



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 33152
(51) C22B 13/00 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 19/00 (2006.01)
C22B 1/11 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2016/0919.1

(22) 12.10.2016

(45) 15.10.2018, бюл. №38

(72) Баимбетов Болотпай Сагынovich; Айтенов Кенесбай Джолдасбаевич; Бекишева Айгуль Ардабековна

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

(56) US 4541993 A, 17.09.1985

US 4110106 A, 29.08.1978

RU 2181781 C2, 27.04.2002

US 6274104 B1, 14.08.2001

(54) **СУЛЬФИД-СОДА-СУЛЬФАТНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ**

(57) Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано при переработке сульфидных полиметаллических концентратов и промпродуктов содержащих медь, цинк, свинец и благородные металлы с полной утилизацией серы.

Технический результат настоящего изобретения при переработке сульфидного полиметаллического концентрата - утилизация серы в сульфате натрия, исключение образования большого количества газов содержащих сернистый и серный ангидриды,

высокое извлечение меди, цинка и железа в сернокислые растворы, извлечение свинца и благородных металлов в кек и черновой металл.

Технический результат изобретения - повышение извлечения металлов при обеспечении экологической безопасности достигается тем, что способ переработки полиметаллического концентрата включает: обжиг концентрата в смеси с карбонатом натрия, при стехиометрическом расходе соды к содержанию серы, в атмосфере кислородсодержащего газа при 650-700°C; водное выщелачивание огарка с отделением сульфата натрия и получением кека-1; выщелачивание кека-1 раствором серной кислоты с выделением меди и цинка из раствора и получением кека-2, в котором концентрируется свинец и благородные металлы; плавку кека-2 в смеси с кальцинированной содой и восстановителем (кокс), с получением щелочных плавов и чернового свинца; выщелачивание плавов сульфатным раствором водного выщелачивания; регенерацию кальцинированной соды методом электролиза и карбонизацию щелочного раствора отходящими газами обжиговой печи.

В раствор кислой стадии извлекается меди 80,7-95,1%, цинка 77,6-93,2%, железа 77,5-93,2%. Из кека-2 при 1100-1150°C извлечение свинца в черновой металл составляет 83,5-91,1%

(19) KZ (13) B (11) 33152

Изобретение относится к области металлургии и может быть использовано при переработке сульфидных полиметаллических концентратов и промпродуктов содержащих медь, цинк, свинец и благородные металлы с полной утилизацией серы. Коллективный полиметаллический сульфидный концентрат или промпродукт смешивают со стехиометрическим по сере количеством карбоната натрия. Шихту гранулируют, сушат и подсушенные гранулы обжигают при температуре 650-700°C в течение 90-120 минут при подаче кислородсодержащего газа. Огарок выщелачивают водой с отделением кека-1 и содосульфатного раствора (фильтрат-1). Кек-1 выщелачивают раствором серной кислоты с отделением кека-2 и раствора сульфатов металлов (фильтрат-2). Из фильтрата-2 электролизом выделяют медь и цинк. Кек-2 шихтуют с кальцинированной содой и флюсами, плавят при температуре 1100-1150°C с получением черного свинца и плава. Плав выщелачивают фильтратом-1, раствор направляют на упаривание и выделение сульфата натрия и оборотного содового раствора. Из сульфата натрия путем электролиза выделяют щелочной раствор и серную кислоту. Щелочной раствор карбонизируют отходящими газами обжига содержащими CO₂, упаривают с выделением оборотной кальцинированной соды. При переработке сложного полиметаллического сульфидного сырья обеспечивается эффективное извлечение металлов и экологическая безопасность за счет предотвращения выделения серосодержащих газов при обжиге и связывания диоксида углерода при карбонизации щелочного раствора.

Технологии переработки сульфидного сырья цветных металлов пирометаллургическими и гидрOMETаллургическими способами включают процессы окислительного обжига или плавления связанные с образованием сернистого и серного ангидрида. Большой объем технологических серосодержащих газов требует сложной системы пылеулавливания и утилизации газов с получением серной кислоты и олеума, при этом степень утилизации серы составляет 75-85%, а остальная сера сбрасывается с отходящими газами в атмосферу.

Современные технологии переработки сульфидных медных, цинковых и свинцовых концентратов имеют жесткие ограничения по содержанию основных и сопутствующих компонентов и предназначены для переработки монометаллического сырья. Примеси цинка и свинца вызывают технологические осложнения в медном производстве, примеси меди и свинца нежелательны в цинковом производстве, а примеси цинка и меди приводят к увеличению выхода штейна и шлака в свинцовом производстве.

Технологическая схема переработки монометаллических сульфидных концентратов содержит от 4 до 7 переделов по основному металлу и включает этапы: окислительный обжиг концентрата или шихты при температуре 850-900°C; плавку шихты, огарков или агломерата при

температуре 1300-1500°C; конвертирование штейнов при температуре 1100-1300°C; рафинирование металлов (см., например, Матвеев Ю.Н., Стрижко В.С. «Технология металлургического производства цветных металлов», М.: Металлургия, 1986).

Известен способ переработки сульфидных медных руд и/или концентратов, который включает сульфатизирующий обжиг, выщелачивание огарка в сернокислом растворе и извлечение меди из раствора (RU 2173726 C1, Уралтранс, 2001). Измельченное сырье обжигают в трубчатой печи в потоке азота при температуре 850-950°C, что дает возможность максимально удалить серу из руды и/или концентратов во время обжига, повысить степень извлечения меди (97-98%) при выщелачивании.

Недостатки способа:

1. Сульфатизирующий обжиг требует повышенного парциального давления SO₂ в печных газах и отходящие газы печи обжига содержат сернистый и серный ангидрид, следовательно необходимо сернокислотное производство.

2. Использование азота для обжига в трубчатой печи смещает состав атмосферы печных газов из окислительной зоны к нейтральной, что приведет к снижению скорости окисления сульфидов и уменьшению удельной производительности печи.

Известен термогидрометаллургический способ комплексной переработки медного концентрата колчеданных руд с извлечением цветных и благородных металлов (RU 2255126 C1, ООО "Интегра Груп", 2004). Способ переработки медного концентрата колчеданных руд включает сульфатизирующий обжиг исходного концентрата и выщелачивание огарка с выделением металлов, при этом сульфатизирующий обжиг исходного медного концентрата проводят на воздухе при температуре 500-600°C в течение 90-180 минут, полученный огарок выщелачивают раствором серной кислоты или водой с отделением кека и фильтрата, из последнего электролизом выделяют медь, осушенный кек шихтуют с окислителем и хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов и проводят термообработку при температуре 450-550°C с получением спека, который выщелачивают раствором соляной кислоты, и из полученного фильтрата путем сорбции выделяют благородные металлы, обеспечивается эффективное извлечение металлов и снижение энергетических затрат при обеспечении экологической безопасности.

Недостатки способа:

1. Отходящие газы печи сульфатизирующего обжига содержат сернистый и серный ангидрид, необходимо сернокислотное производство.

2. Использование серной и соляной кислот на стадиях выщелачивания огарка и кека существенно усложняет технологическую и аппаратную схему производства.

Известен способ извлечения свинца из свинецсодержащего сырья (Патент РФ №2131474, Ходов Н.В., Кузнецов О.К., 1998). Способ включает

подачу расплавленного гидроксида калия, свинецсодержащего сырья и кислородсодержащего газа в реакционную зону с температурой 600-700°C, в результате чего получают выводимый из процесса черновой свинец и содержащий гидроксид калия, сульфат калия, карбонат калия, сульфиды цинка, меди, железа и пустую породу расплав. Последний выводят из реакционной зоны и подвергают операции первого водного выщелачивания, в результате которой получают суспензию, представляющую собой смесь твердых частиц сульфата калия, карбоната калия, сульфидов цинка, меди, железа и пустой породы и водного раствора, содержащего в основном, гидроксид калия. Вышеуказанную суспензию фильтруют и получают раствор, содержащий в основном гидроксид калия и твердый остаток. Раствор гидроксида калия направляют на выпарку, а полученный от выпарки расплав гидроксида калия подают в реакционную зону.

Твердый остаток после первой стадии выщелачивания и промывки, например, на фильтре, подвергают операции второго водного выщелачивания, на которое задают оборотный раствор и серную кислоту и поддерживают рН, равный 6-8, в результате чего получают суспензию, которую фильтруют и получают кек, содержащий твердые частицы сульфидов цинка, меди, железа и пустой породы, который подвергают водной промывке и выводят из процесса, и насыщенный водный раствор сульфата калия, из которого выделяют известным способом кристаллы сульфата калия, выводимые из процесса, а маточный раствор от кристаллизации сульфата калия объединяют с промывной водой от промывки кека и направляют на второе выщелачивание, достигается упрощение процесса, снижение энергозатрат и повышение эффективности.

Недостатки способа:

1. В технологии плавки используется дорогостоящий гидроксид калия.

2. Способ предназначен для сравнительно чистых по примесям других цветных металлов монометаллических свинцовых концентратов.

3. После выщелачивания твердого остатка оборотным раствором и серной кислотой получают кек, содержащий сульфиды цинка, меди, железа и пустую породу. Кек требует отдельной металлургической переработки.

Известен способ переработки сульфидных продуктов (RU 2272081, Институт электрофизики Уральского отделения РАН, 2004). Сульфидные продукты обрабатывают в щелочном расплаве. В качестве расплава применяют смесь, приготовленную по меньшей мере из двух щелочей - из гидроксида натрия NaOH и гидроксида калия KOH в весовом соотношении NaOH:KOH от 0,65 до 0,75. Изобретение позволит снизить температуру процесса щелочной плавки.

Недостатки способа:

1. Снижение температуры процесса щелочной плавки за счет использование смеси щелочей приведет к снижению скоростей массообменных

процессов и удельной производительности плавильного агрегата.

2. Низкая температура процесса близкая к температуре плавления эвтектической смеси используемых гидроксидов натрия и калия при добавлении сульфидных материалов (концентратов, штейнов и др.) имеющих температуры плавления компонентов 950-1100°C приведет к образованию густой массы в аппарате и невозможности ее извлечения из реактора самотеком через шпур, сифоны и летки.

3. В способе используются дорогостоящие реагенты - гидроксиды калия и натрия.

Известен способ восстановления меди из сульфидных соединений (РФ №2254385, Чекушин В.С. (RU), ГОУВПО "Красноярская государственная академия цветных металлов и золота" (RU), 2004). Способ восстановления меди из сульфидных соединений включает восстановление меди сульфидной серой, при этом сульфидный медный материал зашихтовывают с едким натром в соотношении материал: едкий натр, равном 1:(0,5-2,0), и прогревают при температуре 400-650°C в течение 0,5-3,5 часов, обеспечивается восстановление меди из ее сульфидных соединений в условиях температур ниже температуры ее плавления при исключении образования газообразных серосодержащих продуктов.

Недостатки способа:

1. В низкотемпературном процессе обжига образуется твердый продукт процесса, в котором металлическая медь представлена дисперсными частицами. В случае переработки концентратов и полупродуктов металлургического производства, содержащих ряд других ценных компонентов невозможно отделение частиц меди простыми способами.

2. В качестве реагента используется едкий натр, относящийся к повышенному классу опасности, быстро поглощающий из атмосферы влагу и диоксид углерода, из-за слипания гранул нетехнологичный в операциях транспортировки и дозирования.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является: Процесс сульфатизации сульфидов цветных металлов (US 4541993 A, Daniel A. Norrgran, Atlantic Richfield Company, 1982). В процессе при извлечении некоторых цветных металлов из их сульфидных руд, эти сульфиды преобразуются в водорастворимые сульфаты путем обжига с карбонатом или бикарбонатом щелочного металла. Преимущественно карбонат натрия, добавляется в шихту обжига для протекания реакции сульфатизации. Руды, содержащие сульфиды меди, никеля, кобальта или цинка обогащаются способом пенной флотации, концентрат смешивают с карбонатом или бикарбонатом и обжигают. Обожженный продукт смешивают с водой для разделения растворимых сульфатов этих металлов, от соединений железа и других твердых остатков. Сернокислый раствор отфильтровывают от твердых частиц, и цветные металлы выделяют осаждением

или электролизом. Отличительные особенности способа заключаются в следующем:

1. Процесс сульфатизации хотя бы одного сульфида цветного металла выбранного из группы сульфидов меди, никеля, кобальта и цинка, включает: смешивание карбоната или бикарбоната щелочного металла, с сульфидным минералом; высокую степень преобразования сульфида металла в водорастворимые сульфаты цветных металлов путем обжига смеси при температуре большей, чем температура разложения сульфата железа, но меньшей, чем температура разложения сульфатов цветных металлов.

2. Процесс извлечения, по меньшей мере, одного из цветных металлов, выбранных из группы сульфидных минералов меди, никеля, кобальта и цинка, содержащей по меньшей мере один сульфид цветного металла включает: смешивание карбоната или бикарбоната щелочного металла, с указанным минералом; обжиг указанной смеси при температуре выше температуры разложения сульфата железа, но ниже температуры разложения извлекаемого сульфата цветного металла; высокую степень сульфатизации сульфида металла с получением водорастворимых сульфатов цветных металлов в продукте обжига; выщелачивание обожженного продукта водой с образованием твердого остатка и водного раствора с высоким содержанием сульфатов цветных металлов; отделение водного раствора от твердого остатка; и восстановление цветных металлов из водного раствора.

3. Процесс извлечения цветных металлов из сульфидных руд, содержащих сульфидные минералы меди, никеля, кобальта и цинка, включающий по меньшей мере один сульфид указанного цветного металла, который включает: измельчение руды; концентрирование сульфидных минералов путем пенной флотации с получением концентрата сульфидных минералов и твердого остатка; разделение концентрата от осадка; сушку концентрата; приготовление смеси карбоната или бикарбоната щелочного металла с концентратом; обжиг смеси с высокой степенью преобразования указанных цветных металлов из сульфидов в водорастворимые сульфаты цветных металлов, содержащиеся в обожженном продукте; выщелачивание обожженного продукта водой, для высокой степени извлечения указанных растворимых сульфатов из твердого вещества в раствор; отделение сульфатного раствора от твердых частиц; и восстановление цветных металлов из раствора.

4. Процесс, как и заявлено в любом из пп.1, 2 или 3, в котором карбонат щелочного металла или гидрокарбонат содержит карбонат натрия.

5. Процесс по п.1, 2 или 3, в котором карбонат щелочного металла присутствует в количестве от 10 до 20% от массы минеральной шихты обжига.

6. Процесс по п.1,2 или 3, в котором сульфидный минерал прокаливают при температуре от 550°C до 650°C.

7. Процесс по п.1,2 или 3, в котором сульфидный минерал прокаливают при температуре от 550°C до 650°C в течение от двух до четырех часов.

Недостатки способа, выбранного в качестве прототипа:

1. В низкотемпературном процессе сульфатизирующего обжига (550-650°C) сульфидных минералов и концентратов в смеси с карбонатом натрия образуется огарок в котором цветные металлы присутствуют в форме сульфатов, оксидов и металлов. Выщелачивание твердого продукта процесса водой не позволяет достичь высокой степени извлечения указываемых цветных металлов в раствор.

2. В случае переработки концентратов и полупродуктов металлургического производства, содержащих ряд других ценных компонентов часть из них, частности благородные металлы переходят в твердый остаток от выщелачивания содержащий оксиды железа.

3. В случае переработки концентратов и полупродуктов металлургического производства, содержащих цинк и свинец в виде сульфидных минералов температура обжига (550-650°C) недостаточна для окисления сфалерита ZnS , а сульфид свинца PbS образует сульфат нерастворимый в воде и оба компонента в основном переходят в твердый остаток от выщелачивания водой.

Настоящее изобретение направлено на разработку сульфид-сода-сульфатного способа переработки полиметаллических концентратов и промпродуктов, который позволяет повысить извлечение металлов и обеспечить экологическую безопасность за счет предотвращения выделения серосодержащих газов и диоксида углерода.

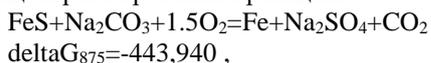
Технический результат настоящего изобретения при переработке сульфидного полиметаллического концентрата - утилизация серы в сульфате натрия, исключение образования большого количества газов содержащих сернистый и серный ангидриды, высокое извлечение меди, цинка и железа в сернокислые растворы, извлечение свинца и благородных металлов в кек и черновой металл.

Технический результат изобретения - повышение извлечения металлов при обеспечении экологической безопасности достигается тем, что способ переработки полиметаллического концентрата включает: обжиг концентрата в смеси с карбонатом натрия, при стехиометрическом расходе соды к содержанию серы, в атмосфере кислородсодержащего газа при 650-700°C; водное выщелачивание огарка с отделением сульфата натрия и получением кека-1; выщелачивание кека-1 раствором серной кислоты с выделением меди и цинка из раствора и получением кека-2, в котором концентрируется свинец и благородные металлы; плавку кека-2 в смеси с кальцинированной содой и восстановителем (кокс), с получением щелочных плавлен и черного свинца; выщелачивание плавлен сульфатным раствором водного выщелачивания; регенерацию кальцинированной соды методом

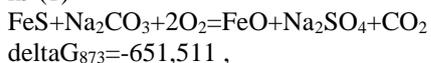
электролиза и карбонизацию щелочного раствора отходящими газами обжиговой печи.

Предлагаемый способ основан на результатах термодинамического анализа и экспериментальных исследований.

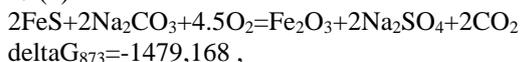
Способ может характеризоваться тем, что полиметаллический сульфидный концентрат или промпродукт смешивают со стехиометрическим по отношению к сере количеством кальцинированной соды, шихту гранулируют с добавкой связующего. Гранулы шихты подсушивают и обжигают в печи при подаче кислородсодержащего газа (воздух). В процессе окислительного обжига сульфидного концентрата протекают реакции:



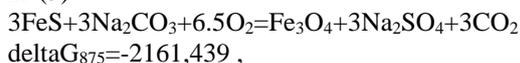
kJ (1)



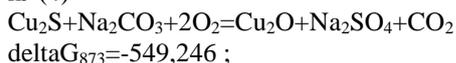
kJ (2)



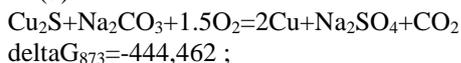
kJ (3)



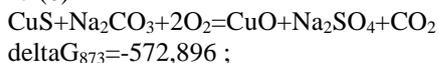
kJ (4)



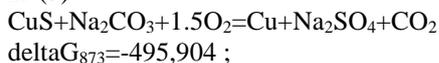
kJ (5)



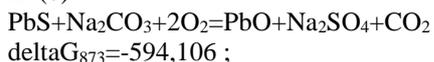
kJ (6)



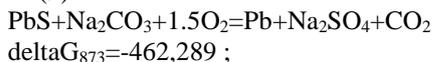
kJ (7)



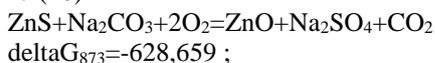
kJ (8)



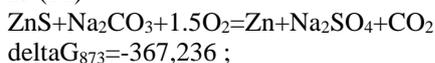
kJ (9)



kJ (10)



kJ (11)



kJ (12)

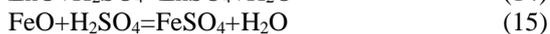
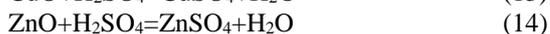
Способ может характеризоваться и тем, что окислительный обжиг проводят при температуре 650-700°C, расходе воздуха с коэффициентом расхода 1,0-1,2 от стехиометрического по отношению к сере концентрата. Обжиг проводят в условиях фильтрации дутья через слой гранул. Продолжительность обжига 90-120 минут.

Способ может характеризоваться и тем, что огарок выщелачивают водой при отношении Ж:Т = (3,5-4):1 и температуре 40-50°C. Растворимость $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (устойчивая твердая фаза ниже 32,4°C) очень быстро возрастает с повышением температуры, увеличиваясь от 5 г Na_2SO_4 на 100 г

воды при 0°C до 55 г при 32,4°C. Выше 32,4°C устойчивой твердой фазой является Na_2SO_4 ; растворимость этой фазы быстро уменьшается с повышением температуры: от 55 г при 32,4°C до 42 г при 100°C), пульпу фильтруют с получением раствора сульфата натрия (фильтрат-1), полученный кек-1 промывают на фильтре. Фильтрат-1 направляют на регенерацию соды, либо выпаривание и получение товарного сульфата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Способ может характеризоваться и тем, что кек-1 выщелачивают раствором серной кислоты с концентрацией 100-120 г/л при температуре 50-60°C, пульпу фильтруют с получением раствора сульфатов металлов (фильтрат-2), получаемый кек-2 на фильтре промывают водой и смешивают с кальцинированной содой, флюсами и восстановителем с получением гранул шихты для содовой плавки. В раствор кислой стадии извлекается меди 80,7-95,1%, цинка 77,6-93,2%, железа 77,5-93,2%.

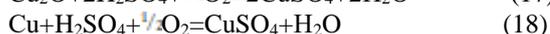
При выщелачивании кека-1 раствором серной кислоты оксиды меди, цинка и железа образуют водорастворимые сульфаты по реакциям:



Оксид свинца образует нерастворимый в воде сульфат свинца остающийся в нерастворимом остатке (кек-2).



Для растворения оксида одновалентной меди Cu_2O и металлических фаз меди, цинка свинца и железа кеки 1-й стадии выщелачивали раствором кислоты при подаче воздуха, либо перекиси водорода.



Способ может характеризоваться также тем, что гранулы шихты из кека-2 расплавляют в печи при 1100-1150°C с получением чернового свинца и щелочного плава. Черновой свинец рафинируют с извлечением благородных металлов и ценных примесей. Извлечение свинца в черновой металл составляет 83,5-91,1%

Способ реализуют следующим образом.

1. Грануляция шихты. Навеску 100 г концентрата смешивают с 120 г соды Na_2CO_3 , полученную шихту гранулируют на чашевом грануляторе при увлажнении до 10-12%. Диаметр чаши гранулятора 450 мм, высота бортов 40 мм, угол наклона 60 градусов, скорость вращения чаши 60 об/мин. Получаемые гранулы диаметром 2,5-12 мм подсушивают на воздухе.

2. Обжиг гранул. Подсушенные гранулы загружают в алундовый тигель диаметром 45 мм, высотой 100 мм установленный внутри реактора (цилиндрический тигель диаметром 70 мм, высотой 140 мм.). В тигель с гранулами через отверстия в днище подают воздушное дутье, расход которого (30-42 л/час) измеряется ротаметром. Верхнее загрузочное отверстие реактора закрывается крышкой (алундовый тигель в виде усеченного

конуса с размерами $d_1=80$ мм, $d_2=55$ мм, $h=50$ мм). Реактор нагревают без подачи воздуха до заданной температуры в электропечи с нихромовым нагревателем. Контроль и регулирование температуры осуществляется с помощью термopара Pt-PtRh, потенциометра МП-64-02 и системы электропитания печи с тиристорным управлением. При достижении заданной температуры (600-750°C) в реактор подается воздух, продуваемый через слой гранул. Продолжительность продувки слоя гранул воздухом составляет 60-120 мин. Отходящие из реактора газы анализируют на CO_2 и SO_2 на хроматографе «Газохром». По количеству отходящих газов и содержанию CO_2 рассчитывают степень декарбонизации Na_2CO_3 и в соответствии с реакциями степень десульфуризации шихты. Полученный огарок взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu. На основе полученных данных рассчитывается баланс обжига и извлечения компонентов в продукты.

3. Водное выщелачивание. Огарок выщелачивают в термостате при температуре 40-50°C дистиллированной водой при отношении Ж:Т = 3,5 и продолжительности 30 мин. Пульпу отстаивают и верхний слив фильтруют. Нижний слив декантируют свежей порцией воды, и фильтруют. Полученный кек-1 промывают, сушат, взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu. Из фильтрата и промывных вод после

упаривания выделяются кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Взвешивание кристаллов сульфата натрия позволяет получить контрольные данные по десульфуризации шихты. На основе полученных данных рассчитывается баланс водного выщелачивания и извлечения компонентов в продукты.

4. Кислое выщелачивание. Кек-1 выщелачивают раствором серной кислоты с концентрацией 100-120 г/л при температуре 50-60°C, пульпу фильтруют с получением раствора сульфатов металлов (фильтрат-2), получаемый кек-2 на фильтре промывают водой, сушат, взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu. Фильтрат-2 анализируют на содержание растворимых металлов Fe, Zn, Cu. На основе полученных данных рассчитывается баланс кислого выщелачивания и извлечения компонентов в продукты.

5. Плавка кека-3. По составу кека-2 рассчитывают необходимое количество флюсов и восстановителя, смешивают шихту. Шихту плавят в тигле при 1100-1150°C, расплав охлаждают, разделяют черновой свинец и шлак. По анализу шлака и чернового свинца, с учетом состава пыли рассчитывают баланс плавки.

Способ реализован на пробе коллективного концентрата флотации шламов руды Малевского месторождения.

Таблица 1

Массовая доля элементов и соединений, %

Элемент	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	As	Sb	Soб	Ba	Ni	SiO	Al ₂	Ca	Mg
%(вес)	27,	10,	5,9	17,	0,1	0,1	0,1	35,	0,3	0,0	0,2	<0,	0,0	0,1

Результаты рентгенофазового анализа показали наличие в концентрате фаз сфалерита ZnS, галенита PbS, халькопирита CuFeS_2 и пирита FeS_2 . Компоненты пустой породы (SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3) составляют не более 0,5-0,7%.

Ниже описаны примеры реализации способа, а результаты в таблицах 2,3

Пример 1. Обжиг гранулированной шихты из концентрата (100 г) и соды (109 г) проводят при 600°C, расходе воздушного дутья 42 л/час, продолжительности продувки воздухом 90 мин слоя гранул диаметром 4,5 мм. По количеству отходящих газов и содержанию CO_2 рассчитывают степень декарбонизации Na_2CO_3 и в соответствии с реакциями степень десульфуризации шихты. Полученный огарок взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu на спектрофотометре СПАРК-1.

Огарок выщелачивают в термостате при температуре 40°C дистиллированной водой при отношении Ж:Т=3,5 и продолжительности 30 мин. Пульпу отстаивают и верхний слив фильтруют. Нижний слив декантируют свежей порцией воды, и фильтруют. Полученный кек-1 промывают, сушат, взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu. Из фильтрата-1 и промывных вод после упаривания выделяются кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Взвешивание кристаллов сульфата натрия позволяет

получить контрольные данные по десульфуризации шихты.

Кек-1 выщелачивают раствором серной кислоты с концентрацией 100-110 г/л при температуре 50-60°C, пульпу фильтруют с получением раствора сульфатов металлов (фильтрат-2), получаемый кек-2 на фильтре промывают водой, сушат, взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu. Фильтрат-2 анализируют на содержание растворимых металлов Fe, Zn, Cu.

По составу кека-2 рассчитывают необходимое количество флюсов и восстановителя, смешивают шихту. Шихту плавят в тигле при 1100-1150°C, расплав охлаждают, разделяют черновой свинец и шлак.

Огарок после окислительного обжига содержит цветные металлы преимущественно в виде оксидов CuO, Cu_2O , PbO, ZnO. Железо в огарке представлено малорастворимыми в серной кислоте оксидами Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO. Сера огарка связана в прочный сульфат натрия. При недостатке реагентов и продолжительности обжига в огарке возможно остаточное содержание низших сульфидов металлов нерастворимых в серной кислоте, за исключением сульфида железа.

Раствор водного выщелачивания (фильтрат-1) содержит сульфат натрия и небольшое количество непрореагировавшего карбоната натрия. Кек-1

состоит из оксидов металлов, остатков низших сульфидов и компонентов пустой породы в виде оксида кальция и кремнезема.

Раствор кислого выщелачивания кека-1 (фильтрат-2) содержит сульфаты меди и цинка при незначительном содержании сульфата железа.

Кек-2 содержит свинец в сульфатной и оксидной форме, благородные металлы, остатки сульфидов и компоненты пустой породы.

Пример 2. Обжиг гранулированной шихты из концентрата (100 г) и соды (109 г) проводят при 650°C, расходе воздушного дутья 42 л/час, продолжительности продувки воздухом 90 мин слоя гранул диаметром 4,5 мм. По количеству отходящих газов и содержанию CO₂ рассчитывают степень декарбонизации Na₂CO₃ и в соответствии с реакциями степень десульфуризации шихты. Полученный огарок взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu на спектрофотометре СПАРК-1.

Остальные операции выщелачивания водой огарка, выщелачивания кека-1 раствором серной кислоты, плавления кека-2 аналогичны операциям примера-1.

Пример 3. Обжиг гранулированной шихты из концентрата (100 г) и соды (109 г) проводят при 700°C, расходе воздушного дутья 42 л/час, продолжительности продувки воздухом 120 мин

слоя гранул диаметром 12 мм. По количеству отходящих газов и содержанию CO₂ рассчитывают степень декарбонизации Na₂CO₃ и в соответствии с реакциями степень десульфуризации шихты. Полученный огарок взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu на спектрофотометре СПАРК-1.

Остальные операции выщелачивания водой огарка, выщелачивания кека-1 раствором серной кислоты, плавления кека-2 аналогичны операциям примера-1.

Пример 4. Обжиг гранулированной шихты из концентрата (100 г) и соды (109 г) проводят при 750°C, расходе воздушного дутья 38 л/час, продолжительности продувки воздухом 120 мин слоя гранул диаметром 2,5 мм. По количеству отходящих газов и содержанию CO₂ рассчитывают степень декарбонизации Na₂CO₃ и в соответствии с реакциями степень десульфуризации шихты. Полученный огарок взвешивают и анализируют на содержание Fe, Zn, Pb, Cu на спектрофотометре СПАРК-1.

Остальные операции выщелачивания водой огарка, выщелачивания кека-1 раствором серной кислоты, плавления кека-2 аналогичны операциям примера-1.

Таблица 2

Условия проведения обжига гранул шихты и показатели извлечения металлов при выщелачивании раствором серной кислоты.

№ п/п	Т, °С	Q, л/час	d, мм	t, мин	D, %	Извлечение металлов при кислотном выщелачивании, %							
						в раствор H ₂ SO ₄				в кек-2			
						Fe	Cu	Zn	P	Fe	Cu	Zn	Pb
									b				
Пример 1	600	42	4,5	90	82,9	28,9	76,5 7	68,5	0	71,1	23,4 3	31,4 9	100
Пример 2	650	42	4,5	90	87,8	77,5 1	80,7 2	77,5 8	0	22,4 8	19,2 7	22,4 1	99,9 8
Пример 3	700	42	12,0	120	97,6	93,1 8	95,0 8	93,2 3	0	6,82	4,92	6,77	99,9 9
Пример 4	750	38	2,5	120	69,8	49,7 3	86,4 8	81,4 6	0	50,2 7	13,5	18,5 3	100

Примечание: Т - температура обжига, °С; Q - расход воздуха, л/час; d - средний диаметр гранул шихты, мм; t - продолжительность обжига, мин; D - степень десульфуризации, %.

Таблица 3

Извлечение металлов при содовой плавке кека-2 полученного после водного и кислого выщелачивания огарка.

№ п/п	Т, °С	Извлечение металлов при содовой плавке кека-2, %											
		В черновой свинец				В шлак				В пыль			
		Fe	Cu	Zn	Pb	Fe	Cu	Zn	Pb	Fe	Cu	Zn	Pb
Пример 1	600	0,1 9	97,7 4	0,0 6	83,5 0	99,1 8	1,6 5	49,1 3	3,9 3	0,5 9	0,5 9	50,7 2	12,5
Пример 2	650	0,2 4	98,2 0	0,0 7	86,3 7	99,1 8	1,3 4	49,3 5	3,2 9	0,5 9	0,4 8	50,5 6	10,3 8
Пример 3	700	0,3 5	98,4 4	0,0 7	91,1 1	98,8 2	1,1 8	46,8 4	3,0 3	0,8 5	0,4 7	53,3 5	5,96
Пример 4	750	0,0 9	97	0,0 4	90,8 4	99,6 4	2,5 8	57,7 4	4,0 7	0,2 3	0,4 9	42,2 5	5,14

Анализ экспериментальных данных, приведенных в таблице, позволяет сделать следующие выводы:

1. При переработке сульфидных концентратов и промпродуктов по предлагаемому способу с повышением степени десульфуризации от 82,9 до 97,6% и температурах обжига 600-700°C извлечение железа, меди и цинка в раствор увеличивается до 93,2-95,1%.

2. Повышение температуры обжига до 750°C приводит к частичному оплавлению гранул и как следствие к снижению степени десульфуризации и степени извлечения железа, меди и цинка в раствор кислоты.

3. Свинец после обжига гранул шихты, водного и сернокислотного выщелачивания огарка полностью концентрируется в кеке-2 и извлекается на 83,5-91,1% в черновой металл.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сульфид-сода-сульфатный способ переработки сульфидных полиметаллических концентратов и промышленных продуктов, включающий смешивание концентрата с кальцинированной содой и грануляцию шихты, сульфатизирующий обжиг гранул шихты в фильтрующем слое при подаче кислородсодержащего газа (воздух), водное выщелачивание огарка с выделением раствора сульфата натрия и кека-1 содержащего цветные металлы, кислотное выщелачивание кека-1 с

выделением раствора сульфатов металлов и свинецсодержащего кека-2, *отличающийся* тем, что обжиг гранулированной шихты проводят при температуре 650-700°C в течение 90-120 минут при подаче кислородсодержащего газа, а полученный огарок выщелачивают водой с отделением кека-1 и фильтрата-1, кек-1 выщелачивают раствором серной кислоты с отделением кека-2 и фильтрата-2, из последнего электролизом выделяют медь и цинк, кек-2 шихтуют с кальцинированной содой при добавлении флюсов и плавят при температуре 1100-1150°C с получением черного свинца и плава, который выщелачивают сульфатным раствором первой стадии выщелачивания огарка, а из полученного фильтрата путем электролиза выделяют щелочной раствор и серную кислоту, щелочной раствор карбонизируют отходящими газами обжига содержащими диоксид углерода.

2. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что исходный концентрат шихтуют с карбонатом натрия при расходе соды: $Q \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 3,3125 * S$

где $Q \text{ Na}_2\text{CO}_3$ - расход кальцинированной соды на 100 кг концентрата,

S - содержание серы в концентрате (мас.%)

3. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что теоретический расход кислорода на окисление определяется из весового содержания серы в концентрате: $QO_2 = 2,0 * S$

где QO_2 - расход кислорода на 100 кг концентрата,

S - содержание серы в концентрате (мас.%)