



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Переработка висмутистых окислов

Алексей Королев^{1, a*}, Сергей Сергейченко^{1, b}, Константин Тимофеев^{2, c},
 Геннадий Мальцев^{1, d, *}, Роман Воинков^{1, e}

¹ Акционерное общество «Уралэлектромедь», пр. Успенский, 1, г. Верхняя Пышма, 624091, Россия

² Технический университет «УГМК-Холдинг», пр. Успенский, 3, г. Верхняя Пышма, 624091, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0002-0338-9774>,  A.Korolev@elem.ru, ^b  <https://orcid.org/0000-0002-3786-7957>,  sesv@elem.ru,

^c  <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>,  K.Timofeev@elem.ru, ^d  <https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>,  mgi@elem.ru,

^e  <https://orcid.org/0000-0001-6697-1596>,  R.Voinkov@elem.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 669.763:661.887

История статьи:

Поступила: 17 июня 2021

Рецензирование: 28 июня 2021

Принята к печати: 17 августа 2021

Доступно онлайн: 15 сентября 2021

Ключевые слова:

Висмутистые окислы

Дроссы

Висмутистый свинец

Шихта

Халькоген

Висмут черновой

Восстановительная плавка

АННОТАЦИЯ

Введение. Статья посвящена вопросу создания экологически безопасной, технологически эффективной и экономически выгодной высокопроизводительной комплексной схемы по переработке свинецсодержащих промпродуктов и отходов, в частности висмутистых окислов и дроссов, образующихся при плавке медеэлектролитного шлама, с получением товарных моноэлементных продуктов. Для решения задачи используется комбинированная технология, основу которой составляют гидromеталлургические операции, позволяющие разделять близкие по свойствам химические элементы с высоким извлечением их в готовую продукцию. Целью работы являлось исследование и разработка принципиальных подходов и рациональных комплексных технологий переработки висмутистых дроссов и окислов – промпродуктов рафинирования свинца чернового, с использованием восстановительных плавков сырья и обогащенного висмутом шлама, электролизом висмутистого свинца с получением висмута чернового, содержащего $\geq 90\%$ Вi при его прямом извлечении $\geq 70\%$. **Методы.** Проплавление при температуре 1100...1150 °С шихты оптимального состава, содержащей висмутистые окислы, карбонат натрия, диоксид кремния и углерод. Новизной выполненных исследований является снижение содержания благородных металлов и сопутствующих им халькогенов во вторичном медьсодержащем сырье при увеличении количества элементов-примесей. **Результаты и обсуждение.** Совместная плавка (1100...1150 °С) висмутистых окислов, карбоната натрия, диоксида кремния и углерода, взятых в массовом соотношении 100 : (15...66) : (11...25) : (5...7), позволяет перевести 89,0...93,6 % висмута и 99,5...99,7 % свинца из исходных окислов в висмутистый свинец, содержащий $\sim 7\%$ Вi и $\sim 80\%$ Рb. Основной фазой Рb-Вi сплава является элементный свинец. Повышенный расход флюсов ведет к росту количества бедных по целевым металлам оборотных силикатных шлаков, в которые переходит, %: 1,4 Вi; 2 Рb; 47 Zn; 23 Sb; 33 Sn. Основные фазы шлака: $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, MgO, Pb, ZnS, PbS. Практическая значимость определяется оптимальным режимом восстановительной плавки висмутистых окислов (100 %) с получением висмутистого свинца, %: 66 Na_2CO_3 , 25 SiO_2 , 5 С; температура процесса – 1150 °С. Наличие примесей обуславливает необходимость введения в технологическую схему переработки висмутистых окислов операций реагентной обработки висмутистого свинца. Обезмеживание и щелочное смягчение позволяют получить Рb-Вi-сплав, пригодный для переработки пирозелектрометаллургическим способом.

Для цитирования: Переработка висмутистых окислов / А.А. Королев, С.В. Сергейченко, К.Л. Тимофеев, Г.И. Мальцев, Р.С. Воинков // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 3. – С. 155–165. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-155-165.

Введение

Сокращение количества кондиционного сырья для цветной металлургии стимулирует разработку экономически обоснованных технологий по извлечению цветных и редких металлов

*Адрес для переписки

Мальцев Геннадий Иванович, д.т.н., с.н.с.

Акционерное общество «Уралэлектромедь»,

пр. Успенский, 1,

624091, г. Верхняя Пышма, Россия

Тел.: 8 (922) 144-60-65, e-mail: mgi@elem.ru

из промежуточных продуктов и производственных отходов с получением товарных продуктов [1–5]. Одной из стадий пирометаллургического рафинирования свинца чернового в филиале ПСЦМ АО «Уралэлектромедь» является очистка от висмута по способу Кролля–Беттертона путем введения в расплав кальция и магния [6–8]. Образующиеся висмутистые дроссы состава, %: 3...5 Вi, 80...85 Рb, перерабатывают плавлением при температуре 500...600 °С с добавлением

NaNO_3 и NaOH . В результате получают щелочной сплав – висмутистые окислы, состава, %: 1...5 Bi; 60...70 Pb, направляемые в цикл рафинирования свинца, и Pb-Bi-сплав (1...12 % Bi) марок ССВ-1, ССВ-3, ССВ-6, ССВ-9, ССВ-12, отгружаемый потребителю. Оборачивание висмутистых окислов приводит к накоплению ценных металлов в технологическом цикле, а Pb-Bi-сплав ограниченно востребован, что требует расширения номенклатуры товарной продукции, включая повышение степени ее готовности и создание дополнительной добавленной стоимости.

Производство висмута чернового при переработке висмутистых дроссов и окислов возможно с применением пиро- [9–11], гидро- [12–14], пироэлектро- [15–17] и гидроэлектрометаллургического [18–20] способов. Перспективными для модернизации в филиале ПСЦМ следует считать электрометаллургические технологии, реализуемые через две основные производственные схемы.

Первый вариант реализации гидроэлектрометаллургического способа включает: восстановительную плавку окислов с добавлением карбоната натрия, кварца и коксика с получением шлака, перерабатываемого в медеплавильном производстве, пыли, возвращаемой на плавку, и висмутистого свинца, отливаемого в аноды с последующим электролизом в кремнефтористом растворе с получением обратного катодного свинца и анодного шлака, подвергнутого промывке и сушке; плавку шлака в смеси с углем и содой с получением обратного шлака и слитков товарного висмута чернового; плавку обратного шлака в смеси с углем и содой с получением утилизируемого отвального шлака и слитков товарного висмута чернового [21].

Второй вариант реализации пироэлектрометаллургического способа включает: восстановительную плавку окислов с получением шлака, пыли и слитков висмутистого свинца; электролиз последнего в расплаве хлоридов с получением катодного свинца и слитков обогащенного висмутистого свинца; вторичную электролитическую переработку слитков в расплаве хлоридов с получением катодного свинца и слитков товарного висмута чернового [22].

Висмут из его кислородных соединений получают восстановительной плавкой в расплаве едкого натра в присутствии элементной серы,

при этом плавку ведут в присутствии угля при соотношении висмут : щелочь : уголь : сера, равном 1 : (0,8...1,8) : (0,04...0,16) : (0,02...0,08) [23]. Низкотемпературная восстановительная плавка включает смешивание висмутсодержащего материала и крахмала, плавление с получением висмута чернового. Крахмал, как восстановитель, позволяет понизить температуру восстановления до 800...850 °С и повысить прямое извлечение висмута до ~95 % [24]. Оба последних способа представляют интерес применительно к переработке окисленных дроссов.

Целью работы являлось исследование и разработка принципиальных подходов и рациональных комплексных технологий переработки висмутистых дроссов и окислов – промпродуктов рафинирования свинца чернового с использованием восстановительных плавок сырья и обогащенного висмутом шлака, электролизом висмутистого свинца с получением висмута чернового, содержащего ≥ 90 % Bi при его прямом извлечении ≥ 70 %.

Задачи исследований: оценка вещественного состава исходных окислов и полученных продуктов; экспериментальное моделирование базового передела схемы – плавки окислов с добавлением карбоната натрия, диоксида кремния и углеродистого восстановителя; обоснование основных переделов предложенной технологической схемы.

Методика исследований

Для получения висмутистого свинца при температуре 1100...1150 °С проплавляют шихту, содержащую висмутистые окислы, карбонат натрия, диоксид кремния и углерод (табл. 1). Компоненты шихты перемешивали и помещали в алундовый тигель; который устанавливали в электропечь сопротивления с углеграфитовым нагревателем, накрывали сверху графитовым тиглем и разогревали печь до заданной температуры.

После расплавления шихты проводили изотермическую выдержку в течение 20 мин; тигель с расплавом вынимали из печи, снова накрывали графитовым тиглем и охлаждали на воздухе; осуществляли весовой и химический анализ продуктов плавки.

Предполагалось, что переплав окислов приведет к расслаиванию расплава на металлическую и оксидную фазы, однако желаемого результата достигнуто не было (опыт 1, табл. 1). Не наблюдалось расслаивания и при добавлении в шихту плавки углеродистого восстановителя (опыт 2, табл. 1), который использовали с некоторым избытком от стехиометрически необходимого для восстановления свинца и висмута из оксидов, из-за наличия в оксидах значительных количеств тугоплавких соединений ($Zn_xPb_{1-x}O$, $CaPbO_{3-x}$ и др.). Поэтому дальнейшие плавки вели с добавлением в шихту флюсов для ошлакования тугоплавких оксидов: расход Na_2CO_3 вычисляли из расчета достижения в шихте отношения суммарной массы свинца и висмута к массе $NaOH$ от 1 до 10, а SiO_2 – из условия получения шлака, содержащего 38...50 % SiO_2 (опыты 3, 4, табл. 1).

Пробы перерабатываемых висмутистых окислов, образующихся в цикле рафинирования свинца черного в филиале ПСЦМ АО «Урал-электромедь», и продукты плавления исходной шихты (Pb-Bi-сплав; шлак; пыль) исследовали различными физико-химическими методами. Гранулометрический состав определяли методом ситового анализа с использованием стандартного набора сит; насыпную плотность – взвешиванием в сосуде известного объема; истинную плотность – с помощью мерной колбы; влажность – высушиванием. Для изучения элементного состава навески окислов измельчали в лабораторном истирателе до крупности менее 0,1 мм. Химический состав анализируемых материалов определен методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Optima 4300 DV) и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (S4 Explorer). Фазо-

вый состав оценен методом рентгенофазового анализа на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2 в $Cu K\alpha$ -излучении, последующая идентификация фаз проведена с привлечением базы данных ICDD 2013. Для определения элементного состава фаз использован растровый электронный микроскоп JSM-59000LV со встроенным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром OXFORD INCA Energy 200.

Результаты и их обсуждение

Полученные результаты (табл. 2) подтверждают, что добавление в шихту флюсов и восстановителя ведет к выделению трех фаз: металлической, аккумулирующей висмут и свинец; шлаковой, в которую переходит основное количество оксидов; и пылегазовой, концентрирующей элементы и соединения с высокой упругостью паров. В опытах 3,4 (табл. 2) из исходных окислов извлекается, %: 89,0...93,6 Bi; 99,5...99,7 Pb; 0,2...0,4 Zn; ~30 Sb; 7,2 Sn с переходом в висмутистый свинец состава, %: 7,06...7,32 Bi; 80,6...81,6 Pb.

По данным рентгенофазового анализа, основными фазами Pb-Bi-сплава (опыты 3, 4) являются элементный свинец и галенит PbS (рис. 1).

Повышение расхода флюсов (опыт 4, табл. 1, 2) ведет к росту массы выделяемых шлаков с 44,8 до 93,1 % от количества окислов. Получены силикатные шлаки бедные по целевым металлам, %: 0,06...0,08 Bi; 1,23...1,81 Pb; 3,3...6,7 Zn; 0,6...1,2 Sb; 0,7...1,6 As; 0,5...1,2 Sn; 17,9...21,6 SiO_2 ; 22,5...36,7 Na_2O ; 3,9...7,4 MgO ; 2,5...6,3 CaO , в которые переходит, %: 0,5...1,4 Bi; 1,5...2,0 Pb; ~47 Zn; 23 Sb; 34,1...39,9 As; 27,8...34,4 Sn. Фазовый состав шлаков (опыты 3, 4) представлен на рис. 2.

Таблица 1

Table 1

Состав шихты для получения висмутистого свинца
Composition of the charge for the production of bismuth lead

Опыт / Experiment	Окислы, г / Oxides, g	Na_2CO_3 , г / Na_2CO_3 , g	SiO_2 , г / SiO_2 , g	Графит, г / Graphite, g
1	100	–	–	–
2	100	–	–	5
3	100	15	11	7
4	100	66	25	5

Продукты плавки висмутистых окислов при температуре 1150 °С
Bismuth oxide melting products at a temperature of 1,150 °C

Продукт, кол-во, г Product/ Q-ty, g	Опыт № 3: Содержание (β), % / Распределение (ε) компонента, % Experiment No 3: Content (β), % / Distribution (ε) of the component, %					
	Bi	Pb	Zn	Sb	As	Sn
Сплав 67,3/ Alloy 67.3	7,06/89,0	81,64/99,0	0,03/0,4	1,15/32,2	–	0,17/7,2
Шлак 44,8/ Slag 44.8	0,06/0,5	1,81/1,0	6,72/46,9	1,24/23,1	1,55/39,9	1,17/33,6
Пыль 20,8/ Dust 20.8	2,69/10,5	–	16,29/52,8	5,16/44,7	5,03/60,1	4,43/59,1
Продукт, кол-во, г/ Product Q-ty, g	Опыт № 4: Содержание (β), % / Распределение (ε) компонента, % Experiment No 4: Content (β), % / Distribution (ε) of the component, %					
	Bi	Pb	Zn	Sb	As	Sn
Сплав 68,3/ Alloy 68.3	7,32/93,6	80,55/99,7	0,02/0,2	1,07/30,4	–	–
Шлак 91,3/ Slag 91.3	0,08/1,4	1,23/2,0	3,31/47,0	0,61/23,1	0,65/34,1	0,46/27,2
Пыль 36,4/ Dust 36.4	0,73/5,0	–	3,39/52,7	3,07/46,5	3,15/65,9	3,12/72,8

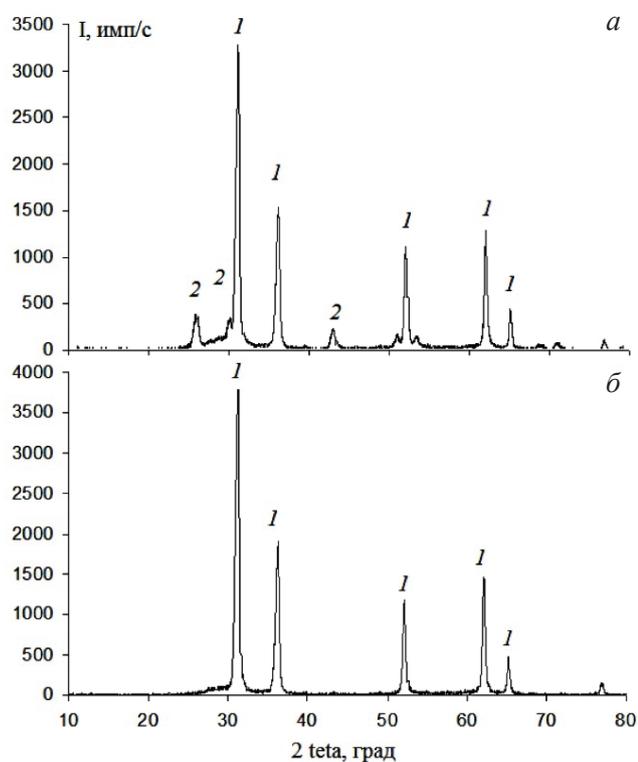


Рис. 1. Дифрактограммы висмутистого свинца:

а – опыт 4; б – опыт 3; 1 – Pb; 2 – PbS

Fig. 1. Diffractograms of bismuth lead:

а – experiment 4; б – experiment 3; 1 – Pb; 2 – PbS

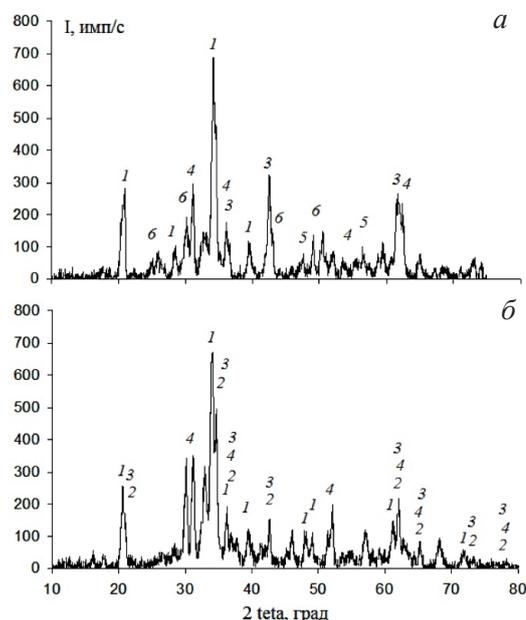


Рис. 2. Дифрактограммы шлаков при получении висмутистого свинца:

а – опыт 4; б – опыт 3; 1 – $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$; 2 – $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$; 3 – MgO; 4 – Pb; 5 – ZnS; 6 – PbS

Fig. 2. Diffractograms of slags in the production of bismuth lead:

а – experiment 4; б – experiment 3; 1 – $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$; 2 – $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$; 3 – MgO; 4 – Pb; 5 – ZnS; 6 – PbS

Для оптимизации операций восстановительной плавки висмутистых окислов варьировали количество флюсов (Na_2CO_3 , SiO_2) и восстановителя (графит), взятых в массных соотношениях (табл. 3)

Количество флюсов взято на основе предварительного расчета составов шлаков в бинарной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, позволяющего прогнозировать температуру плавления последних. Расчет вели в двух вариантах исходя из возможности формирования как мета-, так и орто-силикатов натрия, для чего долю SiO_2 поддерживали на уровне 45...75 % масс. согласно температуре ликвидуса 800...1100 °С.

Критерием оптимальных режимов основных операций восстановительной плавки висмутистых окислов является степень извлечения целевых металлов в металлическую фазу (табл. 4 и 5).

Расход флюсов является основополагающим на показатели плавки. Для опытов 5, 7 расчетный состав шлаков, %: 42,4...78,2 Na_2O ; 21,8...57,6 SiO_2 исходя из диаграммы состояния двойной системы, должен способствовать расслоению фаз, которое на практике не фиксируется, что свидетельствует об отсутствии полного расплавления материала. Дополнительную информацию можно получить путем перехода к тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$, где фигуративные точки предполагаемых составов шлака, %: 67,8...70,2/33,8...36,3 Na_2O ; 19,6...22,4/41,9...46,0 SiO_2 ; 9,9...10,2/20,2–21,8 CaO попадают в области с температурами ликвидуса 1200...1500 °С, значительно превышающими заданную температуру.

Аналогичные рассуждения можно применить по составу шлака в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$. Рассмотрение много-

Таблица 3

Table 3

Состав шихты для восстановительной плавки висмутистых окислов
Composition of the charge for reducing melting of bismuth oxides

Опыт / Experiment	Окислы, г / Oxides, g	Na_2CO_3 , г / Na_2CO_3 , g	SiO_2 , г / SiO_2 , g	Графит, г / Graphite, g
5	100	15	11	7
6	100	15	26	5
7	100	22	13	3
8	100	33	12,5	5
9	100	66	25	5

Таблица 4

Table 4

Результаты плавки висмутистых окислов при температуре 1150 °С
Results of melting of bismuth oxides at a temperature of 1150 °С

Оптимизация состава шихты Optimization of the charge composition						
Продукт, кол-во, г / Product, Q-ty, g	Опыт № 6: Содержание (β), % / Распределение (ϵ) компонента, % Experiment No 6: Content (β), % / Distribution (ϵ) of the component, %					
	Bi	Pb	Zn	Sb	As	Sn
Сплав 67,3 / Alloy 67.3	7,06/89,0	81,64/99,0	0,03/0,4	1,15/32,2	–	0,17/7,2
Шлак 44,8 / Slag 44.8	0,06/0,5	1,81/1,0	6,72/46,9	1,24/23,1	1,55/39,9	1,17/33,6
Пыль 20,8 / Dust 20.8	2,69/10,5	–	16,29/52,8	5,16/44,7	5,03/60,1	4,43/59,1

Оптимизация состава шихты Optimization of the charge composition						
Продукт, кол-во, г/ Product, Q-ty, g	Опыт № 8: Содержание (β), % / Распределение (ε) компонента, % Experiment No 8: Content (β), % / Distribution (ε) of the component, %					
	Bi	Pb	Zn	Sb	As	Sn
Сплав 68,3/ Alloy 68.3	7,32/93,6	80,55/99,7	0,02/0,2	1,07/30,4	–	–
Шлак 91,3/ Slag 91.3	0,08/1,4	1,23/2,0	3,31/47,0	0,61/23,1	0,65/34,1	0,46/27,2
Пыль 36,4/ Dust 36.4	0,73/5,0	–	3,39/52,7	3,07/46,5	3,15/65,9	3,12/72,8
Продукт, кол-во, г/ Product, Q-ty, g	Опыт № 9: Содержание (β), % / Распределение (ε) компонента, % Experiment No 9: Content (β), % / Distribution (ε) of the component, %					
	Bi	Pb	Zn	Sb	As	Sn
Сплав 68,3/ Alloy 68.3	7,32/93,6	80,55/99,7	0,02/0,2	1,07/30,4	–	–
Шлак 91,3/ Slag 91.3	0,08/1,4	1,23/2,0	3,31/47,0	0,61/23,1	0,65/34,1	0,46/27,2
Пыль 36,4/ Dust 36.4	0,73/5,0	–	3,39/52,7	3,07/46,5	3,15/65,9	3,12/72,8
Наработка висмутистого свинца Operating time of bismuth lead						
Продукт, кол-во, г/ Product, Q-ty, g	Опыт № 9: Содержание (β), % / Распределение (ε) компонента, % Experiment No 9: Content (β), % / Distribution (ε) of the component, %					
	Bi	Pb	Zn	Sb	As	Sn
Сплав 67,5–74/ Alloy 67.5–74	4,32–8/ 59,9–96	52,3–86,7/ 70,1–97	0,03–0,34/ 0,4–3,7	2,5–2,9/ 71,3–84,8	0,28–0,76/ 11,2–29,6	0,7–0,93/ 30,4–44,3
Шлак 73–91/ Slag 73–91	0,03–1,2/ 0,5–20,4	0,3–15,3/ 0,4–25,3	0,08–13,3/ 3,6–78,2	0,23–1,47/ 7,1–55,7	0,67–6,68/ 28,4–48,3	0,76–5,42/ 41–54,9
Пыль 36–55,5/ Dust 36–55.5	–	–	–	–	–	–

компонентных фазовых диаграмм приводит к получению аналогичных результатов.

Увеличение расхода SiO_2 до 26 % от окислов при сохранении доли Na_2CO_3 на уровне 15 % (опыт № 7) ведет к выделению металлической и шлаковой фазы. Из полученного висмутистого свинца (выход 60 % от окислов), содержащего 8,2 % Bi и 93,4 % Pb, извлекается 90...92 % этих металлов. Шлак (62 % от окислов) при невысоком содержании висмута (0,11 % масс.) отличается большей долей свинца (до 23,4 % масс.).

Третьим продуктом плавки (24,1 % от окислов) является пылегазовая смесь. В целом при

приемлемых показателях плавки такое соотношение флюсов переводит фигуративную точку состава шлака (%: 23,1 Na_2O , 63,0 SiO_2 , 13,9 CaO) в область, где температура ликвидуса достигает 1200 °С, вследствие чего незначительные отклонения от заданных расходов при дозировке флюсов, возможные при практической реализации процесса, приведут к нарушению его хода.

К аналогичным результатам привело повышение расхода Na_2CO_3 до 33 % от количества окислов при фиксации доли SiO_2 на уровне 12,5 %. В этом варианте 55 %-й выход металлического сплава состава, %: 7,3 Bi; 80,2 Pb,

Состав шлаков в бинарной системе Na₂O–SiO₂
Composition of slags in the Na₂O–SiO₂ binary system

Содержание в шихте, масс. %/ Content in the charge, mass. %				Содержание в шлаке, масс. %/ Content in the slag, mass. %			
				расчетное/ estimated value		фактическое/ actual value	
Оксиды Oxides	Na ₂ CO ₃	SiO ₂	C	Na ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂
100	15	11	7	46,5...78,2	21,8...53,5	–	–
	22	13	3	42,4...75,2	24,8...57,6	–	–
	15	26	5	26,9...78,2	21,8...73,2	25	75
	33	12,5		43,3...75,9	24,1...56,7	65,6	34,4
	66	25		27,6...61,2	38,8...72,4	44,7...60,8	39,2...55,3

отличается низким извлечением висмута (75 %) и свинца (80 %). Выход шлака составил 71 %, его состав, %: 0,8 Bi; 12,9 Pb, фигуративная точка которого на диаграмме Na₂O–SiO₂–CaO, %: 68,4 Na₂O, 21,7 SiO₂, 9,9 CaO, близко соседствует с областью, в которой ранее раскисления отмечено не было, в связи с чем для реализации процесса на практике потребуется высокая точность дозировки флюсов. Выход пыли и газа при плавке – 24,1 % от содержания окислов. Изменение состава шихты в сторону одновременного увеличения долей Na₂CO₃ (66 %) и SiO₂ (25 %) также ведет к раскислению конденсированных фаз. Свинцово-висмутовый сплав с выходом 62 % содержит, %: 7,7 Bi; 84,2 Pb, при этом целевые металлы количественно извлекаются в сплав (%)– 89 Bi; 94 Pb. Закономерно увеличивается выход шлака (до 103 % от количества окислов), с невысоким содержанием висмута и свинца, %: 0,66 Bi; 11 Pb, обеспечиваемые положением отвечающей его составу фигуративной точки на диаграмме Na₂O–SiO₂–CaO, %: 23,7 Na₂O, 62,1 SiO₂, 14,2 CaO, соответствующей области с температурами ликвидуса 1100...1150 °C. Отмечено повышение до 30,9 % выхода пылегазовой смеси. Расход восстановителя ~5 % отвечает данным практики переработки аналогичного сырья, заданный с учетом большого избытка от количества, стехиометрически необходимого для восстановления свинца и висмута из оксидов, и его изменение не оказывает существенного влияния на результаты плавки.

Таким образом, установленный в опыте 9 режим восстановительной плавки висмутистых окислов, %: 66 Na₂CO₃; 25 SiO₂; 5–7 C, при температуре 1150 °C является оптимальным. Совместная плавка висмутистых окислов, Na₂CO₃, SiO₂ и углерода, взятых в соотношениях 100 : 15 : 26 : 5 и 100 : (33–66) : (13–26) : (5–7), позволяет выделить висмутистый свинец с выходом 61,8...74,0 % от содержания окислов, состава, %: 7,1...8,0 Bi; 81,3...86,1 Pb; 0,08 Zn; 2,54 Sb; 0,76 As; 0,70 Sn; 0,99 Cu; 0,03 Ag. Извлечение металлов в сплав, %: 95,6 Bi; 94,6 Pb; 0,8 Zn; ~71,3 Sb; 30,4 Sn; 67,5 Cu. По данным рентгенофазового анализа, основной фазой свинцово-висмутового сплава является элементный свинец.

Получен силикатный шлак с выходом 73...103 % от окислов состава, %: 0,03...1,20 Bi; 0,3...15,4 Pb; 5,9 Zn; 0,25 Sb; 0,99 As; 0,76 Sn; 0,02 Cu; 0,001 Ag; 24,0 SiO₂; 55,6 Na₂O; 7,7 MgO; 6,9 CaO; 0,5 FeO, в который переходит, %: 6,6 Bi; 7,7 Pb; 78,2 Zn; 8,7 Sb; 41 Sn; 4,8 Cu. Фазовый состав шлака: Na₂CaSiO₄, Na₄Mg₂Si₃O₁₀, MgO, Pb. Третьим продуктом плавки является пылегазовая смесь (40...43 %), в которой концентрируется часть ценных компонентов шихты, %: 21,0 Zn; 20,0 Sb; 22,1 As; 28,6 Sn; 27,7 Cu. В результате установлен режим восстановительной плавки висмутистых окислов (100 %), рекомендуемый для выполнения дальнейших исследований и расчетов, %: 66 Na₂CO₃; 25 SiO₂; 5...7 C; температура процесса – 1150 °C.

Содержание примесей в полученном сплаве значительно превышает принятое в практике

аналогичных производств, что может создать серьезные затруднения при прямой пироэлектрометаллургической переработке висмутистого свинца. Подтверждением этому служат результаты лабораторного эксперимента по электролитическому рафинированию висмутистых дрессов, %: 0,1...1,2 Bi; 0,6...12,0 Zn; 0,3 Sb; остальное Pb филиала ПСЦМ АО «Уралэлектромедь». Электролитом служил расплав эквимольной эвтектической смеси $PbCl_2$ и KCl , температура процесса – 823 К (550 °С). Установлено, что наряду с висмутом (6,4...30 % Bi) в анодном продукте в большом количестве накапливалась более электроположительная сурьма (16,5 % Sb), исключающая возможность получения висмута чернового. В связи с этим необходимо предусмотреть реагентную обработку сплава (обезмеживание, щелочное смягчение), аналогичную для рафинирования Pb-чернового при минимальных потерях висмута с Cu-шликерами и щелочными плавками. Сплав после реагентной обработки пригоден для пироэлектрометаллургического способа.

Выводы

1. Совместная плавка (1100...1150 °С) висмутистых окислов, карбоната натрия, диоксида кремния и углерода, взятых в массовом соотношении 100 : (15...66) : (11...25) : (5...7), позволяет перевести 89,0...93,6 % висмута и 99,5...99,7 % свинца из исходных окислов в висмутистый свинец, содержащий 7,06...7,32 % Bi и 80,6...81,6 % Pb. Основной фазой свинцово-висмутового сплава является элементный свинец. Выделяемый сплав пригоден для дальнейшей переработки по известным технологиям с разделением висмута и свинца.

2. Повышенный расход флюсов ведет к росту количества бедных по целевым металлам оборотных силикатных шлаков, %: 0,06...0,08 Bi; 1,23...1,81 Pb; 3,3...6,7 Zn; 0,6...1,2 Sb; 0,7...1,6 As; 0,5...1,2 Sn; 17,9...21,6 SiO_2 ; 22,5...36,7 Na_2O ; 3,9...7,4 MgO; 2,5...6,3 CaO, в которые переходит, %: 1,4 Bi; 2 Pb; 47 Zn; 23 Sb; 33 Sn. Основные фазы шлака: Na_2CaSiO_4 , $Na_4Mg_2Si_3O_{10}$, MgO, Pb, ZnS, PbS.

3. Совместная плавка (1150 °С) висмутистых окислов, карбоната натрия, диоксида кремния и углерода, взятых в массовых соотношениях

100 : 15 : 26 : 5 и 100 : (33–66) : (13–26) : (5–7), позволяет выделить висмутистый свинец (выход 61,8...74,0 % от содержания окислов) состава, %: 7,1...8,0 Bi; 81,3...86,1 Pb; 0,08 Zn; 2,54 Sb; 0,76 As; 0,70 Sn; 0,99 Cu; 0,03 Ag. Извлечение металлов в сплав, %: 95,6 Bi; 94,6 Pb; 0,8 Zn; 71,3 Sb; 30,4 Sn; 67,5 Cu. Основная фаза сплава – элементный свинец.

4. Повышенный расход флюсов (66 % Na_2CO_3 , 25 % SiO_2 от Bi-окислов) обеспечивает получение легкоплавкого оборотного силикатного шлака (выход 73...103 % от Bi-окислов) состава, %: 0,03...1,20 Bi; 0,3...15,4 Pb; 5,9 Zn; 0,25 Sb; 0,99 As; 0,76 Sn; 0,02 Cu; 24,0 SiO_2 ; 55,6 Na_2O ; 7,7 MgO; 6,9 CaO; 0,5 FeO. В шлак извлечено, %: 6,6 Bi; 7,7 Pb; 78,2 Zn; 8,7 Sb; 41,0 Sn; 4,8 Cu. Основные фазы: Na_2CaSiO_4 , $Na_4Mg_2Si_3O_{10}$, MgO, Pb.

5. Определен оптимальный режим восстановительной плавки висмутистых окислов (100 %) с получением висмутистого свинца, %: 66 Na_2CO_3 , 25 SiO_2 , 5...7 C; температура процесса – 1150 °С. Наличие примесей обуславливает необходимость введения в технологическую схему переработки висмутистых окислов операций реагентной обработки висмутистого свинца. Обезмеживание и щелочное смягчение позволят получить Pb-Bi сплав, пригодный для переработки пироэлектрометаллургическим способом.

Список литературы

1. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с. – ISBN 5-7692-0404-4.
2. Эмели Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993. – 256 с. – ISBN 5-03-002422-0.
3. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. – М.: Metallurgia, 1977. – 280 с.
4. Польшанский И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с. – ISBN 5-628-00259-3.
5. Федоров П.И. Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий. – М.: МИХМ, 1986. – 92 с.
6. Mechanism of debismuthizing with calcium and magnesium / D. Lu, Z. Jin, Y. Chang, S. Sun // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – Vol. 23. – P. 1501–1505. – DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62622-9.
7. Castle J.F., Richards J.H. Lead refining: current technology and a new continuous process // Advance in



Extractive Metallurgy / W.T. Denholm. – London: The Institution of Mining and Metallurgy, 1977. – P. 217–234. ISBN 0900488379.

8. *Hibbins S.G., Closset B., Bray M.* Advances in the refining and alloying of low-bismuth lead // *Journal of Power Sources.* – 1995. – Vol. 53. – P. 75–83. – DOI: 10.1016/0378-7753(94)02007-P.

9. *Betterton J.O., Lebedeff Y.* Debismuthing lead with alkaline earth metals // *Transactions of AIME.* – 1936. – Vol. 121. – P. 205–225.

10. *Evers D.* Debismuthing by the Kroll–Betterton process // *Metallhüttenw.* – 1949. – Vol. 2. – P. 129–133.

11. *Davey T.R.A.* Debismuthing of lead // *Journal of Metals.* – 1956. – Vol. 3. – P. 341–350.

12. *Iley J.D., Ward D.H.* Development of a continuous process for the fine debismuthizing of lead // *Advance in Extractive Metallurgy / W.T. Denholm.* – London: The Institution of Mining and Metallurgy, 1977. – P. 133–139. – ISBN 0900488379.

13. *Hancock P., Harris R.* Solubility of calcium–magnesium–bismuth intermetallic in molten lead // *Candian Metallurgy Quarterly.* – 1991. – Vol. 30. – P. 275–291.

14. *Lu D., Liu X., Ye G.* Thermodynamical analysis of debismuthizing mechanism with calcium and magnesium // *Journal of Shenyang Institute of Gold Technology.* – 1997. – Vol. 16, iss. 2. – P. 110–115.

15. *Davey T.R.A.* The physical chemistry of lead refining // *Lead-Zinc-Tin'80: Proceedings of the World Symposium on Metallurgy and Environmental Control.* – TMS-AIME: Metallurgical Society of AIME, 1980. – P. 477–506. – ISBN 0895203588. – ISBN 9780895203588.

16. *Lu D., Jin Z., Jiang K.* Fine debismuthizing with calcium, magnesium and // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* – 2011. – Vol. 21 (10). – P. 2311–2316. – DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61013-3.

17. *Zhang J.S.* A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth // *Corrosion Science.* – 2009. – Vol. 51. – P. 1207–1227. – DOI: 10.1016/j.corsci.2009.03.013.

18. *Manas P., Jung I.H.* Thermodynamic modeling of the Mg–Bi and Mg–Sb binary systems and short-range-ordering behavior of the liquid solutions / P. Ma-

nas, I.H. Jung // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* – 2009. – Vol. 33. – P. 744–754. – DOI: 10.1016/j.calphad.2009.10.002.

19. The thermodynamic properties of calcium intermetallic compounds / M. Notin, J. Mejbar, A. Bouhajib, J. Charles, J. Hertz // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1995. – Vol. 220. – P. 62–75.

20. Extraction of tellurium and high purity bismuth from processing residue of zinc anode slime by sulfation roasting-leaching-electrodeposition process / J. Fan, G. Wang, Q. Li, H. Yang, S. Xu, J. Zhang, J. Chen, R. Wang // *Hydrometallurgy.* – 2020. – Vol. 194. – P. 105348. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105348.

21. Патент 2046832 Российская Федерация, МПК С 22 В 13/00, С 22 В 7/00, С 22 В 13/02. Способ гидрометаллургической переработки щелочного сульфидно-сульфатного сплава от плавки свинцового концентрата / Н.В. Ходов, М.П. Смирнов, О.К. Кузнецов, К.М. Смирнов; заявитель и патентообладатель Ходов Н.В. – № 5056328/02; заявл. 14.09.1992; опубл. 27.10.1995.

22. Патент 1192411 Российская Федерация, МПК С 25 С 3/34. Способ переработки сплавов, содержащих свинец и висмут / О.Г. Зарубицкий, С.Н. Сутурин, А.А. Омельчук, В.Т. Мелехин, Ю.С. Корюков, В.Е. Дьяков, В.Г. Будник, Т.А. Бандур, М.А. Яковлев, В.Д. Никитина; заявитель Институт общей и неорганической химии АН УССР. – № 3646660/02; заявл. 26.09.1983; опубл. 10.07.2012, Бюл. № 19.

23. А. с. 1106162 СССР, МПК С 22 В 30/06. Способ получения висмута из его оксисоединений / Ю.М. Юхин, В.Е. Дьяков, Л.Н. Максимов, А.И. Федченко, В.В. Соболев; заявитель Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН. – № 3611338/02; заявл. 27.06.1983; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 31.

24. Патент 106048224 Китайская Народная Республика, МПК С 22 В 5/02, С 22 В 30/06. Способ ведения низкотемпературной восстановительной плавки висмутсодержащих соединений / Liu Weifeng, Fu Xinxin, Deng Xunbo, et al. (CN); заявитель Central South University. – № 201610501290.7; заявл. 30.06.2016; опубл. 26.10.2016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Recycling of bismuth oxides

Alexey Korolev^{1, a}, Sergey Sergeichenko^{1, b}, Konstantin Timofeev^{2, c},
Gennady Maltsev^{1, d}, Roman Voinkov^{1, e}

¹ JSC "Uralektromed", 1 Prospekt Uspensky, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russian Federation

² «UMMC-Holding Technical University», 3 Prospekt Uspensky, Verkhnyaya Pyshma, 624091, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-0338-9774>, A.Korolev@elem.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0002-3786-7957>, sesv@elem.ru,

^c <https://orcid.org/0000-0002-9525-6476>, K.Timofeev@elem.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0002-0750-0070>, mgi@elem.ru,

^e <https://orcid.org/0000-0001-6697-1596>, R.Voinkov@elem.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 17 June 2021

Revised: 28 June 2021

Accepted: 17 August 2021

Available online: 15 September 2021

Keywords:

Bismuth oxides

Throttles

Bismuth lead

Charge

Chalcogen

Rough bismuth

Restorative melting

ABSTRACT

Introduction. The paper is devoted to the creation of an environmentally safe, technologically efficient and cost-effective high-performance integrated scheme for the recycling of lead-containing industrial products and waste, in particular, bismuth oxides and drosses formed during the melting of copper-electrolyte sludge, with the production of commodity mono-element products. To solve the problem, a combined technology is used, which is based on hydrometallurgical operations that allow separating chemical elements with similar properties with high extraction into finished products. The aim of the work is to study and develop fundamental approaches and rational integrated technologies for recycling bismuth drosses and oxides-industrial products of refining rough lead, using reducing melts of raw materials and bismuth-enriched sludge, electrolysis of bismuth lead to obtain rough bismuth containing $\geq 90\%$ Bi with its direct extraction of $\geq 70\%$. **Methods and approaches:** melting at a temperature of 1,100...1,150 °C a charge of optimal composition containing bismuth oxides, sodium carbonate, silicon dioxide and carbon. **Novelty:** a decrease in the content of noble metals and accompanying chalcogenes in secondary copper-containing raw materials with an increase in the amount of impurity elements. **Results and discussion:** joint melting (1,100...1,150 °C) of bismuth oxides, sodium carbonate, silicon dioxide and carbon, taken in the mass ratio 100 : (15–66) : (11–25) : (5–7), allows to transfer 89.0 – 93.6 % of bismuth and 99.5 – 99.7 % of lead from the initial oxides to bismuth lead containing ~7 % Bi and ~80 % Pb. The main phase of the Pb-Bi alloy is elemental lead. The increased flux consumption leads to an increase in the amount of recycled silicate slags that are poor in target metals, into which it passes, %: 1.4 Bi; 2 Pb; 47 Zn; 23 Sb; 33 Sn. Main slag phases are following: $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Na}_4\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, MgO, Pb, ZnS, PbS. The practical relevance is determined by the optimal mode of reducing melting of bismuth oxides (100 %) to obtain lead bismuth, %: 66 Na_2CO_3 , 25 SiO_2 , 5 C; the process temperature is 1,150 °C. The presence of impurities makes it necessary to introduce reagent treatment of lead bismuth into the technological scheme for recycling bismuth oxides. Decontamination and alkaline softening will make it possible to obtain a Pb-Bi alloy suitable for pyroelectrometallurgical recycling.

For citation: Korolev A.A., Sergeichenko S.V., Timofeev K.L., Maltsev G.I., Voinkov R.S. Recycling of bismuth oxides. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 155–165. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-155-165. (In Russian).

References

1. Yukhin Yu.M., Mikhailov Yu.I. *Khimiya vismutovykh soedinenii i materialov* [Chemistry of bismuth compounds and materials]. Novosibirsk, SB RAS Publ., 2001. 360 p.
2. Emsley J. *The Elements*. Oxford, Clarendon Press, 1991 (Russ. ed.: Emeli Dzh. *Elementy*. Moscow, Mir Publ., 1993. 256 p. ISBN 5-03-002422-0).
3. Smirnov M.P. *Rafinirovanie svintsa i pererabotka poluproduktov* [Lead refining and processing of semi-products]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 280 p.

* Corresponding author

Maltsev Gennady I., D.Sc. (Engineering), Associate Professor
 JSC "Uralektromed",
 1 Prospekt Uspensky,
 624091, Verkhnyaya Pyshma, Russian Federation
 Tel.: 8 (922) 144-60-65, e-mail: mgi@elem.ru



4. Polyvyannyi I.R., Ablanov A.D., Batyrbekova S.A. *Vismut* [Bismuth]. Alma-Ata, Nauka Publ., 1989. 316 p.
5. Fedorov P.I. *Khimiya i tekhnologiya malykh metallov. Vismut i kadmii* [Chemistry and technology of small metals. Bismuth and Cadmium]. Moscow, MIHM Publ., 1986. 92 p.
6. Lu D., Jin Z., Chang Y., Sun S. Mechanism of debismuthizing with calcium and magnesium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, vol. 23, pp. 1501–1505. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62622-9.
7. Castle J.F., Richards J.H. Lead refining: current technology and a new continuous process. *Advance in Extractive Metallurgy*. London, The Institution of Mining and Metallurgy, 1977, pp. 217–234. ISBN 0900488379.
8. Hibbins S.G., Closset B., Bray M. Advances in the refining and alloying of low-bismuth lead. *Journal of Power Sources*, 1995, vol. 53, pp. 75–83. DOI: 10.1016/0378-7753(94)02007-P.
9. Betterton J.O., Lebedeff Y. Debismuthing lead with alkaline earth metals. *Transactions of AIME*, 1936, vol. 121, pp. 205–225.
10. Evers D. Debismuthing by the Kroll–Betterton process. *Metallhüttenw*, 1949, vol. 2, pp. 129–133.
11. Davey T.R.A. Debismuthing of lead. *Journal of Metals*, 1956, vol. 3, pp. 341–350.
12. Iley J.D., Ward D.H. Development of a continuous process for the fine debismuthizing of lead. *Advance in Extractive Metallurgy*. London, The Institution of Mining and Metallurgy, 1977, pp. 133–139. ISBN 0900488379.
13. Hancock P., Harris R. Solubility of calcium–magnesium–bismuth intermetallic in molten lead. *Candian Metallurgy Quarterly*, 1991, vol. 30, pp. 275–291.
14. Lu D., Liu X., Ye G. Thermodynamical analysis of debismuthizing mechanism with calcium and magnesium. *Journal of Shenyang Institute of Gold Technology*, 1997, vol. 16 (2), pp. 110–115. (In Chinese).
15. Davey T.R.A. The physical chemistry of lead refining. *Lead-Zinc-Tin '80: Proceedings of the World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, TMS-AIME: Metallurgical Society of AIME, 1980, pp. 477–506. ISBN 0895203588. ISBN 9780895203588.
16. Lu D., Jin Z., Jiang K. Fine debismuthizing with calcium, magnesium and antimony. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, vol. 21 (10), pp. 2311–2316. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)61013-3.
17. Zhang J.S. A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, pp. 1207–1227. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.03.013.
18. Manas P., Jung I.H. Thermodynamic modeling of the Mg–Bi and Mg–Sb binary systems and short-range-ordering behavior of the liquid solutions. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2009, vol. 33, pp. 744–754. DOI: 10.1016/j.calphad.2009.10.002.
19. Notin M., Mejbar J., Bouhaijb A., Charles J., Her J. The thermodynamic properties of calcium intermetallic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, vol. 220, pp. 62–75.
20. Fan J., Wang G., Li Q., Yang H., Xu S., Zhang J., Chen J., Wang R. Extraction of tellurium and high purity bismuth from processing residue of zinc anode slime by sulfation roasting-leaching-electrodeposition process. *Hydrometallurgy*, 2020, vol. 194, p. 105348. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105348.
21. Khodov N.V., Smirnov M.P., Kuznetsov O.K., Smirnov K.M. *Sposob gidrometallurgicheskoi pererabotki shchelochnogo sul'fidno-sul'fatnogo plava ot plavki svintsovogo kontsentrata* [Method of hydrometallurgical processing of alkaline sulfide-sulfate melt from melting of lead concentrate]. Patent RF, no. 2046832, 1995.
22. Zarubitsky O.G., Sutorin S.N., Omelchuk A.A., Melekhin V.T., Koryukov Yu.S., Dyakov V.E., Budnik V.G., Bandur T.A., Yakovlev M.A., Nikitina V.D. *Sposob pererabotki splavov, soderzhashchikh svinets i vismut* [Method of processing alloys containing lead and bismuth]. Patent RF, no. 1192411, 2012.
23. Yukhin Yu.M., D'yakov V.E., Maksimov L.N., Fedchenko A.I., Sobolev V.V. *Sposob polucheniya vismuta iz ego oksisoedinenii* [A method for obtaining bismuth from its oxy compounds]. Inventor's Certificate USSA, no. 1106162, 2011.
24. Liu Weifeng, Fu Xinxin, Deng Xunbo, et al. *Method of conducting low-temperature reduction melting of bismuth-containing compounds*. Patent CN, no. 106048224, 2016.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).