



МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 2016/0550.1

(22) 24.06.2016

(45) 05.02.2018, бюл. №5

(72) Жунусова Гулшат Жарасбаевна; Кальянова Ольга Алексеевна

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева"

(56) KZ 14925 B, 16.07.2007

Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов: Автореферат диссертации докт. техн. наук. Екатеринбург, 2006. с.48

KZ 22223 B, 15.01.2010

CN 102586597 A, 18.07.2012

CN 103194599 A, 10.07.2013

RU 2167209 C1, 20.05.2001

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНЫХ ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ СУЛЬФИДНЫХ**

(57) Изобретение относится к гидрометаллургии цветных металлов, в частности, к способам окислительного автоклавного выщелачивания низкосортных сульфидных цинковых концентратов раствором серной кислоты при повышенной температуре с образованием элементной серы и избыточным давлением кислорода в присутствии окислителя - пероксида водорода.

Повышение степени извлечения цинка в раствор достигается в способе путем окислительного

автоклавного выщелачивания низкосортных сульфидных цинковых концентратов с повышенными содержаниями железа (5,59% Fe) и меди (2,06% Cu) раствором серной кислоты с концентрацией 200-300 г/дм³ при Ж:Т=4-5:1; температуре процесса - 150-170°C; продолжительности процесса - 2-3 часа; избыточном давлении кислорода - 0,3-0,4 МПа и расходе пероксида водорода в количестве, соответствующем 100%-ной стехиометрии; расходе ПАВ (лигносульфонат натрия) - 0,6÷1,0% от массы концентрата. При этом температура процесса окислительного автоклавного выщелачивания концентратов превышает температуру плавления образующейся элементной серы (112°C), давление подаваемого кислорода (0,3-0,4 МПа) ниже данного показателя в прототипе (0,6-0,7 МПа), пероксид водорода вводится в качестве дополнительного окислителя. Также при изучении патентной и научно-технической литературы данные об использовании пероксида водорода в качестве окислителя при автоклавном серноокислотном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов не выявлены.

Предлагаемое изобретение позволяет повысить степень извлечения цинка в раствор из низкосортного сульфидного цинкового концентрата до 99,8%.

Изобретение относится к гидрометаллургии цветных металлов, в частности, к способам окислительного автоклавного выщелачивания низкосортных сульфидных цинковых концентратов раствором серной кислоты при повышенной температуре с образованием элементарной серы и избыточным давлением кислорода в присутствии окислителя - пероксида водорода.

В практике металлургии цинка широко применяется классическая комбинированная схема «обжиг концентратов цинка - выщелачивание огарков - очистка растворов - электролиз цинка с получением металлического цинка» [Снурников А.П. Гидрометаллургия цинка. - М.: Металлургия, 1981, с.384].

Недостатками данной схемы являются использование громоздких капиталоемких операций обжига, очистки серосодержащих газов, загрязнение ими атмосферы воздуха, низкое сквозное извлечение цинка из сырья - 60-80%, образование труднорастворимых ферритов и силикатов при обжиге, которые выщелачиваются при повышенной кислотности растворителей, что усложняет в дальнейшем операции очистки растворов и электролиза цинка.

В целях устранения этих недостатков был разработан способ автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ) цинковых богатых и кондиционных цинковых концентратов рядом авторов [Набойченко С.С., Ни Л.П., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. - Екатеринбург. 2002, 940 с.; Parker E.G., Romanchuk S. Pilot plant demonstration of zinc sulfide pressure leaching // Ed. J.M. Cigan, T.S. Mackey and T.J. O'Keefe// Lead-Zinc-Tin' 80 Symp.AIME. N.Y., 1980, P. 407-425 и др.]. Преимуществами АОВ в сравнении с традиционной технологией являются исключение процессов обжига концентратов, очистки газов, совмещение в одном герметичном аппарате процессов окисления и выщелачивания сульфидов металлов, что способствует сокращению капитальных затрат, улучшает экологическую обстановку окружающей среды, т.е. применение АОВ для переработки сырья имеет экономический и экологический эффекты, с одной стороны. Во-вторых, использование АОВ для передела сырья имеет выраженный технологический эффект. Так, применение повышенного давления в аппарате способствует ускорению процесса, глубокому разрушению прочных связей в кристаллической решетке сульфида цинка, повышает степень разделения многокомпонентных смесей по продуктам переработки, исключает образование ферритов; позволяет перевести серу из сульфидов в серу элементарную, которая является экологически безопасной и легко складировуемой.

В связи с постепенным истощением запасов легкообогатимых цинксоодержащих руд в переработку вовлекаются низкосортные сульфидные цинковые концентраты, характеризующиеся низким качеством: снизилось содержание цинка (38-42%), возросло содержание железа (10-14%), меди (24%), кремнезема (6-10%), свинца (4-8%), что затрудняет

их переработку как традиционными, так и автоклавными способами.

Так, в Казахстане в 2004 году в ТОО «Корпорация «Казахмыс» на Балхашском цинковом заводе, впервые в мировой практике, была внедрена технология производства катодного цинка, основанная на АОВ низкосортных сульфидных цинковых концентратов с пониженным содержанием цинка (40-45%) и повышенными содержаниями меди (3-5%) и свинца (1-3%) [С.Б. Садыков. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. - Екатеринбург: УрО РАН. 2006. - с.581]. Однако сегодня данный завод закрыт по следующим причинам: извлечение цинка в растворы АОВ было на уровне 80-85%, достигало 95% при поступлении концентратов с содержанием цинка более 45%; футеровка автоклавов с титановым покрытием и трубопроводов из никельсодержащих сталей оказалась не коррозионностойкой; повышенные расходы лигносульфоната привели к ингибированию поверхности цинковой пыли в процессе цементации меди; из-за ухудшения показателей по очистке растворов электролиты для электролиза оказались не кондиционными, в результате часто горел катодный цинк и, наконец, технология оказалась громоздкой и нерентабельной для переработки низкосортных сульфидных цинковых концентратов.

Таким образом, переработка низкосортных сульфидных цинковых концентратов с высокой степенью извлечения из них цинка различными способами, в том числе способом их окислительного автоклавного выщелачивания раствором серной кислоты, является актуальной проблемой металлургии цинка.

Известен способ окислительного автоклавного выщелачивания низкосортных сульфидных цинковых концентратов, включающий доизмельчение концентратов, автоклавное выщелачивание пульпы в две стадии при температуре 145-155°C под давлением кислородсодержащего газа и с добавлением поверхностно-активных веществ [Пискунов В.М., Ушаков Н.Н. и др. Способ получения цинка из низкосортных сульфидных цинковых концентратов / Патент KZ №22223, опубл. 15.01.2010]. Недостатком данного способа является двустадийность процесса окислительного автоклавного выщелачивания концентрата, следовательно, высокие энергетические затраты.

Известен одностадийный вариант автоклавной переработки сульфидных цинковых концентратов [Предварительный патент KZ №10212, опубл. Бюл. №5 от 15.05.2001, МПК C22B 3/08, C01G 9/06]. Автоклавное окислительное выщелачивание концентратов проводили в следующих технологических условиях: парциальное давление кислорода - 0,2-0,6 МПа; температура пульпы - 120-160°C; расход ПАВ (смесь первичных и вторичных аминов с длиной углеводородного радикала C₈-C₁₂ - технический продукт АС-1 по ТУ 655-РК 05606434-001-2000) - 1,0-1,5% от массы концентрата; продолжительность выщелачивания -

1-1,5 ч. Данный способ обеспечивал недостаточно высокую степень извлечения цинка в раствор (98,2%).

По технической сущности наиболее близким к предлагаемому способу является способ переработки сульфидных цинковых концентратов [Патент KZ №14925, опубл. Бюл. №7 от 16.07.2007, МПК C22B 19/00, C22B 3/00]. Способ заключается в переработке сульфидных цинксодержащих концентратов, низкосортных по содержанию цинка (49,86% Zn, 1,44% Fe; 0,058% Cu; 3,05% Pb; 2,61% SiO₂; 32,33% S_{общ}; 0,25% Cd), путем окислительного автоклавного выщелачивания раствором серной кислоты с концентрацией 210 г/дм³; Ж:Т=2,5÷3:1; температуре, превышающей температуру плавления образующейся элементной серы 120-150°C; продолжительности выщелачивания - 1,0÷1,5 ч; при избыточном давлении кислорода 0,6-0,7 МПа; расходе ПАВ (лигносульфонат магния) - 0,3÷0,5% от массы концентрата. Данный способ обеспечил высокое извлечение цинка в раствор (99,3%) из низкосортного сульфидного цинкового концентрата с невысокими содержаниями железа и меди.

Технической задачей данного изобретения является повышение степени извлечения цинка в раствор из низкосортных сульфидных цинковых концентратов с повышенными содержаниями железа и меди.

Повышение степени извлечения цинка в раствор достигается в способе путем окислительного автоклавного выщелачивания низкосортных сульфидных цинковых концентратов с повышенными содержаниями железа (5,59% Fe) и меди (2,06% Cu) раствором серной кислоты с концентрацией 200-300 г/дм³ при Ж:Т=4-5:1; температуре процесса - 150-170°C; продолжительности процесса - 2-3 часа; избыточном давлении кислорода - 0,3-0,4 МПа и расходе пероксида водорода в количестве, соответствующем 100%-ной стехиометрии; расходе ПАВ (лигносульфонат натрия) - 0,6÷1,0% от массы концентрата. При этом температура процесса окислительного автоклавного выщелачивания концентратов превышает температуру плавления образующейся элементной серы (112°C), давление подаваемого кислорода (0,3-0,4 МПа) ниже данного показателя в прототипе (0,6-0,7 МПа), пероксид водорода вводится в качестве дополнительного окислителя. Также при изучении патентной и научно-технической литературы данные об использовании пероксида водорода в качестве окислителя при автоклавном сернокислотном выщелачивании сульфидных цинковых концентратов не выявлены.

Технический результат: предлагаемый способ позволяет наиболее полно (до 99,81%) перевести цинк из концентрата в раствор при окислительном автоклавном выщелачивании низкосортного сульфидного цинкового концентрата.

Сущность способа заключается в следующем.

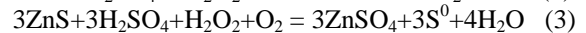
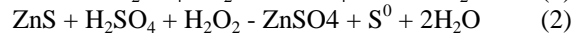
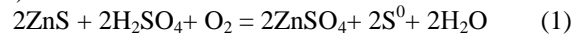
Измельченная навеска пробы концентрата (-0,074 мм) загружается в кислотоустойчивую емкость для приготовления пульпы, туда же

подается серная кислота заданной концентрации. Приготовленная пульпа перемешивается и загружается в реакционную камеру автоклава с механической лопастной мешалкой. Устанавливается рабочая температура автоклавного выщелачивания. Автоклав герметизируется, устанавливается заданное давление подаваемого кислорода и общее давление в автоклаве, которое выдерживается в течение эксперимента. Включаются нагревательные элементы, затем после нагрева автоклава включается механическая мешалка, подаются окислители - кислород и пероксид водорода. По завершении процесса выключается нагрев автоклава, механическая мешалка, включается водяное охлаждение реакционной камеры автоклава. После охлаждения реакционной камеры до температуры <70 °С производится слив пульпы через донный патрубок в сливную ёмкость и фильтрация пульпы на нутч-фильтре вакуум-фильтровальной установки с целью отделения продуктивного раствора от кека (нерастворимого осадка). После завершения фильтрации полученный кек промывается водой, сушится и взвешивается. Замеряются объемы фильтрата и промывной воды. Из фильтрата и промывки отбираются аликвоты, а из сухого кека - усреднённая проба, которые направляются на анализ с целью определения содержания в них цинка.

В качестве низкосортного сульфидного цинкового концентрата был использован концентрат Николаевского месторождения. Химический состав данного концентрата следующий, %: Zn - 46,95, Cu - 2,06, Cd - 0,2, Fe - 5,59, Pb - 2,31, As - 0,036, Sb - 0,13, S_{общ} - 27,66, SiO₂ - 3,52, Co - 0,001, CaO - 0,91, MgO - 0,44, Ag - 190,71 г/т, Au - 4,45 г/т.

Результаты рентгенодифрактометрического анализа показали, что цинк в исследуемом концентрате представлен сфалеритом (ZnS).

Основные взаимодействия, происходящие при разложении сульфида цинка в автоклаве раствором серной кислоты в присутствии окислителей - кислорода и пероксида водорода по отдельности и смеси обоих окислителей - соответствуют реакциям (1-5):



Расчеты термодинамического равновесия реакций (1), (2) и (3) показали (см. таблицу 1) наибольшую вероятность протекания реакции (3).

Повышенные содержания железа и меди требуют высоких расходов серной кислоты и кислорода для полного разложения их сульфидных минералов. В этой связи в предлагаемом изобретении для достижения наиболее полного разложения сульфида цинка был использован дополнительный окислитель - пероксид водорода.

Из данных практики известно, что высокие концентрации серной кислоты и повышенное содержание меди приводят к деструкции ПАВ [Садыков С.Б. Автоклавная переработка низкосортных цинковых концентратов. -

Автореферат дисс. на соискание ученой степени доктора технических наук, Екатеринбург, 2007]. В связи с этим для достижения высоких показателей

по извлечению цинка в раствор из низкосортного сульфидного цинкового концентрата необходимо повысить расход ПАВ.

П.А.В.

Значения энергии Гиббса (ΔG_T) реакций (1), (2) и (3)

T, К	T, °C	Реакция (1): ΔG_T , кДж/моль	Реакция (2): ΔG_T , кДж/моль	Реакция (3): ΔG_T , кДж/моль
273	0	-409,770	-335,346	-775,754
293	20	-401,870	-332,505	-764,718
313	40	-394,696	-329,986	-754,643
333	60	-387,928	-301,319	-755,467
353	80	-381,385	-303,369	-760,572
373	100	-374,976	-305,369	-765,53
393	120	-368,659	-307,353	-770,446
413	140	-362,419	-309,357	-775,432
433	160	-356,253	-311,319	-780,302
453	180	-350,171	-313,246	-785,083
473	200	-344,168	-315,137	-789,779

Исследуемый низкосортный сульфидный цинковый концентрат был апробирован по способу прототипа (Пример 1). По результатам химического анализа растворов окислительного автоклавного выщелачивания извлечение цинка в раствор составило 97,0%.

Для достижения более высоких показателей по извлечению цинка в раствор окислительного автоклавного выщелачивания исследуемого низкосортного сульфидного цинкового концентрата были выполнены экспериментальные исследования без применения пероксида водорода и кислорода (таблица 2) и с применением пероксида водорода (таблицы 3-6) под избыточным давлением кислорода, по результатам которых установлены граничные величины параметров процесса

окислительного автоклавного выщелачивания исследуемого концентрата, обеспечившие высокое извлечение цинка (99,81%) в раствор из исследуемого концентрата (Примеры 2-7).

Пример 2.

Результаты предварительных экспериментов (таблица 2) по сернокислотному автоклавному выщелачиванию 150 г исследуемого концентрата Николаевского месторождения без применения окислителей, проведенных по реакции (2) при температуре процесса 160°C, концентрации H_2SO_4 - 200 г/дм³, соотношении Ж:Т=4:1, количестве ПАВ (лигносульфоната натрия) - 0,6% от массы концентрата, продолжительности процесса - от 1 до 3 часов, показали, что извлечение цинка в раствор не достигает 60%.

Таблица 2

Показатели процесса сернокислотного автоклавного выщелачивания цинкового концентрата без окислителей

Опыт	Продолжительность, час	Извлечение цинка в раствор, %
1	1	51,34
2	2	56,05
3	3	59,42

Пример 3 (по предлагаемому способу).

Окислительное автоклавное выщелачивание исследуемого концентрата проводили в следующих условиях: навеска концентрата - 150 г, Ж:Т=4:1, концентрация H_2SO_4 - 200 г/дм³, температура процесса - 130, 140, 150, 160 и 170°C,

продолжительность процесса - 1 ч, количество добавки ПАВ (лигносульфоната натрия) - 0,6% от навески концентрата, давление кислорода - 0,4 МПа, количество окислителя пероксида водорода - 100% от стехиометрии в перерасчете на 100% H_2O_2 .

Таблица 3

Результаты по извлечению цинка в продукты окислительного автоклавного выщелачивания концентрата Николаевского месторождения в присутствии окислителей в зависимости от температуры процесса

Номер пробы	Температура процесса, °C	Масса свинцового кека, г	Степень извлечения цинка в:			
			свинцовый кек		продуктивный раствор	
			г	%	г	%
1	130	89,1	7,28	10,34	62,32	88,5
2	140	86,4	4,21	5,98	65,22	92,61

Номер пробы	Температура процесса, °С	Масса свинцового кека, г	Степень извлечения цинка в:			
			свинцовый кек		продуктивный раствор	
			г	%	г	%
3	150	85,6	1,45	2,06	67,98	95,53
4	160	80,3	1,25	1,78	68,31	96,01
5	170	80,2	1,21	1,72	68,40	96,13

Полученные результаты показали, что при проведении процесса ниже 150°С происходит заметное снижение извлечения цинка в продуктивный раствор (ниже 95,53%), а при температурах 160-170°С наблюдается постоянный уровень извлечения цинка в раствор - 96,01-96,13%, следовательно процесс надо проводить в диапазоне 150-170°С.

Пример 4 (по предлагаемому способу).

Окислительное автоклавное выщелачивание исследуемого концентрата проводили в следующих условиях: навеска концентрата - 150 г, Ж:Т=4:1, концентрация H₂SO₄ - 100, 200, 300 и 400 г/дм³, температура процесса - 160°С, продолжительность процесса - 1 ч, количество добавки ПАВ (лигносульфоната натрия) - 0,6% от навески концентрата, давление кислорода - 0,4 МПа, количество окислителя пероксида водорода - 100% от стехиометрии в перерасчете на 100% H₂O₂.

Таблица 4

Результаты по извлечению цинка в продукты окислительного автоклавного выщелачивания концентрата Николаевского месторождения в присутствии окислителей в зависимости от концентрации серной кислоты

Номер пробы	Концентрация H ₂ SO ₄ , г/дм ³	Масса свинцового кека, г	Степень извлечения цинка в:			
			свинцовый кек		продуктивный раствор	
			г	%	г	%
1	100	83,12	2,12	3,01	66,80	94,86
2	200	80,3	1,25	1,78	68,31	96,01
3	300	80,11	1,25	1,77	68,47	97,23
4	400	79,67	1,23	1,75	68,56	97,36

Полученные результаты показали, что при окислительном автоклавном выщелачивании исследуемого концентрата раствором серной кислоты с концентрацией ниже 200 г/дм³ извлечение цинка заметно снижается, а выше 300 г/дм³ не происходит повышение степени его извлечения в раствор, следовательно процесс следует проводить в пределах 200-300 г/дм³.

Пример 5 (по предлагаемому способу).

Окислительное автоклавное выщелачивание исследуемого концентрата проводили в следующих условиях: навеска концентрата - 150 г, Ж:Т=4:1, концентрация H₂SO₄ - 300 г/дм³, температура процесса - 160°С, продолжительность процесса - 1, 2, 3 и 4 ч, количество добавки ПАВ (лигносульфоната натрия) - 0,6% от навески концентрата, давление кислорода - 0,4 МПа, количество окислителя пероксида водорода - 100% от стехиометрии в перерасчете на 100% H₂O₂.

Таблица 5

Результаты по извлечению цинка в продукты окислительного автоклавного выщелачивания концентрата Николаевского месторождения в присутствии окислителей в зависимости от продолжительности процесса

Номер пробы	Продолжительность процесса, ч	Масса свинцового кека, г	Степень извлечения цинка в:			
			свинцовый кек		продуктивный раствор	
			г	%	г	%
1	1	82,04	1,47	2,09	67,76	96,22
2	2	80,11	1,25	1,77	69,72	99,0
3	3	77,59	0,51	0,73	69,60	99,15
4	4	77,51	0,44	0,62	69,62	99,16

По результатам экспериментов высокое извлечение цинка в раствор достигается при продолжительности процесса 2-3 часа, ниже 2 ч и выше 3 ч нецелесообразно проведение процесса, так как выше 3 ч повышаются энергетические затраты, а ниже 2 ч наблюдается снижение степени извлечения цинка.

Пример 6 (по предлагаемому способу).

Окислительное автоклавное выщелачивание исследуемого концентрата проводили в следующих

условиях: навеска концентрата - 150 г, Ж:Т=4:1, концентрация H₂SO₄ - 300 г/дм³, температура процесса - 160°С, продолжительность процесса - 2 ч, количество добавки ПАВ (лигносульфоната натрия) - 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0% от навески концентрата, давление кислорода - 0,4 МПа, количество окислителя пероксида водорода - 100% от стехиометрии в перерасчете на 100% H₂O₂.

Результаты по извлечению цинка в продукты окислительного автоклавного выщелачивания концентрата Николаевского месторождения в присутствии окислителей в зависимости от добавки ПАВ

Номер пробы	Добавка ПАВ, % от навески	Масса свинцового кека, г	Степень извлечения цинка в:			
			свинцовый кек		продуктивный раствор	
			г	%	г	%
1	0,4	79,12	1,87	2,66	67,14	95,34
2	0,6	77,59	0,51	0,73	69,72	99,0
3	0,8	76,34	0,41	0,58	70,05	99,47
4	1	76,11	0,24	0,34	70,29	99,81

Расход ПАВ ниже 0,6% от навески концентрата приводит к заметному снижению извлечения цинка в раствор из исследуемого концентрата, а выше 1% от навески концентрата не целесообразен.

Пример 7 (по предлагаемому способу).

Для определения оптимального соотношения твердой и жидкой фаз были проведены эксперименты по сернокислотному окислительному автоклавному выщелачиванию исследуемого концентрата в присутствии окислителей при различных соотношениях Ж:Т. При соотношении Ж:Т=2:1 в автоклаве пульпа плохо перемешивалась из-за образования большого количества не растворившегося кека. При данном соотношении твердой и жидкой фаз не обеспечивается полное вскрытие сульфидных минералов, извлечение цинка в продуктивный раствор составило не более 30%. В результате проведенных экспериментов оптимальными соотношениями являются Ж:Т, равные 4:1 или 5:1.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет наиболее полно (до 99,81%) перевести цинк из исследуемого концентрата в раствор при следующих параметрах окислительного автоклавного выщелачивания низкосортного сульфидного цинкового концентрата Николаевского месторождения Казахстана с повышенными содержаниями железа и меди: концентрация серной кислоты 200-300 г/дм³ при Ж:Т=4-5:1; температура

процесса - 150-170°C; продолжительность процесса - 2-3 часа; избыточное давление кислорода - 0,3-0,4 МПа и расходе пероксида водорода в количестве, соответствующем 100%-ной стехиометрии; расходе ПАВ (лигносульфонат натрия) - 0,6÷1,0% от массы концентрата.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ переработки низкосортных сульфидных цинковых концентратов, включающий окислительное автоклавное выщелачивание в растворе серной кислоты при избыточном давлении кислорода и температуре, превышающей температуру плавления образующейся элементарной серы, с добавлением поверхностно-активного вещества, *отличающийся* тем, что окислительному автоклавному выщелачиванию подвергают концентрат с повышенными содержаниями железа и меди; процесс проводят в присутствии двух окислителей: пероксида водорода в количестве, соответствующем 100%-ной стехиометрии, и кислорода при более низком избыточном давлении кислорода - 0,3-0,4 МПа; расход серной кислоты на уровне 200-300 г/дм³; Ж:Т=4-5:1; температура процесса - 150-170°C; продолжительность процесса - 2-3 часа; расход ПАВ (лигносульфонат натрия) - 0,6÷1,0% от массы концентрата.