



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201648
(22) 11.03.2022
(46) Бюл. 189, 2022
(71)(73) Насриддинов З.З. (TJ); Рахимов Х.Ш. (TJ); Кодиров А.А. (TJ); Бадалов А.Б. (TJ); Рахимзода А.О. (TJ); Рахмонов Б.Ш. (TJ)
(72) Насриддинов З.З. (TJ); Рахимов Х.Ш. (TJ); Кодиров А.А. (TJ); Бадалов А.Б. (TJ); Рахимзода А.О. (TJ); Рахмонов Б.Ш. (TJ)
(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**
(56) 1. Патент РФ № 2493280, 2013г., C22B 3/12, А.С. Медведев, П.В. Александров, А.А. Кадиров.
2. Патент РФ № 2533294, 2013г., C22B 3/04, А.С. Медведев, П.В. Александров, И.В. Александрович, Т. В. Петрович.
3. Медведев А.С, Со Ту, Хамхаш А., Гостеева Н.В., Птицын А.М. "Вариант переработки сульфидного медного концентрата комбинированным методом", Цветные металлы, №1, 2010 г.
4. Способ переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов Патент РФ №2125106, МКИ: C22B 7/00, C22B 13/00].
5. Патент РФ № RU 25 92 009 C1, 17.03.2015, Дитятовский Леонид Исаакович (RU), Досмухамедов Нурлан Калиевич (KZ), Жолдасбай Ержан Есенулы (KZ), Кабылбеков Жасулан Жангелдыулы (KZ).

2

(57) Изобретение относится к технологии переработки руд и концентратов цветных металлов-металлургии, в частности металлургии тяжелых металлов, и будет использована для производства свинца как эффективная технология производства свинца из ее сульфидных концентратов.

Сущность процесса заключается в том, что сульфидные свинцовые концентраты перемалывают с хлорида натрия при соотношении 1:4. С полученной смесью проводят обжиг при температуре 330⁰С в течение t=100 минут, в результате сульфидные соединения металлов под воздействием активного хлора превращаются в хлориды и оксохлориды свинца.

В присутствии достаточного количества хлора и по мере достижения термодинамически необходимого количества тепловой энергии свинец переходит из высшей сульфидной формы, равномерно уступая электроны хлору и кислороду (если он существует) в хлоридную, оксидную и оксохлоридную форму. Процесс хлорирующего обжига сульфидно-свинцовых концентратов проводится в разработанной установке для окислительно-хлорирующего обжига, с помощью, которой улавливается газообразные соединения свинца, образующиеся в процессе термической обработки.

Изобретение относится к металлургии, в частности металлургии цветных тяжелых металлов, и будет использоваться для производства свинца как эффективная технология из ее сульфидных концентратов.

Свинец из сложных сульфидных соединений переходит в хлоридную растворимую форму, из которой трудно отфильтровать в связи с большой плотностью.

Известен существующий способ переработки молибденитовых концентратов [1], хлорирующий обжиг молибденитовых концентратов. Образованную смесь из молибденитового концентрата и хлорида натрия в соотношении 1:2 обжигали при температуре 450°C в течение 1,5 часа и достигли полного удаления серы и перевели 99,8 % молибдена в раствор.

Известен способ переработки сульфидного никелевого сырья [2]. Способ включает шихтовку исходного сырья с хлоридами щелочных металлов (NaCl, KCl) и низкотемпературный обжиг при температуре 350-400°C в течение 1,5-2 ч. После обжига ведут выщелачивание огарка водой с переводом в раствор водорастворимых соединений меди и кобальта. В результате обжига не только медь и кобальт, но и никель переходят в водорастворимые сульфаты и хлориды.

Известен способ переработки сульфидных медных концентратов [3], включающий обжиг концентрата с NaCl при температурах 450-500°C, двухстадийное выщелачивание огарка серной кислотой и экстракцию-реэкстракцию меди с последующей электроэкстракцией, что позволяет достигать извлечения меди 95%.

Известен способ переработки отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов [4], включающий удаление из них электролита и последующую плавку с получением черного свинцо-сурьмянистого сплава, направляемого на последующее рафинирование. Съемы рафинирования черного свинца от меди, олова и мышьяка возвращают на плавку, используя их как легирующие добавки этих компонентов для получения черного свинца необходимого состава. При осуществлении плавки с непрерывным получением свинцово-сурьмяного сплава и переводом меди в штейн процесс плавки проводят при максимальном отношении количества меди к количеству свинца в загрузке при плавке с получением медьсодержащих свинцово-сурьмяных сплавов, не превышающем максимально допустимого значения этого отношения в сплавах более чем в 3 раза.

В качестве прототипа выбрана способ переработки полупродуктов свинцового производства [5], содержащих свинец, медь и цинк, включает загрузку в шахтную печь упомянутых полупродуктов, кокса в качестве восстановителя, сульфидизатора и кварцевой руды в качестве флюса и их плавку при подаче кислородсодержащего дутья с получением черного свинца, медного штейна и цинксодержащего шлака. В качестве сульфидизатора используют концентрат или руду, содержащие свинец, медь и цинк, при этом отношение содержания кремнезема к содержанию цинка в загрузке составляет 1,2-1,6, отношение со-

держания меди к содержанию серы в загрузке составляет 0,7-1,2, отношение содержания свинца к содержанию меди в загрузке составляет 1,5-3,0.

В качестве недостатка прототипа можно указать:

- высокая температура процесса прототипа более 1100-1200° С, температура процесса плавки достигает до 1100-1200° С при таких температурах создаются условия для спекания шихты, что значительно осложняет проведение процесса.

- процесс является многостадийным, энергоемким, трудозатратным.

Целью изобретения является разработка более рационального и эффективного способа извлечения свинца.

Сущность изобретения заключается в том, что проводят низкотемпературное хлорирование в присутствии натрия хлор свинец из сульфидной формы PbS (галенит) переходит в хлоридную форму далее ее растворяют в серной кислоте разлагают на ионы и фильтруют и осаждают.

Достигаются следующие приемлемые результаты:

- достижение низкой температуры процесса обжига до 330-350 C°;

- свинец извлекается от сульфурного соединения полностью выходит из сульфидной формы PbS (галенит) переходит в хлоридную (водорастворимую) и немного в оксидную форму;

- достигается высокое извлечение основного продукта в виде нужного соединения, которые легко перерабатываются при дальнейшем производственном процессе электролизе;

- минимизации экологического ущерба;

- применение дешевых местных минералов (NaCl) в процессе переработки сульфидных свинцовых концентратов.

Сущность процесса заключается в том, что сульфидные свинцовые концентраты перемешивают с хлорида натрия при соотношении 1:4. С полученной смесью проводят обжиг при температуре 330°C в течение t=100 минут, в результате сульфидные соединения металлов под воздействием активного хлора превращаются в хлориды и оксохлориды свинца.

Количество серы в сурьмяных и медных концентратах было более 30 процентов, а серы в свинцовых концентратах около 15 % поэтому время удаления серы сократилась по времени.

Для установления закономерностей хлорирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов процесс проводили в муфельной лабораторной печи (СНОЛ) ПЛ 5/12,5, позволяющая достичь температуру до 1400 °C.

Методика эксперимента. Сульфидный свинцовых концентрат перемешали с хлоридом натрия. Полученная смесь, равномерно распределённая в керамическую тарелку, помещается в муфельную печь. Процесс обжига полученной смеси поведено при следующих условиях:

- при разных температурах обжига образца (в интервале T=240÷450°C с варьированием температуры ΔT=50°C) и постоянстве соотношения массы концентрата (m₁, г) и хлорида натрия (m₂, г), равное

$m_1/m_2=4/1$ и одинаковом времени ($\tau=100$ мин.) выдержки (таблица 1);
-при одинаковой температуре ($T=330^\circ\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), но с разным временем (τ , минут, с ша-

гом $\Delta\tau=30$ мин) выдержки обжига образца (таблица 2);

-при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=330^\circ\text{C}$) и времени выдержки ($\tau=100$ мин.) образцов (таблица 3).

Условия опытов обжига смеси при разных температурах

Таблица №1.

Опыт №1.	Смесь	t, мин	T, °C
1.1	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	100	240
1.2	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	100	270
1.3	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	100	300
1.4	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	100	330
1.5	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	100	360
1.6	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	100	390
1.7	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	100	420

Условия обжига смеси с разными временными интервалами

Таблица № 2.

Опыт № 2	Смесь	T, °C	t, мин
2.1	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	50
2.2	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	60
2.3	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	70
2.4	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	80
2.5	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	90
2.6	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	100
2.7	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	110
2.8	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl	330	120

Обжиг смеси при разных соотношениях хлорида натрия и сульфидного свинцовых концентрата

Таблица №3.

Опыт № 3	T, °C	t, мин	Смесь
3.1	330	100	4 гр. Конц.+0.25 гр. NaCl
3.2	330	100	4 гр. Конц.+0.5 гр. NaCl
3.3	330	100	4 гр. Конц.+1 гр. NaCl
3.4	330	100	4 гр. Конц.+2 гр. NaCl
3.5	330	100	4 гр. Конц.+4 гр. NaCl
3.6	330	100	4гр. Конц.+6 гр. NaCl

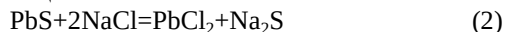
С целью установления оптимальных условий проведения экспериментального процесса хлорирующего обжига на собранной установке эмпириче-

ским методом выявлены следующие режима хлорирующего обжига $T - 330^\circ\text{C}$, $t-100$ мин. 25% NaCl.

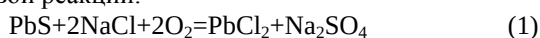
Фазовый состав концентрата до экспериментов был следующим: PbS -87.9%. CuFeS_2 -2.8%.

После проведения хлорирующего обжига в зависимости от условий проведения процесса (температуры, времени, доступа кислорода, примеси, соотношения реагентов) взаимодействие сульфида свинца с натрий хлор, на основании данных рентгенофазового анализа (Рентгенофазовый анализ на Дрон-3.0 Cu -анод; Ni -фильтр) стал следующим PbCl_2 -64%. Данное соединение является легко перерабатываемым и технологически выгодным.

В отсутствии кислорода можно представить иной механизм процесса, изначально происходит образование дихлорида свинца и сульфида натрия. Новая реакция:



Сульфид свинца с хлоридом натрия в присутствии кислорода воздуха в трубчатой печи проходит по новой реакции:



При соблюдении отмеченных условий процесс окислительно-хлорирующего обжига происходит при значительно низких температурах с удалением серы полностью из системы. Основная часть свинца переходит в хлоридную форму, из которой легко можно извлечь свинец, а другая - в оксидную форму, которая тоже технологически извлекаемая.

Для составления материального баланса окислительно-хлорирующего обжига сульфидных свинцовых концентратов было разработана установка для окислительно-хлорирующего обжига (см. Фиг.1), с помощью, которой возможно улавливать газообразные соединения свинец, образующиеся в процессе обжига. Экспериментальная технология состоит из трубчатой печи, реактора, помещенного в него, в которой помещена лодочка, конденсатора и абсорберов. Кварцевую лодочку с исследуемой смесью помещали в кварцевую трубку, обогреваемую трубчатой печью. Через трубку с определенной скоростью 1 л/мин. пропускался воздух.

В каждом опыте определяли количество прореагировавших веществ. Хлориды и газообразные оксихлориды осаждаются в конденсаторе и абсорберах. В результате образуются свинец содержащие продукты в виде огарков, испарившие оксихлориды и хлориды в конденсаторе, и растворы, через которых проводили испарившие газы для улавливания их (абсорбция).

Наблюдается выделение свинца в виде возгона, состоящего из хлоридов, оксидов, оксохлоридов,

оксония, гидратов и гидрооксидов, которые осаждаются на холодную часть трубки конденсатора. Конденсат, образующийся в виде золотистых кристаллов, при остывании приобретает темно-зеленый цвет.

В сравнение с прототипом температура снижается существенно с 1100-1200°C до 330 °C. Это обусловлено это тем что при 327 °C свинец начинает отдавать электроны. В прототипе при 1100-1200 °C образуется оксид свинца, который требует дальнейшей дополнительной переработки восстановления с углеродом при высоких температурах. При предлагаемой нами технологии образуется водорастворимый хлорид свинца, что существенно снижает себестоимость свинца.

Пример. В качестве исходного материала был использован сульфидно-свинцовый концентрат. Смесью сульфидно-свинцового концентрата с хлоридом натрия равномерно размещенная в керамическую лодочку помещена в муфельную печь.

Процесс обжига полученной смеси был проведен при следующих условиях:

- при разных температурах обжига образца в интервале $T=240\div 420^\circ\text{C}$ (с шагом варьирования $\Delta T=30^\circ\text{C}$) и постоянстве соотношения массы концентрата (m_1 , г) и хлорида натрия (m_2 , г), равное $m_1/m_2=4/1$ и одинаковой времени ($\tau=100$ мин.) выдержки;

- при одинаковой температуре ($T=330^\circ\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), но с разной времени выдержки обжига образца (τ , в минутах) от 50 до 100 мин., с шагом $\Delta\tau=10$ мин.;

- при разных соотношениях компонентов смеси (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=330^\circ\text{C}$) и времени выдержки ($\tau=110$ мин.).

Далее огарок выщелачивали с серной кислотой концентрация которой равнялась 150 г/л., $T=70^\circ\text{C}$, $T:Ж=1:8$, скорость перемешивания = 400 об/мин.

Фильтрацию проводили в фильтровальной машине 5 минут. Фильтры 55 ФТ применяются в химических лабораториях для фильтрования растворов при помощи фильтровальной бумаги под уменьшенным давлением (вакуумом). Верхний диаметр - 130 ± 5 мм; диаметр отверстия - 2 мм; высота - 200 ± 10 мм; количество отверстий -169 шт.

Далее осаждали в отсадочной машине 52-ОТ производительность, кг/ч 200; количество камер, 2шт; рабочая площадь 0,07 решет, м^2 течении 5 минут до образования свинца.

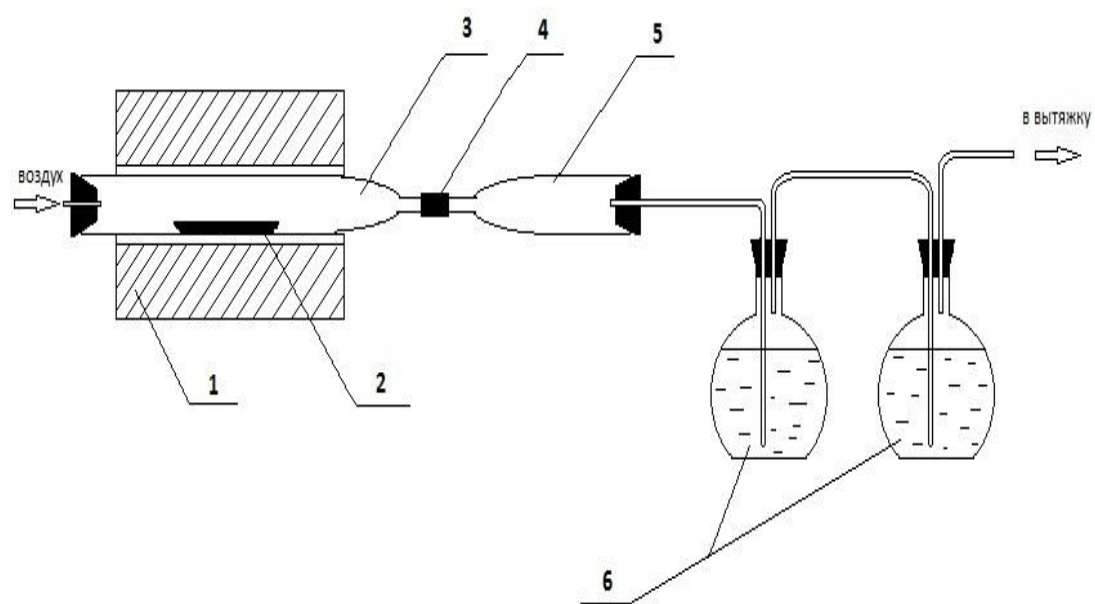
Формула изобретения

1. Способ переработки сульфидно-свинцовых концентратов, включающий термическую обработку исходного сырья, **отличающаяся тем, что** сульфидно-свинцовых концентратов перемешивают с хлоридом натрия, полученная смесь проводят обжиг при температуре 330°C в течение 100 минут, причем в результате сульфидные соединения металлов под

воздействием активного хлора превращаются в хлоридов и оксохлоридов свинца.

2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** процесс хлорирующего обжига проводят при одинаковой температуре ($T=330^\circ\text{C}$) и постоянстве соотношении компонентов смеси ($m_1/m_2=4/1$), и с разной времени (τ , минут, с шагом $\Delta\tau=30$ мин) выдержки обжига образца.

СПОСОБ ЭФФЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ СВИНЦОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ



Фиг. 1

Компьютерный набор: Нигораи А.