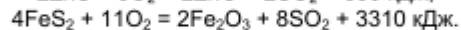
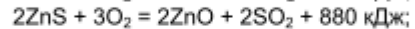
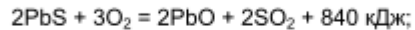


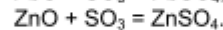
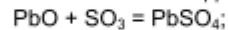
2. Процеси одержання свинцю

Свинець можна одержувати пірометалургійним або гідрометалургійним способами. При пірометалургійній переробці концентратів весь матеріал, що містить свинець, розплавляють. За гідрометалургійним способом свинцеві сполуки розчиняють у різних середовищах із наступним виділенням із них свинцю. Необхідно відмітити, що гідрометалургійні способи на сьогодні використовують мало.

Свинцеві концентрати в суміші з флюсами випалюють у спеціальних агрегатах. Спочатку у візку з концентратами підпалюють сульфід у верхній частині шихти. Потім візок переміщують над камерами всмоктування, а шихту продувають окисником. За рахунок подачі окисника при всмоктуванні запалюються нижні шари шихти. Процеси, що відбуваються при цьому, можна представити такими екзотермічними реакціями:

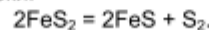


При цьому SO_2 частково окислюється до SO_3 і утворює сульфати:

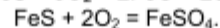
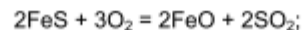


Найбільш стійким у цьому випадку є сульфат свинцю (PbSO_4), який розкладається за температури $\geq 1000^\circ\text{C}$. Тому випалювання концентрату необхідно проводити за температури від 1000°C до 1100°C . Гази, що утворюються при випалюванні, містять SO_2 , пари летючих сполук та пил. У деяких випадках пил уловлюють і використовують для виробництва H_2SO_4 , якщо в ньому SO_2 більше 4%.

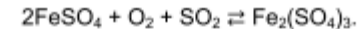
Одержаний при випалюванні агломерат повинен мати визначену міцність, гарні пористість, однорідність гранулометричного та хімічного складу і містити сірки та свинцю 1,5-2,5% і 45-55%, відповідно. У процесі агломеруючого випалу супутні елементи в сульфідних концентратах також зазнають перетворення. Пірит, що присутній у свинцевих концентратах, при нагріванні понад 300°C дисоціює з утворенням сірчистого заліза та парів сірки:



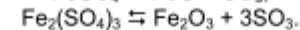
Сірчисте залізо, що утворюється за цими реакціями, інтенсивно окислюється:



При надлишку кисню сульфат двовалентного заліза окислюється до тривалентного:



Тому в умовах агломеруючого випалювання сульфати заліза в концентраті дисоціюють практично повністю:



Оксид двовалентного заліза (FeO) може окислюватися до трьохвалентного за температур понад 650°C . При цьому утворюється Fe_2O_3 , який реагує з оксидами Cu , Zn , Pb і Cd , і переходить у сполуки типу $n\text{MeO} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Сульфід цинку також окислюється до оксиду, який реагує з присутніми в розплаві домішками, що призводить до утворення фериту, силікату та сульфату. У відновлювальному концентраті мідь знаходиться в основному у вигляді Cu_2O , а також у складі феритів і силікатів.

У процесі випалювання сульфід кадмію (CdS) окислюється до CdO , який за температури понад 1000°C випаровується.

Срібло трапляється в свинцевих концентратах у вигляді сполуки Ag_2S (аргентит), яка при випалюванні окислюється до сульфату або до металу.

В агломераті завжди є деяка кількість миш'яку у вигляді арсенату металів. Більша частина триоксиду сурми при випалюванні концентрату окислюється до Sb_2O_4 і Sb_2O_5 , які нелетючі і залишаються в концентраті.

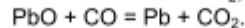
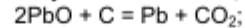
Багато металів випаровуються при випалюванні та втрачаються разом із пилом. Так, 50-55% талію до 30% селену і телуру переходять у пил. Золото, галій, германій та індій при випалюванні практично повністю залишаються в агломераті.

2.1. *Металургійні способи одержання свинцю з концентрату*

Відновлювальна плавка є найбільш розповсюдженим процесом одержання свинцю з концентрату в шахтних печах. Така технологія характеризується універсальністю і високими техніко-економічними показниками. У процесі відновлювальної плавки свинцевого концентрату здійснюють такі технологічні операції:

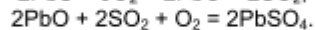
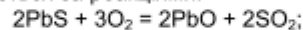
- одержують максимальну кількість свинцю в чорновому металі, який містить різну кількість золота, срібла, міді, вісмуту, сурми, миш'яку, олова, телуру;
- ошлаковують пусту породу й переводять у шлак максимальну кількість цинку.

Свинець відновлюють у шахтній печі за допомогою коксу:

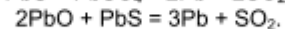
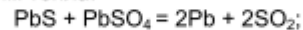


Спорідненість свинцю до кисню менша, ніж у заліза. Тому плавку агломерату ведуть в таких умовах, за яких залізо відновлюється до FeO і переходить у шлак. Домішки з великою спорідненістю до кисню переходять у шлак, а з низькою – відновлюються до металу і залишаються в рідкому свинці. Розплавлений свинець відділяють від більш легкого шлаку та направляють для рафінування.

Горнова плавка, яка відома з давніх часів, використовується для переробки багатих концентратів, що містять 75-78% свинцю. У горнову піч завантажують шихту, яка складається з майже чистого свинцевого блиску та вапна. Потім шихту продувають повітрям разом із сульфідом свинцю, який окислюється за реакціями:



Окислення свинцю протікає повільно. Залишок сульфїду взаємодіє з сульфатом і оксидом, утворюючи свинець за реакціями, що відбуваються з поглинанням тепла:



Для компенсації теплоти, що витрачається на ці реакції, до концентрату додають невелику кількість дрібного вугілля або коксу. Указані реакції протікають за температури 700-800°C, яка недостатня для розплавлення шихти, і тому вона залишається твердою. Краплі свинцю, що відновився, видаляють із твердої сипучої шихти. Однак із такої шихти свинець виділяється не повністю. У відходах переробки (сірому шлаку) залишається до 30% свинцю, який необхідно додатково вилучати.

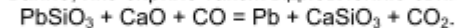
Концентрати, у яких залишається 5-6% сірки, плавлять в електрорепечках за температур понад 1350°C (реакційна плавка). У чорновий свинець при такій технології переводять до 98% свинцю і тільки 1,5% його переходить у шлак. Головною перевагою цього способу переробки концентратів є ефективно плавлення шихти та кращі умови праці персоналу порівняно з шахтною або горнвою печами.

2.2. Відновлювальна плавка чорнового свинцю

Чорновий свинець разом із коксом розплавляють у шахтних печах, які схожі на плавильні агрегати для мідних та окислених нікелевих руд. Такі печі мають внутрішній горн із магнетитовою футерівкою глибиною 600 мм. Для безперервного випускання з печі свинцю встановлено сифон, один кінець якого з'єднано з горном, а другий – з чашею, що має жолоб для зливу.

Відновлення оксидів свинцю, заліза та інших металів при шахтній плавці відбувається головним чином із силікатного розплаву, який тече вниз назустріч потоку гарячих відновлювальних газів. При плавці в шахтній печі підтримують такі температуру та концентрацію CO в продувочному газі, за яких відновлюється практично весь свинець, а залізо у вигляді FeO переходить до шлаку.

Свинцевий штейн (PbS, ZnS, Cu₂S, ρ = 4800-5200 кг/м³) у горні розміщується між свинцем та шлаком і утворює окремий рідкий шар. За допомогою шлаків зв'язують та видаляють із печі оксиди заліза та кремнію. Однак шлаки, які містять тільки FeO і SiO₂, мають високу густину й погано відділяються від штейнів. Для зниження густини в шлак додають негашене вапно, яке сприяє також відновленню свинцю з силікатів:

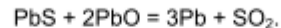


При плавці свинцевих агломератів утворюються шлаки, що містять свинець і цинк у вигляді оксидів і силікатів. Вилучення металів із цих оксидів проводять шляхом їхнього випаровування у шлаковідгонних печах. Для цього через фурми в піч вдувають вугільний пил, який слугує паливом і відновником. Вугілля згорає до CO, яким відновлюються оксиди свинцю і цинку в шлаку. Шлаковідгонні печі працюють періодично і дозволяють переробляти за одну плавку 40-50 т шихти протягом 2 годин. Витрата вугілля на переробку складає приблизно 20% від маси шлаку.

При температурі ≥ 1300°C відновлені зі шлаку метали та сульфід свинцю (PbS) випаровуються. Пари виносяться газами на поверхню шлаку, де окислюються. У результаті цього утворюється пил, який містить 15-25% PbO та 60-75% ZnO. Пил із поверхні шлаку разом із газами надходить на охолодження. Після охолодження його уловлюють за допомогою рукавних фільтрів. За такою технологією зі шлаку вилучають до 90% цинку, 95-98% свинцю, 98% кадмію, 95% рідкісних металів (індій, германій, талій, телур, селен). Мідь і благородні метали при цьому залишаються в шлаку, що є одним із недоліків такого процесу.

Продуктом плавки свинцевого агломерату також є штейн, який містить: 20-35% Cu, 20-35% Fe, 10-20% Pb, 10-15% Zn, 20-25% S,

0,01-0,03% Se і Te, 150-500 г/т Ag, 15-50 г/т Au. Переробляють такі штейни шляхом конвертування, при якому з них видаляють залізо і сірку. Велика кількість свинцю та заліза в штейні сприяють інтенсивному шлакоутворенню. У результаті цього знижується продуктивність процесу й збільшуються втрати міді при конвертуванні. Тому перед конвертуванням мідно-свинцеві штейни переплавляють у шахтних або електричних печах. Шихту, що складається зі штейну, агломерату, флюсу, коксу, під час плавки продувають повітрям. У результаті цього в печі створюється відновлювальна атмосфера, у якій сульфід свинцю в штейні взаємодіє з оксидом свинцю, що міститься в агломераті, за реакцією:



За такою технологією одержують чорновий свинець (86-88% Pb), збагачений міддю штейн (40-50% Cu і 5-7% Pb) і шлак (1-1,5% Cu, 1-2% Pb, 14-15% ZnO, 34-35% FeO, 25-26% SiO₂, 11-13% CaO). Штейн направляють на додаткову переробку для вилучення з нього міді.

При плавці свинцевого агломерату, із якого миш'як і сурма недостатньо видалені при випалюванні, утворюється шпейза, що містить: 2-15% Pb, 2-34% Cu, 20-50% Fe, 18-30% As, 1-6% Sb, 0,001-0,01% Au, 0,015-0,2% Ag. При плавці в горні печі шпейза розташовується між свинцем і штейном і часто не має чіткої межі поділу. Процеси переробки шпейзи пов'язані з великими труднощами. Одним із раціональних способів переробки мідно-свинцевої шпейзи є конвертування її разом зі штейном. При конвертуванні шпейзи в чорновий метал переходить до 95% міді і практично повністю – золото та срібло. У пил при цьому переходять миш'як, сурма і до 80% свинцю. При подальшій електроплавці такого пилу одержують свинцево-арсенистий сплав.

Іншим способом переробки шпейзи є окислювальне випалювання та подальша плавка її з добавкою кремнезему. При окислювальному випалюванні зі шпейзи відганяється значна кількість миш'яку та сурми у вигляді As₂O₃ і Sb₂O₃. При плавці у відбивних печах випаленої шпейзи з добавкою кремнезему одержують чорнову мідь, яка містить дорогі цінні метали. При цьому в шлак переходять залізо, свинець, цинк, частина миш'яку та сурми. Цей шлак можна використовувати при відновній плавці разом зі свинцевим агломератом.

При плавці й випалюванні свинцевої сировини утворюється пилогазова суміш, яку по газопроводах подають на пристрій для очищення. Грубий пил уловлюється в циклонах і спеціальних камерах, тонкий – у рукавних і електричних фільтрах. Грубий пил звичайно містить 45-55% Pb, 10-20% Zn, 0,5-1,5% As, 6-8% S, 0,1-1,5% Fe, і його використовують у шихті при агломерації або плавці. До складу тонкого пилу, що

утворюється в свинцевому виробництві, входять: до 70% Tl, 50-55% Se, 40-50% Te, до 25% In, а також кадмій та інші компоненти.

Свинцевий пил переробляють гідрометалургійним і пірометалургійним способами. Найбільш поширеною технологією є багаторазове використання пилу у свинцевому виробництві до максимального накопичення в ньому цінних компонентів із подальшою його гідрометалургійною переробкою.

2.3. Рафінування чорного свинцю

Існує шість марок свинцю, %: C000 – 99,9995; C00 – 99,9985; C0 – 99,992; C1 – 99,985; C2 – 99,95; C3 – 99,9. Чорновий свинець має такий склад: 96-99% Pb, 0,05-2,4% Cu, до 0,45% As, 0,6-0,9% Sb, до 0,2% Sn, 0,005-0,07% Bi, до 0,6% Ag. Задача рафінування чорного сплаву полягає у видаленні домішок і підвищенні вмісту свинцю в ньому до стандартних норм. Разом із тим зі свинцю при рафінуванні виділяють благородні метали, мідь, вісмут, миш'як, сурму та олово.

У даний час на більшості заводів використовують пірометалургійний метод рафінування. При вогневому (пірометалургійному) способі очистки чорного металу використовують відмінності фізичних і хімічних властивостей свинцю й елементів-домішок: розчинність, температуру плавлення або кипіння, окислювальну здатність або спорідненість до сірки, а також можливість утворення сполук, які не розчиняються в свинцевому розплаві. При пірометалургійному рафінуванні з чорного свинцю послідовно видаляють домішки різними способами:

- мідь – ліквідацією та за допомогою обробки розплаву елементарною сіркою;
- телур – шляхом оброблення розплаву металевим натрієм у присутності їдкого натру;
- миш'як, сурму та олово – за рахунок їхнього окислювання;
- срібло та золото – за допомогою металевого цинку;
- цинк – окисленням у свинцевій ванні або в лужному розплаві, вакуумуванням та іншими способами;
- вісмут видаляють кальцієм, магнієм, сурмою (при цьому свинець забруднюється цими елементами);
- кальцій, магній і сурму – якісним рафінуванням.

Для рафінування свинцю використовують чавунний (сталевий) котел, який обігривають мазутом, газом або електроенергією. Ємність котлів по рідкому свинцю складає 100-150 т, а іноді досягає 350 т. Схема установки для рафінування чорного свинцю наведена на рис. 1.

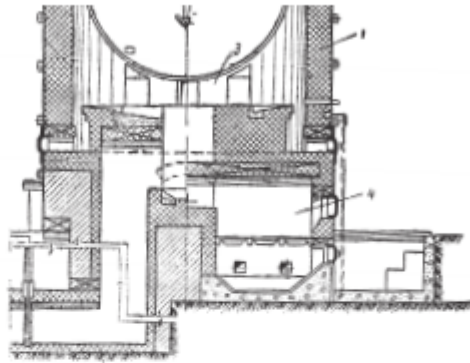
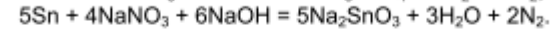
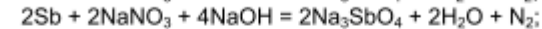
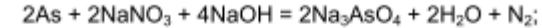


Рис. 1. Схема установки для рафінування свинцю:
1 – цегляна кладка; 2 – сталеве опорне кільце; 3 – донні опори; 4 – топка;
5 – майданчик; 6 – мішалка; 7 – двигун із редуктором.

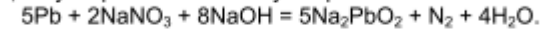
Процес рафінування свинцю від міді інколи називають знеміднюванням. Розчинність міді у свинці зменшується зі зниженням температури. По мірі охолодження в розплаві кристалізується разом зі свинцем мідь, густина якої близька до 9000 кг/м^3 . Густина рідкого свинцю з домішками складає $\sim 10000 \text{ кг/м}^3$. Тому мідь, що кристалізується, впливає на поверхню свинцевого розплаву. Ступінь видалення міді тим більший, чим нижча температура розплавленого свинцю. Щоб менше захоплювалося свинцю закристалізованою міддю, котел із розплавом спочатку охолоджують із малою швидкістю до температури $450\text{-}500^\circ\text{C}$ і збирають з поверхні ванни тверді ("сухі") утворення. Потім котел охолоджують інтенсивніше до температури $330\text{-}340^\circ\text{C}$ і видаляють в'язку масу, що містить мідь і свинець. Зібрану масу свинцю з підвищеним вмістом міді ("жирні" утворення) відправляють на перше рафінування. Цей процес називається грубим рафінуванням, і він дозволяє знизити до $0,2\text{-}0,3\%$ вміст міді в рідкому свинці. Для подальшого більш глибокого рафінування у свинець додають сірку. Мідь утворює з сіркою нерозчинний

сульфід Cu_2S , включення якого впливають на поверхню розплаву при його відстоюванні.

Для видалення олова, миш'яку та сурми розплав чорного свинцю обробляють рідким сольовим сплавом $\text{NaOH} + \text{NaCl}$, що містить селітру. Вказані домішки у свинцевому розплаві окислюються за реакціями:



Разом із цими реакціями відбувається окислення невеликої кількості свинцю з утворенням плюмбіту натрію:



Із наведених рівнянь видно, що хлорид натрію не бере участі в хімічних реакціях, а слугує тільки для збільшення об'єму сольового розплаву та зниження його в'язкості.

Для рафінування від As, Sb та Sn свинець перекачують насосом через шар сольового розплаву (рис. 2), і він краплями надходить у котел. Сполуки, що містять домішки, залишаються в сольовому розплаві. По мірі накопичення домішок лужний розплав густіє, і його необхідно замінити.

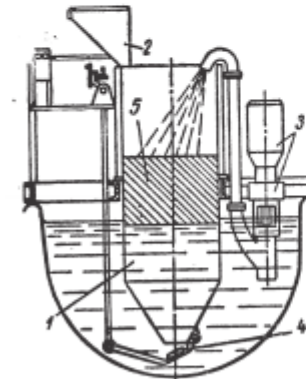


Рис. 2. Схема процесу лужного рафінування свинцю:
1 – реакційний циліндр; 2 – бункер для селітри; 3 – насос із електроприводом; 4 – клапан; 5 – шар сольового розплаву.

Насичений домішками лужний розплав перероблюють гідрометалургійним способом і одержують: арсенат кальцію для сільського господарства; антимоніт натрію, який застосовують для виплавки сурми; а також луг, що знову використовують для рафінування свинцю.

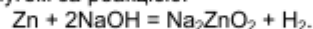
Для рафінування від срібла й золота в розплавлений свинець, температура якого складає 450°C , додають цинк. Срібло та золото з цинком утворюють хімічні сполуки та тверді розчини, температури плавлення яких вищі, ніж свинцю ($\text{Ag}_2\text{Zn} - 665^\circ\text{C}$, $\text{Au}_3\text{Zn}_5 - 664^\circ\text{C}$, $\text{AgZn}_5 - 636^\circ\text{C}$, $\text{AuZn}_5 - 475^\circ\text{C}$, $\text{AuZn} - 725^\circ\text{C}$). Ці сполуки мають меншу, порівняно зі свинцем, густину. Тому вони концентруються над розплавом і утворюють на його поверхні шар піни, яка містить благородні метали, свинець та цинк.

Цинк, який має вищу пружність парів порівняно зі свинцем та благородними металами, виділяють із піни дистиляцією. Для дистиляції цинку піну нагрівають у графітовій реторті протягом 5-8 годин за температури 1100-1200°C. Пари цинку, що утворюються в реторті, конденсують. Для запобігання окислення цинку в реторту разом із піною завантажують 3-4% дрібного деревного вугілля або антрациту. Одержаний при цьому конденсат цинку застосовують для рафінування свинцю від срібла та золота.

Сплав свинцю з благородними металами піддають купеляції, у результаті якої свинець окислюють повітрям до глету (PbO) в невеликих відбивних печах за температури 1200°C. Після наповнення ванни розплавом, що містить благородні метали, проводять окислення залишків свинцю. Очищений рідкий сплав золота зі сріблом розливають у виливниці й відправляють на афінажні заводи для їхнього додаткового рафінування та розділення.

Після видалення сірки та цінних металів у рідкому свинці залишається цинк в кількості біля 0,7% від маси розплаву. Рафінування свинцю від цинку здійснюють шляхом відгонки його у вакуумі. Свинець у вакуумній камері розпилюють на краплі. Велика сумарна поверхня крапель сприяє швидкому випаровуванню цинку. Пари цинку, що утворюються у вакуумній камері, конденсують.

На багатьох заводах цинк видаляють із свинцевого сплаву лужним способом. При цьому селітру не використовують тому, що цинк добре окислюється лугом за реакцією:



Очищення свинцю від вісмуту проводять за допомогою магнію та кальцію за температури ~ 350°C. Магній вводять у рідкометалеву ванну чушками, а кальцій – за допомогою свинцевої лігатури, що містить 3% Ca. Ці елементи утворюють із вісмутом хімічні сполуки (Bi₃Ca – 507°C, Bi₂Ca₃ – 928°C, Bi₂Mg – 715°C), які мають більш високі температури плавлення, ніж свинець. Через підвищену густину свинцю сполуки, що утворюються в розплаві, спливають на поверхню ванни.

Рафінування свинцю тільки кальцієм дозволяє зменшити вміст вісмуту в металі до 0,05%. При комплексній обробці розплаву кальцієм і магнієм концентрація вісмуту у свинці знижується до 0,008%. Невелика добавка стибію знижує вміст Ві до 0,004-0,006% за рахунок утворення інтерметалідних сполук типу Bi_mSb_n. Після рафінування від вісмуту у свинці залишаються домішки Mg, Ca і Sb, а також невелика кількість цинку, які видаляють із розплаву лужним способом.

Електролітичне рафінування свинцю дозволяє одержувати чистий (96-98%) метал. У процесі електролізу всі домішки, що містять

свинець, переходять у шлам. Для очищення свинцю використовують кремнефтористий електроліт, який одержують шляхом розчинення у воді 18-33% PbSiF₆ і 8-30% H₂SiF₆. За допомогою такого електроліту ефективно рафінують свинець після глибокого знеміднювання його полум'яним способом.

Електроліз свинцю проводять у залізобетонних ваннах, стінки яких захищені асфальтом або вінілпластом. У ванні встановлюють по 20 анодів із чорного свинцю, кожний із яких має вагу по 190 кг і розміри 767×667 мм. Катоди для електролізу виробляють із листів чистого свинцю товщиною біля 1 мм.

Афінажне одержання золота та срібла проводять на спеціальних заводах. Афінаж – це процес роздільного видалення благородних металів зі сплаву й очистка їх від домішок. Сплав, що містить срібла більше, ніж золота, називають доре (d'ore – золото, франц.). Такий сплав спочатку направляють на видалення з нього срібла електролізом. Для електролізу благородних металів використовують сплави, які попередньо очищені від інших домішок і вміщують золото пробою не вище 350. Рафінування сплавів від домішок проводять шляхом продування через розплав повітря або хлору. Електролітом при афінажі служить 1-3%-ний розчин AgNO₃, який підкислюють азотною кислотою.

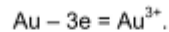
Для електролізу з вихідного сплаву відливають аноди у формі прямокутних плит. Катоди виготовляють із листового срібла або алюмінію. Аноди та катоди розміщують в електролітичних ваннах, які виготовлені з ебоніту, фарфору або кераміки. У процесі електролізу з анодів у розчин переходять Ag, Cu, Pb, Ві та домішки. Золото, платина, селен, телур, сірка та інші, що не розчинюються в електроліті, випадають в осад у вигляді порошкоподібного шламу.

Катодний осад срібла, який має рихлу кристалічну структуру, також концентрується на дні ванни. Для того, щоб цей осад і золотий шлам не змішувалися, аноди розміщують у мішках із тканини. Золотий шлам забирають із анодних мішків, обробляють азотною кислотою і відливають із нього аноди. Якщо шлам вміщує велику кількість платиноїдів, то його розчиняють "царською водкою". Із одержаного розчину висаджують золото хлористим залізом:



Для афінажу золота використовують аноди, що виготовлено зі шламу від електролізу срібла або вихідного сплаву, який містить срібло не вище 200 проби. Аноди відливають у формі прямокутних пластин, а хвилясті катоди виготовляють із алюмінієвого або срібного листа. Електролізні ванни виготовляють із фарфору або вогнетривкого скла і встановлюють під витяжними шафами на електроплитах, якими підігрівають

електроліт до температури 55-65°C. Електролітом слугує розчин 7-10% золота у хлорі (AuCl_3), який підкислено соляною кислотою. Електроліт готують в окремих ваннах шляхом розчинення анодного золота в соляній кислоті. У процесі електролізу на аноді утворюються трьохвалентні іони золота:

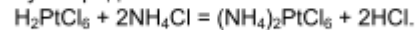


Одночасно з цією реакцією утворюється невелика кількість одновалентних іонів, які взаємодіють між собою і переходять в золото у вигляді осаду:

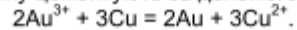


Разом із золотом у шлам на дно ванни осідає хлорид срібла (AgCl). Деяка частина хлориду залишається на анодах у вигляді плівки, яка ускладнює електроліз золота. Для розрихлення цієї плівки через електроліт періодично пропускають змінний струм.

Для попередження накопичення домішок в електроліті його оновлюють (регенерують). Перед регенерацією електроліту з нього спочатку осаджують платину хлоридом амонію:



Одержаний при цьому осад хлорплатинату амонію переводять у порошкоподібну губчасту платину за допомогою прокалювання. Золото з хлоридного розчину цементують за допомогою міді:



Після цементації осад переплавляють і виготовляють із нього нові аноди. Золото залишається на катодах у вигляді щільного осаду, який переплавляють разом із катодами й одержують стандартні злитки.