



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **863**

(51) **МПК С 22 В 13/00**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1701091

(22) 19.01.2017

(46) Бюл. 132, 2017

(71) Гайбуллоева З.Х. (ТJ); Насымов Г.Т. (ТJ).

(72) Гайбуллоева З.Х. (ТJ); Насымов Г.Т. (ТJ).

(73) Гайбуллоева З.Х. (ТJ); Насымов Г.Т. (ТJ).

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕН-ТРАТОВ.**

(56) 1. Способ Переработки Свинцово-Цинковых Концентратов (Патент РФ № 2486267).

2. СПОСОБ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СВИНЕЦ СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ (патент РФ № 2233343).

(57) Изобретение относится к металлургии цветных металлов и может быть использован для гидрометаллургической переработки свинцовых и свинцово-цинковых руд и концентратов.

Способ включает выщелачивания сульфидных свинецсодержащих концентратов в растворе азотной кислоты (HNO_3) с концентрацией раствора кислоты 0,5-3,0 М, при температуре 45-65°C, в течение 70-90 минут.

Изобретение относится к металлургии цветных металлов и может быть использовано для гидрометаллургической переработки свинцовых и свинцово-цинковых руд и концентратов.

Известен способ переработки свинцово-цинковых концентратов [1] (патент РФ № 2486267), включающий обжиг в атмосфере кислорода, подачу флюсов и углеродсодержащего восстановителя с получением шихты и последующее ее восстановление. Восстанавливают шихту, состоящую из обожженного концентрата, флюса и углеродсодержащего восстановителя при массовом соотношении обожженного свинцово-цинкового концентрата и восстановителя 1:(0,2-0,4) при продувке воздухом или кислородом путем верхнего не по груженого дутья.

Недостатком способа является сложность процесса, большая затрата энергии и выбросы в атмосферу вредных газов.

Наиболее близким по своей сущности и достигаемому результату является способ гидрометаллургической переработки свинец содержащих концентратов [2] (патент РФ № 2233343), включающий выщелачивание сульфидных свинец содержащих концентратов в азотнокислых растворах железа (III), которое осуществляют при мольном отношении $Pb:Fe(III)=1:2$, температуре 15-25 °C, времени 15-20 минут, используя свинцовый концентрат с частицами менее 0,1 мм; при этом раствор азотнокислого железа (III) получают растворением в азотной кислоте оксида железа, полученного на стадии очистки раствора азотнокислого свинца от ионов железа, и подают на вторую стадию выщелачивания, обеспечивается повышение извлечения свинца, исключение экологически опасных процессов, снижение затрат на производство металлического свинца и его солей.

Недостатком способа является сложность процесса, его много - стадийность, выражающийся в том, что раствор азотнокислого железа (III) получают растворением в азотной кислоте оксида железа, полученного на стадии очистки раствора

азотнокислого свинца от ионов железа, которую подают на вторую стадию выщелачивания. Дополнительное использование ионов железа в качестве расходного материала, которое остается в составе маточного раствора потребует дополнительных затрат для регенерации.

Целью изобретения является повышение извлечения свинца мало энергоемкой гидрометаллургической переработкой выщелачивания в среде азотной кислоты и исключение вредных выбросов в атмосферу, снижение затрат на производство, упрощение технологического процесса.

Достигается это тем, что галенит содержащий полиметаллический концентрат месторождения Кони Мансур (Таджикистан) выщелачивали со следующими параметрами: размер частиц менее 0.84-148.26 мкм, концентрация азотной кислоты 1.5 - 3.0 М, температура процесса 45 - 65 °C, время обработки концентрата кислотой 70 - 90 минут.

Для этого были определены гранулометрический состав, химический состав, минералогический состав исследуемых галенит содержащих концентратов. Анализы распределения размеров частиц были проведены с целью очертания последовательных шагов для определения механизма реакции и проверки других анализов. Анализы размеров частиц концентратов отображают одномодульное распределение. Данные табл. 1 показывает, что конечные значения размеров частиц концентратов различны и изменяются в диапазонах 0.84-148.26 мкм для Кони Мансурского концентрата. Согласно анализам распределения размеров частиц значения D10, D50 и D90 для Кони Мансурского концентрата составляют 5.013 мкм, 35.277 мкм и 76.319 мкм.

Табл.1. Распределение размеров частиц Кони Мансурского галенит - содержащего полиметаллического концентратов.

Средний размер частиц (мкм)	до выщел. (% масс.)	послевыщел. (% масс.)
0.84	0.55	0.38
1.11	0.83	0.56
1.46	1.09	0.72
1.92	1.42	0.89
2.54	1.58	0.93
3.34	1.58	0.93
4.41	1.82	0.99

продолжение таблицы 1.

5.81	2.16	1.06
7.66	2.55	1.19
10.10	2.95	1.54
13.31	3.53	2.53
17.54	4.70	4.73
23.13	7.05	8.40
30.49	10.54	12.96
40.19	14.06	16.72
52.98	15.67	17.60
69.84	13.91	14.65
92.07	9.30	9.11
121.38	4.10	3.65
148.26	0.53	0.36
Всего	99.92	99.9

Рентгенофазовый анализ показал наличие таких основных фаз в составе полиметаллических концентратов месторождения Кони Мансур: галенита (PbS-JCPDS NO: 00-005-0592), сфалерита (ZnS- JCPDS NO: 00-005-0566), пирита (FeS₂ - JCPDS NO: 00-042-1340), халькопирита (CuFeS₂ -

JCPDS NO: 00-037-0471), англезита (PbSO₄ - JCPDS NO: 00-036-1461) и кварца (SiO₂ - JCPDS NO: 00-046-1045) табл.2.

Табл.2. Минералогический состав галенит - содержащих полиметаллических концентратов месторождения Кони Мансур.

№п/п	Наименование минерала	Формула	Содержание, %
1	Галенит	PbS	43.31
2.	Сфалерит	ZnS	5.13
3.	Пирит	FeS ₂	35.11
4.	Халькопирит	CuFeS ₂	5.07
5.	Англезит	PbSO ₄	4.16
6.	Кварц	SiO ₂	7.21

Выщелачивание свинца проводились при нескольких значениях концентрации азотной кислоты (HNO₃) в растворе (0.5 М, 1.0 М, 1.5 М, 2.0 М и 3.0 М) для каждого заданного значения температуры (25°C, 35°C, 45°C, 55°C и 65°C). Испытания по выщелачиванию проведенные в 0.5 М растворах азотной кислоты при разных температурах показывают, что с ростом температуры степень перехода свинца в раствор также увеличивается.

Особенно при температурах от 35°C до 55°C можно наблюдать явное ускорение скорости процесса. Кроме того, процесс не подвергается существенному влиянию при более низких температурах (25°C) и начинает, замедляется при более высокой температуре в 65°C после

достижения около 50% перехода свинца в растворимую форму.

При концентрации кислоты в 1.0 М процесс замедляется после достижения степени выщелачивания 80% при 65°C. Степени извлечения свинца при концентрации кислоты 1.5 М и 2.0 М показывают, что скорость растворения и степени выщелачивания свинца более интенсивно продолжают расти в интервале температур от 25°C до 45°C, и при температурах 55°C и 65°C интенсивность процесса выщелачивания замедляется при достижения степени извлечения свинца около 80-85%. При концентрации кислоты 3.0 М степень извлечения свинца достигается быстрее и протекает почти полностью, чем при других концентрациях кислоты.

Обобщённые результаты степени извлечения свинца при продолжительности процесса выщелачивания 90 минут для разных концентраций кислоты показаны в табл.3. Из этих значений видно, что процесс очень чувствителен к температуре и повышение температуры всегда сопровождается увеличением степени выщелачивания свинца для всех концентраций раствора кислоты. Реакция приближается к полному прохождению при 45°С для 3.0 М и при 55°С для 2.0 М концентрации кислоты, которые могут быть расценены как оптимальные условия для процесса выщелачивания свинца из Кони Мансурского концентрата. При 65°С повышение концентрации кислоты выше 1.5 М не приводит к ощутимым результатам. В среднем, чтобы получить более высокие показатели выхода свинца из концентрата Кони Мансур, надо выдерживать режим процесса выщелачивания со следующими параметрами: концентрация кислоты 1.5 - 2.0 М температура процесса 55 - 65°С, время обработки концентрата кислотой 70 - 90 минут.

После процесса выщелачивания произошло сокращение размеров частиц концентратов. Результаты анализов размеров частиц твердого остатка после выщелачивания приведены в табл. 2. Общая картина распределения гранулометрического состава частиц существенно не изменилось по сравнению с изначальным состоянием, и существующие изменения оказались относительно незначительными и практически не заметными в некоторых диапазонах (13.31- 92.07 мкм) для Кони Мансурского концентратов. Это позволяет сделать вывод, что реакция следует механизму сокращающегося ядра с неизменным размером частиц. Наряду с этим, в некоторых малых диапазонах структуры распределения размеров частиц наблюдается существенное сокращение, что предположительно связано с существованием фаз окисленных сульфидов в комплексном концентрате, таких как англезит и

церуссит. Согласно результатам анализов энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ЭРС (EDX) твердых остатков было установлено, что параметры выщелачивания (температура и концентрация) имели значительное влияние на химический состав концентрата. При низкой температуре и концентрации, свинец был обнаружен в твердом остатке, в то время как при высокой температуре и больших концентрациях кислоты не было найдено никаких следов свинца.

Результаты минералогического анализа твердых остатков подтверждают результаты. Полученные графики РД (XRD) показывают, что с ростом концентрации и температуры минералогические фазы претерпевают превращения. Видно, что при концентрации кислоты 2.0 М и температуре 55°С и соответственно при концентрации кислоты 3.0 М и температуре 65°С сульфид свинца был исчерпан полностью, а элементарная сера формируется и накапливается на твердом остатке. Также на твердых остатках обнаружен нитрат свинца, который образуется в результате нитратного выщелачивания. Тем не менее, при более высоких температурах он полностью переходит в раствор из-за хорошей растворимости.

Определено, что скорость растворения галенита не зависит от скорости перемешивания, что указывает на то, что реакция окисления не контролируется посредством диффузии в водной фазе. Установлено, что существует обратная линейная зависимость между константой скорости и размером частиц, что подтверждает, что кинетика растворения следует, как лимитирующая стадия, контролирующая скорость процесса выщелачивания в целом.

Табл. 3. Среднее превращение PbS при разных температурах и концентрациях кислоты для Кони Мансурского концентрата.

Темп.	Конц.		Время, мин.							
			5	10	15	20	30	50	70	90
298 К	0.5 М	Степень извлечения (X _B)	0.1217	0.1246	0.1238	0.1244	0.1272	0.1385	0.1510	0.1638
	1.0 М		0.1329	0.1276	0.1307	0.1392	0.1542	0.1952	0.2468	0.2872
	1.5 М		0.1495	0.1577	0.1690	0.1797	0.2151	0.2512	0.2971	0.3256
	2.0 М		0.1830	0.1980	0.2214	0.2566	0.2819	0.3387	0.4105	0.4521
	3.0 М		0.3819	0.4416	0.4832	0.5330	0.6260	0.6728	0.7612	0.7771
308 К	0.5 М		0.1174	0.1206	0.1185	0.1226	0.1290	0.1606	0.2337	0.2979
	1.0 М		0.1326	0.1430	0.1518	0.1576	0.1842	0.2117	0.2932	0.3598
	1.5 М		0.1692	0.1965	0.2133	0.2321	0.2738	0.3493	0.3932	0.4531
	2.0 М		0.2402	0.2880	0.3094	0.3557	0.4178	0.5010	0.5825	0.6306
	3.0 М		0.4605	0.5352	0.5901	0.6253	0.6678	0.7536	0.7732	0.7871
318 К	0.5 М		0.1379	0.1367	0.1505	0.1828	0.2161	0.2966	0.4471	0.5181
	1.0 М		0.1719	0.1811	0.1970	0.2109	0.2516	0.3681	0.4938	0.5985
	1.5 М		0.2263	0.2527	0.2773	0.3012	0.3549	0.4346	0.5506	0.6694

продолжение таблицы 3.

	2.0 М		0.3143	0.3913	0.4669	0.5345	0.5896	0.6630	0.7442	0.7960
	3.0 М		0.5364	0.6688	0.7381	0.7811	0.8003	0.8448	0.8803	0.9070
328 К	0.5 М		0.1519	0.1843	0.2699	0.3578	0.4316	0.5498	0.6437	0.6759
	1.0 М		0.1874	0.1906	0.2688	0.3632	0.4712	0.5520	0.6726	0.7706
	1.5 М		0.3402	0.5336	0.6886	0.7428	0.8065	0.8224	0.8515	0.8695
	2.0 М		0.5002	0.6467	0.7227	0.7621	0.8173	0.8365	0.8865	0.9245
	3.0 М		0.6764	0.6969	0.7546	0.7824	0.8172	0.8593	0.9055	0.9417
338 К	0.5 М		0.2154	0.2535	0.4092	0.5143	0.6069	0.6765	0.7221	0.7423
	1.0 М		0.4280	0.5563	0.6584	0.7059	0.7823	0.8310	0.8564	0.8765
	1.5 М		0.6833	0.7576	0.8046	0.8507	0.8454	0.8682	0.9334	0.9603
	2.0 М		0.7482	0.7709	0.7969	0.8249	0.8550	0.8847	0.9258	0.9891
	3.0 М		0.7639	0.7824	0.8086	0.8290	0.8502	0.9203	0.9698	0.9999

На основе экспериментальных данных установлено, что энергии активации составляют для концентратов месторождения Кони Мансур 46.77 кДж/моль, что указывает на то, что процесс выщелачивания азотной кислотой протекает по

механизму сокращающегося ядра с поверхностно-химическим ограничением, кроме процессов с высоким концентрацией кислоты, где наблюдается диффузионно-ограниченный механизм.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ извлечения свинца из полиметаллических сульфидных концентратов, включающий выщелачивание свинца из концентрата в азотнокислых растворах, **отличающийся тем, что** свинец выщелачивают

из галенитсодержащего полиметаллического Кони Мансурского концентрата, при температуре 45 - 65°C, концентрации раствора кислоты 0.5 - 3.0 М, в течение 70-90 минут.

Компьютерный набор: Фатхуллаева М.С.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а