



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

1

(21) 2502056

(22) 14.02.2025

(46) Бюл. 220, 2025

(71) Таджикский горно-металлургический институт
(TJ)

(72) Рахимзода Х.Ш. (TJ); Аминзода Х.П. (TJ);
Кадилов А.А. (TJ); Осими Окил. (TJ); Бадалов А.
(TJ); Рахимзода К. (TJ)

(73) Рахимзода Х.Ш. (TJ); Аминзода Х.П. (TJ);
Кадилов А.А. (TJ); Осими Окил. (TJ); Бадалов А.
(TJ); Рахимзода К. (TJ)

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

(56)

1. Автогенные процессы в цветной
металлургии / В.В. Мечев, В.П. Быстров, А.В.
Тарасов и др. - М. Металлургия, 1991. -413 с/.

2. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия
свинца и цинка. - М.: Металлургия, 1986.

3. Патент РФ №2071983, кл. C22 B19/00,
1993/.

4. Гудима Н.В. Краткий справочник по
металлургии цветных металлов / Н.В. Гудима, Я.П.
Шейн. - М.: Металлургия, 1975. - 536 с.

5. Орлов А.К. Стадийность окисления
сульфидов при окислительном обжиге цинкового
концентрата / А.К. Орлов. // Цветные металлы. -
2003. - №10 - С.25 - 26.

2

(57) Изобретение относится к металлургии тяжёлых
цветных металлов, в частности, к металлургии цинка.

Целью изобретения является разработка
ресурсосберегающей, энергосберегающей
рациональной технологии производства цинка из
сульфидных концентратов.

Сущность изобретения заключается в том, что
способ включающий обжиг, выщелачивание,
проведение электролиза и получение конечного
продукта, при котором в процессе обжига
дополнительно проводят шихтовку с хлоридом
натрия NaCl при постоянной температуре $T=400^{\circ}\text{C}$
в течение 90 минут и соотношений компонентов
шихт (сульфидно-цинковый концентрат (m_1) : хлорид
натрия (m_2)) $m_1:m_2=3:1$, полученный продукт обжига
полностью переходит в хлоридную форму, который
выщелачивают в среде с технической кислотой
 H_2SO_4 (180 г/л) при соотношении 1:8 (продукта
обжига : H_2SO_4) в течение 2 ч при $T - 80^{\circ}\text{C}$ со
скоростью вращения барабана магнитной мешалки
(US -1500S) 400 об/мин для получения сульфата
цинка, из которого путем электролиза электролита с
концентрацией ионов цинка 50 г/л и серной кислоты
150 г/л, температуре 36°C и плотности тока 550-
 $\text{A}/\text{м}^2$, получают металлический цинк 98,57%.

Изобретение относится к металлургии тяжёлых цветных металлов, в частности, к металлургии цинка.

Известен способ переработки медно-цинковых концентратов, включающий плавку концентрат совместно с флюсами в окислительной атмосфере с переводом оксидов цинка и меди в шлак и последующим извлечением цинка в возгоны, а меди – в металлический сплав [1].

Недостатком указанного способа является необходимость проведения обжига продуктов с утилизацией серосодержащих обжиговых газов, что требует больших капитальных и текущих затрат.

Известен гидрометаллургический способ выщелачивания обожженного цинкового концентрата раствором серной кислоты [2].

Недостатком указанного способа является высокая агрессивность используемого раствора, в котором содержание серной кислоты составляет 250-430 г/л и температура 90-100°C, что приводит к повышенным требованиям по коррозионной устойчивости используемого оборудования.

Известен способ переработки цинковых концентратов, включающий плавку с переводом цинка в шлак и последующую обеднительную обработку шлака с отгонной паров цинка. Переработку ведут с циркуляцией из обеднительной в плавильную зону оборотного шлака при отношении оборотного шлака к образующемуся в процесс плавки 3-6,5 : 1 [3].

Недостатками указанного способа являются невысокие скорости реакции окисления сульфидов, дороговизна используемого реагента - аммиака - и трудности реализации гипсового шлама, образующего после регенерации аммиачных щелочных растворов гашеной известью.

Пирометаллургические методы являются относительно дорогим и сопровождаются выбросом сернистого газа в атмосферу. По данным [4] при окислительном обжиге одной тонны цинковых концентратов выделяется до 4,7*10⁶ кДж тепловой энергии.

Недостатками являются сложность переработки цинкового концентрата, вскрытия концентрата и многостадийность окислительно-восстановительных процессов.

В качестве прототипа выбран способ окислительного обжига конденсионного цинкового концентрата (ZnS-сфалерита), включающий обжиг с переводом из сульфидной формы в оксидную с последующим выщелачиванием, электролизом и получением конечного продукта [5]. Недостатком прототипа является то, что сначала концентрат обжигают при высокой температуре (900-1000°C) и переводят его из сульфидной формы в оксидную, а затем проводят гидрометаллургический процесс. Этот метод окисления является относительно дорогим и сопровождается выбросом сернистого газа в атмосферу при обжиге.

Целью изобретения является разработка ресурсосберегающей, энергосберегающей рациональной технологии производства цинка из сульфидных концентратов.

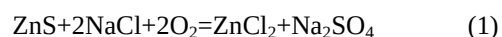
Поставленная цель достигается тем, что способом переработки сульфидных цинковых концентратов, включающий обжиг, выщелачивание, проведение электролиза и получение конечного продукта, при этом в процессе обжига дополнительно проводят шихтовку с хлоридом натрия NaCl при постоянной температуре T=400°C в течение 90 минут и соотношений компонентов шихт (сульфидно-цинковый концентрат (m₁) : хлорид натрия (m₂)) m₁:m₂=3:1, полученный продукт обжига полностью переходит в хлоридную форму, который выщелачивают в среде с технической кислотой H₂SO₄ (180 г/л) при соотношении 1:8 (продукта обжига : H₂SO₄) в течение 2 ч при T - 80 °C со скоростью вращения барабана магнитной мешалки (US -1500S) 400 об/мин для получения сульфата цинка (ZnSO₄), из которого путем электролиза электролита с концентрацией ионов цинка 50 г/л и серной кислоты 150 г/л, температуре 36°C и плотности тока 550-А/м², получают металлический цинк 98,57%.

Сущность изобретения заключается в том, что при проведении процесса обжига сульфидных цинковых концентратов добавляют натрий хлор, позволяющий достичь перевода цинка в хлоридную форму и таким способом за счет образования водорастворимого хлорида цинка достигают лёгкую операцию извлечения цинка.

Подготавливают шихту сульфидных цинковых концентратов, которую равномерно размещают в керамическую лодочку, а лодочку размещают в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11/B410, часть полученного хлорида цинк (водорастворимую) направляют на процесс выщелачивания.

Далее обжиг проводят при различных температурах, времени, состава шихты, и для определения условий и режимов хлорирующего обжига используют химический метод анализа апробации и графико-эмпирический метод. Режимы хлорирующего обжига: T=400 °C, τ=90 мин., состав шихты-(m_{концентрата}:m_{NaCl}=3:1), далее полученный огарок направляют на процесс выщелачивания. Достигнутым результатом проведенных экспериментов по хлорирующему обжигу достигают переход цинка из сульфидной формы в хлоридную форму. Литературные данные показывают, что, самой приемлемой формой соединений цинка из которой можно легко извлечь цинк, является хлоридная форма цинка, которую получают в результате проведения данной экспериментальной работы.

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



Из литературных источников и практики выщелачивания было определено то, что серная кислота является наиболее хорошим разложителем, в связи с этим серная кислота была использована для растворения огарка-продукта после обжига хлорида цинка. Результатом проведенных экспериментов по

Твёрдый продукт обжига растворяют в технической H_2SO_4 (ГОСТ 2184-2013) при условиях, обеспечивающее полное извлечение окисленных соединений цинка в раствор: $[\text{H}_2\text{SO}_4]=180$ г/л, $\tau=2$ ч, $T=80^\circ\text{C}$, $T: Ж = 1:8$, при скорости вращения 400 об/мин. Пульпа полученная после выщелачивания далее анализируют на наличие качества и количества формы образования соединения цинка методом количественного анализа и обнаружено что цинк обретаёт сульфатную форму что является тоже приемлемой для производства цинка.

Далее пульпу отфильтровали образовался раствор и кек продукты проанализировали указанным методом в следствии было обнаружено что хлорид цинка полностью переходит в раствор. Раствор обезвожили методом выпарки до получения сухого ZnSO_4 , направляем на электролиз цинка, для производства чистого металлического цинка.

Описание технических условий и режимов технологии. Перед проведением исследования был проведен анализ сульфидных цинковых концентратов ООО «Таджикско-Китайская горно-промышленная компания» (Таджикистан), результаты анализа представлены в таблице 1.

Суть способа заключается в том, что при низкотемпературном хлорировании в присутствии натрия хлор достигаются следующие приемлемые результаты:

- достижение низкой температуры процесса обжига до $350-400^\circ\text{C}$;
- достигается высокое извлечение основного продукта в виде нужного соединения, которые легко перерабатывается при дольнейшим производством процессе вищелачивания;
- минимизации экологического ущерба достигается улетучиванием хлоридов, которые легко удаляются и затем конденсируются. Хлориды, присутствующие в конденсированном состоянии, можно выщелачивать, чтобы отделить их от пустой породы. Вся сера в руде превращается в Na_2SO_4 и таким образом, исключаются дорогостоящие операции по очистке газа.
- применение дешевых местных минералов NaCl в процессе переработки сернисто-цинковых концентратов.
- редкие металлы, содержащиеся в концентрате, легко отделяются.

Принципиальная технологическая схема переработки сульфидных цинковых концентратов приведена на Фиг 1.

Способ осуществляется следующим образом:

Для определения оптимальных условий процесса хлорирующего обжига концентрата с натрия хлор, проведены серии опытов при разных режимах:

- при разных температурах обжига образца в интервале $T=250-600^\circ\text{C}$ (с шагом варьирования $\Delta T=50^\circ\text{C}$), неизменности соотношения массы концентрата (m_1 , г) к массе хлорида кальция (m_2 , г), равное $m_1/m_2=3/1$ и одинаковом времени ($\tau=90$ мин.) выдержки шихты;

- при изменении времени выдержки обжига образца (от 30 до 240 мин., с шагом $\Delta \tau=30$ мин.), при постоянной температуре $T=400^\circ\text{C}$ и постоянстве соотношении компонентов шихты ($m_1/m_2=3/1$);

- при разных соотношениях компонентов шихты (m_1/m_2) и постоянстве температуры ($T=400^\circ\text{C}$) и времени выдержки ($\tau=90$ мин.).

Шихты сульфидных цинковых концентратов с натрия хлор, равномерно размещённая в керамической лодочке, помещается в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11/B410 проведен на установке (Фиг. 2). Печь позволяет проводить опыты при горизонтальном и вертикальном положениях до температуры 1500°C .

Огарок выщелачивали в магнитной мешалке с подогревом US -1500S.

С целью установления оптимальных точек параметров проведены эксперименты, и установлено, что температура процесса 80°C , скорость вращения 400 об/мин, соотношение твердого вещества к жидкости 1:8, время $\tau=120$ минут, концентрация $[\text{H}_2\text{SO}_4]=180$ г/л.

В результате процесса растворения сульфата цинка $[\text{ZnSO}_4]$ был получен. Для производства металлического цинка проводят процесс электролиза. Определена оптимальная точка перехода процесса.

Электролит с концентрацией ионов цинка 50 г/л и концентрацией серной кислоты 150 г/л готовили при температуре 36°C и плотности тока $550\text{-A}/\text{м}^2$.

Оптимальная точка плотности силы тока соответствует $550\text{-A}/\text{м}^2$ при этом извлечение $\alpha=98,57\%$.

Образовавшийся катодный цинк анализировали. Анализ проводился на аппарат-анализаторе РФА-DX-2800М. (Фиг. 3).

Из фиг. 3 видно, что при времени электролиза 10 ч накопленная на поверхности электрода цинк, полученные при плотности тока $600\text{ A}/\text{м}^2$, очень значительный. При снижении плотности тока до $550\text{ A}/\text{м}^2$ глубина и количество накоплений значительно уменьшаются, демонстрируя хорошую проходимость тока. При фиксированной плотности тока $550\text{ A}/\text{м}^2$ количество углублений на поверхности осажденного цинка увеличивается с увеличением времени электролиза. Однако для того, чтобы гарантировать, что время электролиза достаточно, а осажденный цинковый лист имеет достаточную толщину, время электролиза не должно быть слишком коротким. Поэтому в качестве оптимальных условий испытания выбраны плотность тока $550\text{ A}/\text{м}^2$ и время электролиза 8 ч.

По анализу было определено, что количество цинка составляет 98,57 %. По маркировке цинка (ГОСТ 3640-94) чистота получаемой цинка близка к маркировке Ц2 ($\text{Zn}-98,7\%$).

Пример. В качестве исходного материала был использован сульфидный цинковый концентрат ООО «Таджикско-Китайская горно-промышленная компания» (Таджикистан). Концентрат марки КЦ-3 ($\text{Zn}-50,53\%$) имел влажность 8,0% и использовался

для проведения исследований. Шихта сульфидных (ХЧ, ГОСТ 4233-77), равномерно размещена в керамическую лодочку помещается в трубчатую печь Nabertherm RT 50-250/11/B410 и обжиг проводят на улавливающей установке. Процесс обжига полученной смеси был проведен при следующих условиях:

- шихта состава $m_1/m_2=3/1$;
- нагревание при температуры $T=400^{\circ}\text{C}$;
- оптимальная точка $t=90$ мин;

Процесс выщелачивания был проведен при следующих условиях: температура процесса 80°C , скорость вращения 400 об/мин, соотношение твердого вещества к жидкости 1:8, время $\tau=120$ минут, концентрация H_2SO_4 -180 г/л. Электролит с

цинковых концентратов с натрий хлор

концентрацией ионов цинка 50 г/л и концентрацией серной кислоты 150 г/л готовили при температуре 36°C и плотности тока $550\text{-A}/\text{м}^2$.

Таким образом, по сравнению с прототипом температура снижается существенно с $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ до 400°C . Кроме того, предлагаемая технология позволяет очень легко отделить редкие металлы от концентрата и не приводит к каким-либо потерям. В то же время в прототипе технологии наблюдаются значительные потери редких металлов.

Формула изобретения

1. Способ переработки сульфидных цинковых концентратов, включающий обжиг, выщелачивание, проведение электролиза и получение конечного продукта, **отличающийся тем, что** в процессе обжига дополнительно проводят шихтовку с хлоридом натрия NaCl при постоянной температуре $T=400^{\circ}\text{C}$ в течение 90 минут и соотношений компонентов шихт (сульфидно-цинковый концентрат (m_1) : хлорид натрия (m_2)) $m_1:m_2=3:1$, полученный продукт обжига полностью переходит в хлоридную форму, который выщелачивают в среде с технической кислотой H_2SO_4 (180 г/л) при соотношении 1:8 (продукта обжига : H_2SO_4) в течение 2 ч при $T - 80^{\circ}\text{C}$ со скоростью вращения барабана магнитной мешалки (US -1500S) 400 об/мин для получения сульфата

цинка (ZnSO_4), из которого путем электролиза электролита с концентрацией ионов цинка 50 г/л и серной кислоты 150 г/л, температуре 36°C и плотности тока $550\text{-A}/\text{м}^2$, получают металлический цинк 98,57%.

2. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** хлорирующий обжиг сульфидных цинковых концентратов проводят в трубчатой печи Nabertherm RT 50-250/11/B410.

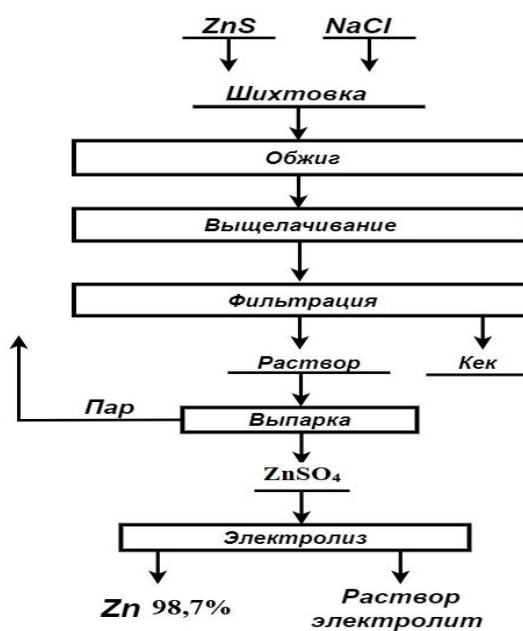
3. Способ по пункту 1, **отличающийся тем, что** электролиз раствора сульфата цинка (ZnSO_4) проводят на электролизной установке ЭЗ-10 (6/600), где чистоту металлического цинка определяют с помощью анализатора РФА-DX-2800М.

Таблица 1

Результаты анализа сульфидных цинковых концентратов ООО «Таджикско-Китайская горно-промышленная компания»

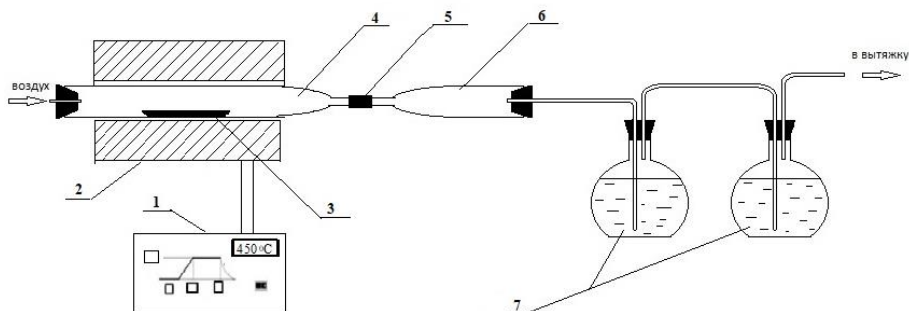
№	Испытательный образец	% Аналитический элемент							
		Pb	Zn	S	Ag (g/t)	Cu	Cd	Fe	SiO ₂
№1	Концентрат (Zn)	3,64	50,53	31,3	252	1,71	0,76	3,71	5,45

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ



Фиг.1

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ



Фиг. 2

Плотность тока (A/m^2)	Время электролиза (h)	Чистота катодного цинка	Морфология цинкового осадка
550	2	91.19	
550	4	93.75	
550	6	96.82	
550	8	98,57	
550	10	98,21	
600	10	96,51	

Фиг. 3

Компьютерный набор: Газиев М.