоянная равновесия  $k$  при температуре  $1000^\circ\text{C}$  (где  $\ln k = -\frac{\Delta G}{RT}$ )

$= 3,7 \times 10^5$ , показывая, что удаление цинка будет весьма избирательно по отношению к свинцу.



$k = 2,3$ , показывая, что удаление меди будет сопровождать окисление свинца в широком диапазоне содержания свинца.

Эти прогнозы наблюдаются на практике, где большая часть остаточного цинка во вводимом слитке удаляется на ранних этапах окисления с относительно небольшим содержанием свинца. Только когда содержание цинка уменьшается до очень низкого уровня, увеличивается скорость

окисления свинца. Оксид цинка имеет точку плавления свыше 1800°C и, следовательно, останется твердым до офлюсовывания с оксидом свинца.

Медь удаляется вместе со свинцом в течение купелирования, но скорость удаления возрастает по мере уменьшения содержания свинца до низких уровней в конце процесса. В компании BRM медь удаляется на заключительных этапах с помощью добавления небольших количеств свинца.

Каждая из реакций окисления является экзотермической; тепло реакций задается следующим образом:-

	<u>ккал/кг</u>	<u>Терм/1000 кг</u>
Медь	281	11,2
Свинец	235	9,3
Цинк	1041	41,3

Для типовых скоростей окисления свинца 400 - 500 кг/ч выделение тепла равно приблизительно 100000 Ккал (или 4 терм)/ч, что больше, чем потери тепла из печи, выражается в повышении температуры ванны.

#### Последовательность операций

С помощью электрического подъемника 3-тонные блоки слитков из вакуумных реторт загружаются в печь в вертикальном положении и расплавляются при помощи горелки, работающей на смеси природного газа / воздуха. Затем печь наклоняется в положение "А", и начинается продувка. Продувка продолжается с расходом кислорода до 9,0 л/с (азота 1,0 л/с), и горелка отключается. Цинк, содержащийся в ретортном слитке, окисляется первым и образует вязкий шлак, но по мере продолжения продувки формирующийся свинцовый глет разбавляет содержание цинка и образует текучий жидкий шлак. Это позволяет гранулировать металл для классификации и отделения от шлака. Через 1 ½ часа температура в печи стабилизируется на уровне приблизительно 900°C, и можно удалять первую партию шлака. Печь наклоняется гидравлически, и жидкий шлак разливается в формы.

Продувка кислородом продолжается с той же скоростью в течение такого же периода для удаления остатка свинца. В течение этого периода необходимо включить горелку в режим низкого пламени, поскольку концентрация свинца уменьшилась, и теплоты реакции недостаточно для поддержания температуры ванны. Опять происходит выпуск свинцового глета, и берутся пробы из ванны для определения остаточного содержания свинца и меди. Продувка продолжается до тех пор, пока концентрация серебра не станет >990, когда начинается удаление меди.

Удаление меди осуществляется путем добавления свинцовой "дробинки". Каждая "дробинка" свинца весит 150 кг, и их необходимо три или четыре, чтобы уменьшить содержание меди с 0,5% до <0.04%. Во время этой обработки методика заключается в поддержании температуры ванны на уровне точки плавления 960°C. После добавления слитков свинца продувка продолжается до тех пор, пока не будет окислен весь свинец. Оксид свинца уносит с собой оксид меди; берутся пробы из ванны при выпуске свинцового глета после добавления каждой "дробинки". Когда содержание меди уменьшается до целевого уровня, подача кислорода отключается, фурма и ванна продуваются азотом для уменьшения содержания кислорода в серебре перед разливкой.

Разливка серебра в компании BRM осуществляется путем наклона печи в положение разливки и разливки 1,8-2,0 тонн непосредственно на 450 кг блоки для окончательной обработки в чистовом купеле. Для установок, где необходимо электролитическое рафинирование, аналогичным удобным образом можно отливать аноды. Баланс материалов приводится в таблице 1; типовая производительность печи приводится в Таблице 2.

#### Другое применение КДПК

Использование технологии донной продувки с помощью расходной фурмы с азотным экраном дало толчок исследованиям в других направлениях, для которых подходит такая печь. Испытания проводились в лаборатории Уоррен-Спрингс Министерства торговли и промышленности Великобритании по обработке черной меди (3). Черная медь обычно содержит Cu 75 – 85%, Fe 5%, Zn 3%, Sn 1,5 – 4,5%, Pb 4% и Ni 1,5 – 4,5%. Примеси должны удаляться путем окисления для производства меди огневого рафинирования. Традиционно это происходит в отражательной печи или, в последнее время, во вращающемся конвертере верхней продувки. Проведенные опытно-промышленные испытания дали весьма обнадеживающие результаты по сравнению с вращающимся конвертером верхней продувки. Из этой работы были сделаны следующие выводы.

1) Узел расходной фурмы, разработанный для купелирования свинцово-серебряного слитка, может работать при более высокой температуре, применяемой при переработке черной меди.

2) Эффективность расхода кислорода была в три раза выше при использовании КДПК, чем при использовании верхней продувки.

Таблица 1.  
Баланс материалов в КДПК

	Вес кг	Ag	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	
Загрузка:		Процент			Содержание			
Ретортный слиток	3000	76	17	2	2280	510	60	
Ретортный шлак	159	30	35	30	48	56	48	
Свинец	450	100				450		
			Процент			Содержание		
Продукция:								
Серебро	2249	99.7			2249			
Свинцовый глет	1235	6	76	6	74	939	74	
Отходящий газ	154	3	50	30	5	77	46	

Таблица 2.  
Рабочая производительность КДПК

	Классический купель*	КДПК
Средняя скорость производства PbO кг/ч/т производительности печи	21,5	42,3
Пиковая скорость производства PbO кг/ч	375	850
Производство серебра / день кг	919	4106
Использованный кислород м3/т Ag		30
Использованный азот м3/т Ag		5
Использованное топливо терм/т Ag	992	61
Рециркуляция серебра %	8	3,4
Ag в процессе кг (макс.)	7000	2328

\* На основании купелирования 15% ретортного слитка серебра в компании Britannia Refined Metals Ltd.

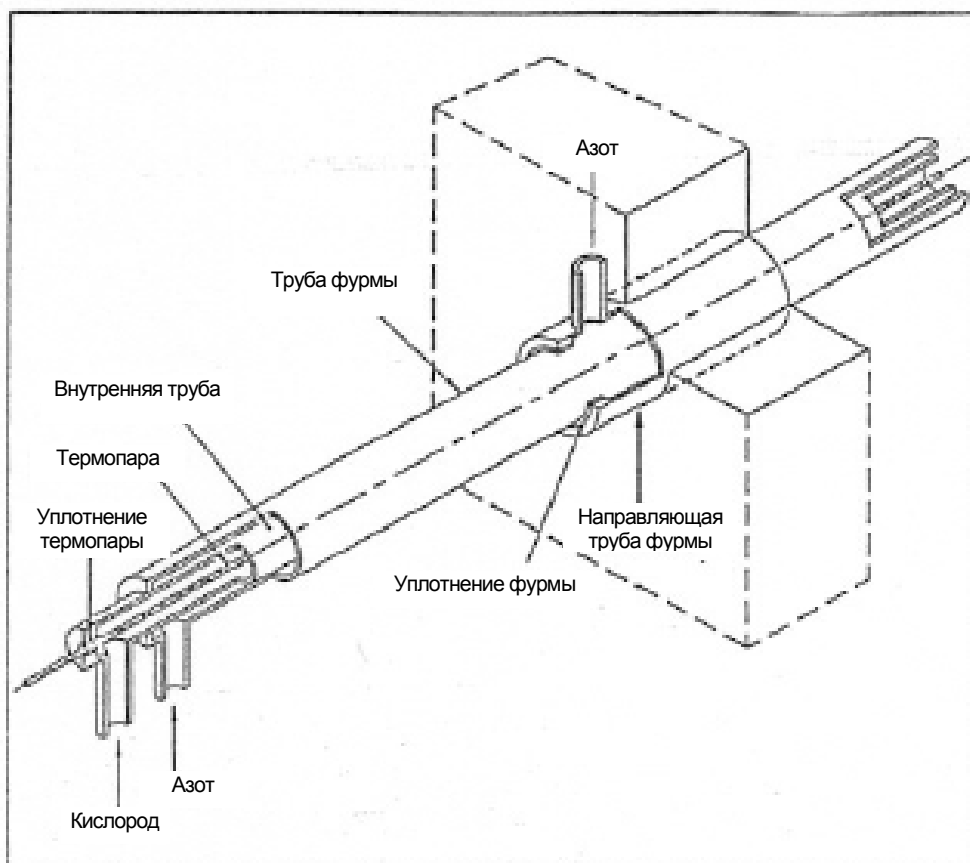


Рис.1 Фурма КДПК с экраном

3) Из-за большей эффективности время переработки может быть уменьшено при донной продувке. Тем не менее, выделение тепла при донной продувке распределяется более равномерно, и температура шлака ниже.

4) Как верхняя, так и донная продувка являются процессами с малым объемом отходящих газов.

5) Высокая эффективность использования кислорода в донной продувке увеличивает потенциал управления процессом.

Успешное применение КДПК для других процессов распространяется и на другие материалы. Планируется проведение испытаний по обработке медного штейна с большим содержанием благородных металлов и для обработки, включая купелирование, медных и свинцовых шламов электролитических установок.

### Выводы

КДПК в компании Britannia Refined Metals добился исключительных успехов, и теперь процесс стал признанной частью схемы обогащения. Процесс стал результатом значительного интереса в другом применении, отличном от купелирования слитков серебра/свинца. Как следствие, в настоящее время проводятся или запланированы исследования по использованию КДПК для обработки медных и свинцовых шламов электролитического рафинирования, а также для обработки черной меди и медного штейна с большим содержанием благородных металлов. Понятно, что процесс имеет потенциал применения во многих случаях, где может использоваться интенсивный реактор донной продувки кислородом.

### Справочная литература

1. Баррет К.Р. и Найт Р.П. Улучшения в восстановлении серебра из сплава верблей в компании Britannia Refined Metals, Англия. Материалы конференции по серебру, Мехико-Сити, ноябрь 1988 г.
2. Юнг В. Восстановление благородных металлов из сплава верблей. Журнал металлов AIME, октябрь 1981 г.
3. Г. Хольт, А.В. Пипер, Р.П. Найт и Дж.Х. Берд. Сравнительное исследование кислородного рафинирования черной меди с верхней и донной продувкой. IMM Metallurgia извлечения, конференция, июль 1989 г.