



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

(21) 1901343

(22) 20.08.2019

(46) Бюл.158, 2020

(71) Гайбуллаева З.Х. (TJ).

(72) Гайбуллаева З.Х. (TJ); Насымов Г.Т. (TJ);

Шарифов А. (TJ).

(73) Гайбуллаева З.Х. (TJ).

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛЕНИТ-СОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА ВОДЯНЫМ ГАЗОМ**

1. Тяжелые цветные металлы и сплавы. Справочник, т.1, изд. ЦНИИЭИцветмета, Москва, 1999, с.379.

2. Патент РФ № 2486267, С 22В 13/02, Способ переработки свинцово-цинковых концентратов /О.А.Власов //опубл. 27.06.2013

(57) Изобретение относится к способам переработки галенитсодержащих концентратов в цветной металлургии.

Цель изобретения - повышение эффективности процесса переработки галенитсодержащих концентратов, исключение выбросов газов в атмосферу и утилизации всех попутно образующихся веществ.

В способе переработки галенитсодержащего концентрата, окисление галенита осуществляют в

реакторе с двойным корпусом, в межкорпусное пространство реактора подают нагретый водяной газ в соотношении $H_2:CO=1:1$, полученный газификацией углеродистого материала при соотношении $C:H_2=1:1$, теплом водяного газа нагревают галенито-воздушную смесь до температуры $1000^{\circ}C$, остаточным теплом водяного газа и продуктов окисления галенитсодержащего концентрата нагревают воздух, восстановление оксида свинца осуществляют водяным газом при соотношении $H_2:CO=1:1$, из состава восстановительного газа выделяют водяной конденсат и получают двуоксид углерода, теплом смеси газов из окислительной зоны реактора нагревают уголь для получения углеродистого материала, далее данный газ используют для получения серной кислоты и чистых газов азота и аргона.

Предлагаемый способ позволяет получить черновой свинец по малоэнергоёмкой технологии и попутно также серную кислоту, двуоксид углерода и чистых инертных газов. Способ имеет отходы, загрязняющих природу, поэтому является экологически чистым.

Изобретение относится к цветной металлургии, а именно, к способам переработки галенитсодержащих концентратов и может быть использовано для производства чернового свинца и других сопутствующих веществ.

Известен способ переработки галенитсодержащего концентрата по [1], согласно которому проводят восстановительную шахтную плавку предварительно агломерированного свинцового концентрата в присутствии кокса и воздуха. При этом, примеси с большим сродством к кислороду при плавке образуют шлаки, а с малым сродством к кислороду восстанавливаются до металла и растворяются в свинце.

Недостатком известного способа является его многостадийность осуществления, в которых свинец частично переходит в различные продукты, переработка которых производится по специальным технологическим схемам, что осложняет процесс извлечения свинца из концентрата. Способ является энергоёмким, при его осуществлении образуется большое количество газов, которое не утилизируется и выбрасывается в атмосферу, что имеет серьезное экологическое последствие на окружающую среду.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ переработки свинцово-цинковых концентратов по [2], включающий обжиг концентрата 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 воздуха или кислорода, используя верхнее непогружное дутьё.

Недостатком известного способа является то, что в качестве восстановителя концентрата используется твердый углеродсодержащий материал, в основном кокс, а также требуется применения флюсов, что усложняет процесс переработки концентрата. Способ имеет большие затраты энергии и выбросы вредных газов в атмосферу.

Цель изобретения - повышение эффективности процесса переработки галенитсодержащих концентратов, исключение выбросов газов в атмосферу и утилизации всех попутно образующихся веществ.

Поставленная цель достигается заявленным способом переработки галенитсодержащего концентрата, включающий окислению галенита кислородом воздуха и восстановлению свинца веществами восстановителями, причём окисление галенита кислородом воздуха осуществляют в реакторе с двойным корпусом, в межкорпусное пространство реактора подают нагретый водяной газ, полученный газификацией углеродистого материала при температуре 1050°C и теплом водяного газа нагревают галенито-воздушную смесь до температуры 1000°C, остаточное тепло

водяного газа и продуктов окисления галенитсодержащего концентрата используют для нагрева воздуха, подающего для окисления галенита, из межкорпусного пространства реактора окисления галенита выводят водяной газ, а из внутри данного реактора выводят продукты окисления галенитсодержащего концентрата, их смешивают и с температурой 300°C подают в реактор восстановления оксида свинца для осуществления реакции восстановления оксида свинца водородом и оксидом углерода при температурах 350-380°C, из реактора восстановления оксида свинца выводят черновой свинец и газовую смесь в теплообменники -холодильники и их охлаждают до температурах 18-20°C, из состава газовой смеси выделяют водяной конденсат и оставшийся двуоксид углерода отправляют в газовое хранилище, из реакционной зоны реактора окисления галенита выводят образующиеся газы и подают их с температурой до 1000°C в межтрубное пространство реактора нагрева угля, осуществляют нагрев угля до температуры 700°C и выделяют из его состава летучие и смолистые вещества, оставшийся углеродистый материал с температурой 700°C подают в газогенератор и при соотношении $C:H_2O=1:1$ осуществляют его паровую газификацию для получения водяного газа, из реактора нагрева угля газовую смесь с температурой 700°C подают в котёл-утилизатор тепла для получения водяного пара, используемого для паровой газификации углеродистого материала, из котла-утилизатора тепла газовую смесь с температурой до 380°C направляют в реактор окисления сернистого газа, где на поверхности катализатора осуществляют каталитическое окисление сернистого ангидрида кислородом воздуха до образования серного ангидрида при температурах до 550°C, тепло газовой смеси с серным ангидридом используют для нагрева поступающего для окисления сернистого газа воздуха, газовую смесь с серным ангидридом охлаждают в теплообменнике-холодильнике до температурах 18-20°C, охлаждённую газовую смесь подают в абсорбер для получения серной кислоты водяным конденсатом или разбавленной серной кислотой, освобождённую от серного ангидрида газовую смесь направляют для разделения на отдельные газы в газовом разделителе.

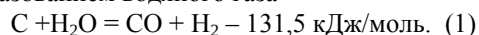
На рисунке показана принципиальная технологическая схема предлагаемого способа переработки галенитсодержащего концентрата.

Предлагаемый способ переработки галенитсодержащего концентрата осуществляется следующим образом. Окисление галенита и его сопутствующих минералов в составе свинцового концентрата осуществляется кислородом воздуха, а восстановление свинца из оксидной формы осуществляется водяным газом, состоящим из водорода и оксида углерода при соотношении $H_2:CO=1:1$. Водяной газ такого состава получают газификацией углеродистого материала водяным паром при соотношении $C:H_2O=1:1$. Углеродистый материал получают из угля путём

выделения летучих и смолистых компонентов его состава.

Первоначально до газификации углеродистого материала в газогенераторе уголь поступает в тепловой реактор (1), который через стенку осуществляется нагрев до температуры 700⁰С теплом газа реакционной среды реактора окисления галенита. В тепловом реакторе (1) уголь очищается от всех летучих веществ своего состава. Летучие вещества, состоящие из тяжёлых углеводородов, бензола с его производными, фенолов, высокомолекулярных и гуминовых органических кислот, охлаждаются в специальном теплообменнике-холодильнике (2) для перевода их в жидкое состояние и собираются в сборнике (3) для последующего их разделения на отдельные компоненты. В реакторе (1) остаётся смесь углеродистого материала и смолистых веществ. После реактора данная смесь подвергается механическому разделению в разделителе (4), смолистые вещества выводятся из разделителя (4), а углеродистый материал, освобождённый от всех примесей, с температурой до 700⁰С направляется для газификации в газогенератор (6). В газогенераторе (6) осуществляется паровая газификация углеродистого материала при температурах до 1050⁰С для получения водяного газа, состоящего из водорода и окиси углерода в соотношении H₂:CO=1:1. В газогенератор подаётся необходимое количество водяного пара из котла-утилизатора тепла (5) согласно стехиометрическому соотношению C:H₂O=1:1, чтобы при газификации углеродистого материала проходила реакция неполного окисления углерода с образованием H₂ и CO. Водород и окись углерода являются сильными восстановителями. Чтобы не загрязнять состав восстановительного газа другими газами, дополнительный нагрев газогенератора осуществляется через стенку всеми доступными способами. Применяется электрический нагрев стенки газогенератора или нагрев продуктами горения от сжигания природного газа, жидкого топлива или угля с условием утилизации дымового газа, образующего при их сжигания.

В газогенераторе протекает основная эндотермическая химическая реакция с образованием водяного газа



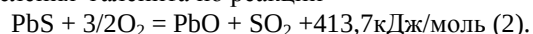
Для стехиометрического протекания данной реакции следует выдерживать соотношение C:H₂O=1.

Минеральные компоненты состава угля превращаются в золу с оксидами Fe₂O₃, Fe₃O₄, CaO и др. Зола выводится из газогенератора и охлаждается в теплообменнике-холодильнике (7), затем используется для производства строительных материалов. Образующийся в теплообменнике (7) водяной пар используется по назначению.

Важным фактором проведения процесса газификации углеродистого материала в газогенераторе (6) должен быть то, чтобы состав генераторского газа состоял только из H₂ и CO,

имеющих восстановительные свойства.

Из газогенератора (6) водяной газ поступает в межкорпусное пространство окислительного реактора (8). В реакторе (8) в зону реакции подаётся предварительно нагретый воздух для осуществления пирометаллургического способа окисления галенита по реакции



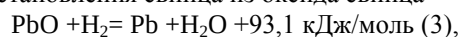
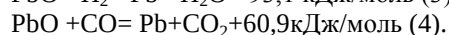
Одновременно с реакцией (2) протекают также реакции окисления сопутствующих минералов состава концентрата.

Окислительный реактор (8) состоит из двух зон: верхняя зона-зона реакции окисления галенита и его сопутствующих минералов, осуществляемая при температуре до 1050⁰С, нижняя зона-зона охлаждения водяного газа и образующихся твердых оксидов до 300⁰С путём нагрева воздуха до температуры начала окисления галенита и других минералов состава концентрата. В нижней зоны окислительного реактора устанавливается противоточный обмен тепла между горячими водяным газом и продуктами окисления минералов свинцового концентрата и подающего снизу реактора воздуха таким образом, чтобы на выходе из реактора температура водяного газа и продуктов окисления минералов концентрата была до 300⁰С. Такое снижение температуры водяного газа и продуктов окисления минералов концентрата необходимо, чтобы в восстановительном реакторе с учетом выделяемого тепла восстановительных реакций температура реакционной среды восстановления свинца поддерживалась на уровне 350-380⁰С.

Из окислительного реактора смесь твердых оксидов поступает в восстановительный реактор (9), а газы реакционной зоны направляются в межкорпусное пространство реактора предварительного нагрева угля. Из окислительного реактора также выводится водяной газ с температурой до 300⁰С и с данной температурой подается снизу в реактор восстановления свинца навстречу твердым оксидным материалам.

Из реакционной зоны окислительного реактора выводится смесь газов, образующихся при пирометаллургическом окислении минералов состава галенитсодержащего концентрата и с температурой до 1000⁰С подается в межкорпусное пространство реактора нагрева угля. Состав газа реакционной зоны реактора состоит из сернистого ангидрида SO₂, азота N₂, аргона Ar и других примесей состава воздуха.

Состав водяного газа на входе в реактор восстановления оксидов состоит из водорода H₂ и оксида углерода CO, однако на выходе из реактора (9) состав газа меняется и он состоит из CO₂ и H₂O из-за протекания реакции восстановления свинца из оксида свинца

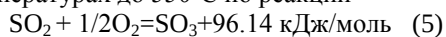


Реакции восстановления свинца из его оксида осуществляются при температурах 350-380⁰С, при этих температурах остальные оксиды, такие как Fe₂O₃, SiO₂, ZnO, не

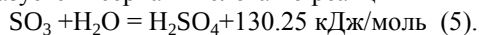
восстанавливаются, поэтому они остаются в виде оксидов.

Черновой свинец выводится из реактора восстановления и в теплообменнике-холодильнике (11) охлаждается до температур 18-20⁰С. Из зоны реакции восстановительного реактора (9) газы, состоящие из водяного пара и двуоксида углерода (H₂O +CO₂), поступают в теплообменник-холодильник(10) и охлаждаются до температурах 18-20⁰С, из их состава выделяется водяной конденсат H₂O, оставшийся двуоксид углерода CO₂ отправляется в хранилище для дальнейшего использования по назначению.

Из межкорпусного пространства реактора нагрева угля (1) смесь газов, используемая для нагрева угля, подается в котёл-утилизатор (5) для снятия части её тепла для образования насыщенного водяного пара, используемого для газификации углеродистого материала в газогенераторе (6). Из котла-утилизатора (5) газовая смесь, состоящая из SO₂,N₂, Ar, с температурой до 400⁰С подаётся в реактор окисления сернистого газа (12), в реактор (12) также подаётся нагретый воздух. В реакторе (12) на поверхности металлического катализатора осуществляется каталитическое окисление сернистого ангидрида SO₂ кислородом воздуха до образования серного ангидрида SO₃ при температурах до 550⁰С по реакции



Далее газовая смесь с температурой до 550⁰С выводится из реактора (12) и подаётся в воздушнонагреватель (13), где нагревает воздух, подающий для окисления сернистого газа, до температуры 400⁰С, при этом снимается основная часть тепла газовой смеси. Из воздушнонагревателя (13) газовая смесь подаётся в теплообменник-холодильник (14), где охлаждается до температурах 18-20⁰С. Охлаждённая газовая смесь подаётся в абсорбер (15). В абсорбере (15) также подается водяной конденсат из теплообменника-холодильника (10) или разбавленная серная кислота. В абсорбере (15) образуется серная кислота по реакции



Остаток газовой смеси, состоящий из N₂, Ar и других газов, разделяется на газовом разделителе (16) на отдельные газы. Разделение газовой смеси осуществляется доступным способом. Можно использовать мембранное разделение газов или метод ректификации смеси газов путём охлаждения газовой смеси до превращения каждого газа в жидкость и его отделения от смеси. Полученные чистые газы и все продукты предлагаемого способа используются по назначению.

Из вышеописанного вытекает, что предлагаемый способ переработки галенитсодержащего концентрата водяным газом не имеет выбросов и отходов. Образующиеся тепло на разных стадиях способа полностью используется для обеспечения потребностей других стадий способа. Все получаемые вещества и чистые газы являются ценными материалами как для непосредственного использования на

разных стадиях предлагаемого способа, так и в качестве сырья для производства других материалов, они выделяются на отдельных стадиях способа.

В предлагаемом способе переработки галенитсодержащего концентрата для осуществления технологических процессов, за исключением газификации углеродистого материала, не требуется потребность в тепле извне. При газификации углеродистого материала потребуются дополнительный нагрев газогенератора для повышения температуры зоны реакции от 700⁰С до 1050⁰С. Использование тепла и попутных продуктов восстановления свинца существенно повышает эффективность способа переработки галенитсодержащего концентрата.

Пример. Для осуществления способа в качестве исходного сырья использованы галенитсодержащий концентрат из месторождения Кони Мансур (Таджикистан) следующего состава, масс. %: PbS-46.0, ZnS-5.1, CuFeS₂-5.04, FeS₂-34.64, SiO₂-7.12, Al₂O₃-2.1 и уголь месторождения Фон-Ягноб (Таджикистан) следующего состава, масс. %: C-81,0; H-5,2; N-1,0; O-2,0; S-1,4; зола-5,3; влажность угля-4,0, причём содержание летучих веществ 0.98%, содержание смолы 4,5%.

Из 1000 кг угля указанного состава в реакторе предварительного нагрева образуется 810 кг углеродистый материал. При газификации этого количества углеродистого материала при соотношении C:H₂O=1:1 в газогенераторе расходуется также 1215 кг водяного пара и образуются 135 кг или 1512 м³ H₂, 1890 кг или 1512 м³ CO, в общем 3024 м³ водяного газа состава, объём. %: H₂ -50; CO-50.

Для переработки 1000 кг указанного состава галенитсодержащего концентрата расходуется 1318 м³ воздуха. При этом в реакторе окисления галенита образуется 811,21 кг смеси оксидов следующего состава, масс. %: PbO-52.9, SiO₂-6.75, Fe₂O₃-28.48, ZnO-5.25, FeSiO₃-4.47, Cu-2.15. Количества образующихся продуктов окисления, кг: PbO-429.2, SiO₂-54.72, Fe₂O₃-231.0, ZnO-42.60, FeSiO₃-36.25, Cu-17.44. В газовой среде образуется 543.2 кг или 189.93 м³ SO₂ и остаётся 1041.2 м³ азота. Общее количество образующихся газов в реакционной среде реактора окисления галенита составляет 1231,13 м³ с содержанием, объём. %: SO₂-15.43, N₂ + Ar-84.57.

Из 811,21 кг смеси оксидов в реакторе восстановления свинца образуется 752.46 кг смеси чернового свинца с присутствующими оксидами в количествах, кг: Pb- 398.4, SiO₂-54.72, Fe₂O₃-231.0, ZnO-14.65, FeSiO₃- 36.25, Cu-17.44. При переработке 429.2 кг PbO для восстановления свинца расходуется всего 43.112 м³ восстановительного газа состава H₂:CO= 50:50%, или по 21.556 м³ H₂и 21.556 м³ CO. В результате реакции восстановления свинца образуется также 43.112 м³ газа состава H₂O:CO₂= 50:50%, или по 21.556 м³ H₂Oи 21.556 м³ CO₂. При охлаждении и разделении данного количества газа образуются соответственно 21.556 м³ H₂Oи 21.556 м³ CO₂ в раздельном виде.

Для осуществления данного примера способа на разных стадиях осуществления технологических процессов принять следующий температурный режим: газификация углеродистого материала осуществляется при 1050°C , с этой температурой водяной газ поступает в межкорпусное пространство реактора окисления галенита для нагрева реактора. В окислительный реактор свинцовый концентрат и воздух подаются с температурой $18-20^{\circ}\text{C}$, но воздух до поступления в зону реакции нагревается за счет тепла продуктов окисления концентрата и водяного газа. Температура зоны реакции окисления минералов концентрата выдерживается в пределах 1000°C . Из реактора окисления водяной газ и продукты окисления минералов концентрата, нагревая также поступающий снизу реактора воздух, выводятся с температурой до 300°C , а смесь газов реакционной зоны выводится с зоны реакции с температурой до 1000°C .

Восстановительный газ с температурой до 300°C подается в реактор восстановления свинца, куда также поступают оксиды из реактора окисления галенита с такой же температурой. В восстановительном реакторе за счет тепло реакции восстановления свинца поддерживается температура в пределах $350-380^{\circ}\text{C}$, при которых происходит восстановление свинца из PbO .

Из реактора восстановления свинца черновой свинец выводится с температурой до 380°C и охлаждается в теплообменнике-холодильнике до температурах $18-20^{\circ}\text{C}$. При охлаждении черногого свинца образуется водяной пар.

Смесь газов после восстановления свинца также выводится из реактора с температурой до 380°C и охлаждается в теплообменнике-холодильнике до температурах $18-20^{\circ}\text{C}$, конденсировавшийся водяной пар в виде конденсата отделяется от двуоксида углерода. Двуоксид углерода отправляется в газовое хранилище.

Газы реакционной зоны реактора окисления галенита с температурой до 1000°C выводятся из реактора и подаются в межстенное пространство реактора нагрева угля, они отдавая часть своего тепла углю, охлаждаются до температуры 700°C , затем поступают в котёл-утилизатор для получения насыщенного водяного пара, температура газа снижается до 400°C , с этой

температурой газ поступает в реактор окисления сернистого ангидрида, куда подаётся воздух с температурой $18-20^{\circ}\text{C}$. За счёт теплоты реакции в реакторе окисления сернистого газа поддерживается температура реакционной зоны в пределах до 550°C , далее газовая смесь из реактора окисления сернистого ангидрида, предварительно нагревая поступающий воздух до температурах $380-400^{\circ}\text{C}$, выводится в теплообменник-холодильник и охлаждается до температуре $18-20^{\circ}\text{C}$, затем поступает в абсорбер получения серной кислоты. В абсорбере получения серной кислоты осуществляется поглощение серного ангидрида водяным конденсатом или разбавленной серной кислотой с образованием серной кислоты большей концентрации. После абсорбции, оставшийся газ, состоящий из азота и аргона, отправляется в газовый разделитель при температуре разделения газов.

Из реактора предварительного нагревания угля углеродистый материал с температурой до 700°C поступает в газогенератор, куда подаётся также насыщенный водяной пар из котла-утилизатора для газификации углеродистого материала, осуществляемая при температуре 1050°C . Для восстановления оксида свинца нужна чистая смесь водорода и оксида углерода. Поэтому осуществляется водяная (паровая) газификация углеродистого материала при соотношении $\text{C}:\text{H}_2\text{O}=1:1$.

Предлагаемый способ переработки галенитсодержащего концентрата водяным газом является комплексным и малоэнергоёмким, поскольку потребность в тепле на разных стадиях способа обеспечивается за счет образующееся тепло на других стадиях способа. Выбросов в атмосферу газов и других побочных веществ отсутствуют, поскольку способ осуществляется в замкнутом режиме.

Количества расходуемых и образующихся веществ на разных стадиях способа, также составы газов и продуктов переработки галенитсодержащего концентрата на единицу количества концентрата, определяются расчётами материального баланса, а количества тепла определяются расчётами теплового баланса всего цикла предложенного способа.

Формула изобретения

Способ переработки галенитсодержащего концентрата, включающий окислению галенита кислородом воздуха и восстановлению свинца веществами восстановителями, **отличающийся** тем, что окисление галенита кислородом воздуха осуществляют в реакторе с двойным корпусом, в межкорпусное пространство реактора подают нагретый водяной газ, полученный газификацией

углеродистого материала при температуре 1050°C и теплом водяного газа нагревают галенито-воздушную смесь до температуры 1000°C , остаточное тепло водяного газа и продуктов окисления галенитсодержащего концентрата используют для нагрева воздуха, подающего для окисления галенита, из межкорпусного пространства реактора окисления

галенита выводят водяной газ, а из внутри данного реактора выводят продуктов окисления галенитсодержащего концентрата, их смешивают и с температурой 300°C подают в реактор восстановления оксида свинца для осуществления реакции восстановления оксида свинца водородом и оксидом углерода при температурах $350-380^{\circ}\text{C}$, из реактора восстановления оксида свинца выводят черновой свинец и газовую смесь в теплообменники – холодильники и их охлаждают до температур $18-20^{\circ}\text{C}$, из состава газовой смеси выделяют водяной конденсат и оставшийся двуоксид углерода отправляют в газовое хранилище, из реакционной зоны реактора окисления галенита выводят образующиеся газы и подают их с температурой до 1000°C в межтрубное пространство реактора нагрева угля, осуществляют нагрев угля до температуры 700°C и выделяют из его состава летучие и смолистые вещества, оставшийся углеродистый материал с температурой 700°C подают в газогенератор и при соотношении $\text{C}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ осуществляют его паровую газификацию для получения водяного

газа, из реактора нагрева угля газовую смесь с температурой 700°C подают в котёл-утилизатор тепла для получения водяного пара, используемого для паровой газификации углеродистого материала, из котла-утилизатора тепла газовую смесь с температурой до 380°C направляют в реактор окисления сернистого ангидрида, где на поверхности катализатора осуществляют каталитическое окисление сернистого ангидрида кислородом воздуха до образования серного ангидрида при температурах до 550°C , из реактора окисления сернистого ангидрида газовую смесь подают в воздухонагреватель для нагрева поступающего для окисления сернистого ангидрида воздуха до температуры 400°C , далее газовую смесь охлаждают в теплообменнике-холодильнике до температур $18-20^{\circ}\text{C}$ и охлаждённую газовую смесь подают в абсорбер для получения серной кислоты водяным конденсатом или разбавленной серной кислотой, освобождённую от серного ангидрида газовую смесь направляют для разделения на отдельные газы в газовом разделителе.

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ734042, г. Душанбе,
ул. Айни, 14а

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

