



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 131 474** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 22 B 13/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98117450/02, 23.09.1998
(46) Дата публикации: 10.06.1999
(56) Ссылки: EP 0588235 A1, 23.03.94. Цветные металлы, 1958, N 9, с.14-23. SU 1486532 A1, 15.06.89. US 4164416 A, 14.08.79.
(98) Адрес для переписки:
117279, Москва, ул.Миклухо-Маклая, д.55а,
ЗАО "Фирма "Центр патентных услуг"

(71) Заявитель:
Ходов Николай Владимирович,
Кузнецов Олег Константинович
(72) Изобретатель: Ходов Н.В.,
Кузнецов О.К.
(73) Патентообладатель:
Ходов Николай Владимирович,
Кузнецов Олег Константинович

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СВИНЦА ИЗ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Способ извлечения свинца 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 pH, 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. 1 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл.

RU 2 131 474 C1

RU 2 131 474 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 131 474** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 22 B 13/00**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98117450/02, 23.09.1998
 (46) Date of publication: 10.06.1999
 (98) Mail address:
 117279, Moskva, ul. Miklukho-Maklaja, d.55a,
 ZAO "Firma "Tsentr patentnykh uslug"

(71) Applicant:
 Khodov Nikolaj Vladimirovich,
 Kuznetsov Oleg Konstantinovich
 (72) Inventor: Khodov N.V.,
 Kuznetsov O.K.
 (73) Proprietor:
 Khodov Nikolaj Vladimirovich,
 Kuznetsov Oleg Konstantinovich

(54) **METHOD OF LEAD RECOVERY FROM LEAD-CONTAINING RAW MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: nonferrous metallurgy. SUBSTANCE: method includes of molten potassium hydroxide, lead-containing raw material and oxygen-containing gas to reaction zone with temperature of 600-700 C. Process results in obtaining black lead and melt including potassium hydroxide, potassium sulfate, potassium carbonate, sulfides of zinc, copper, iron and barren rock. Melt is withdrawn from reaction zone and subjected to the first aqueous leaching which results in suspension in the form of mixture of solid particles of potassium sulfate, potassium carbonate, sulfides of zinc, copper, iron and barren rock and aqueous solution containing potassium hydroxide. The suspension is filtered to obtain solution containing potassium hydroxide and solid residue. Solution of potassium hydroxide is directed for evaporation and melt of potassium hydroxide resulted from

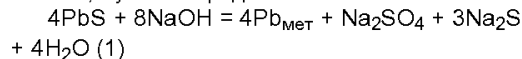
evaporation is supplied to reaction zone. Solid residue, after the first stage of leaching and washing, for instance, on filter is subjected to operation of the second aqueous leaching. Supplied for the second aqueous leaching is reusable solution and sulfuric acid, and pH is maintained within 6-8. The second aqueous leaching results in obtaining suspension which is filtered to produce cake containing solid particles of sulfides of zinc, copper, iron and barren rock. Cake is subjected to washing with water and withdrawn from process. Saturated aqueous solution of potassium sulfate is used for producing crystals which are also withdrawn from the process. Mother solution from crystallization of potassium sulfate is combined with water after washing of cake and directed for the second leaching. EFFECT: simplified process, reduced energy consumption and higher efficiency. 2 cl, 2 tbl

RU 2 1 3 1 4 7 4 C 1

RU 2 1 3 1 4 7 4 C 1

Изобретение относится к цветной металлургии, в частности к производству свинца из сульфидного свинцового концентрата.

Известно, что при плавке свинцового сульфидного концентрата с каустиком (Цветные металлы N 5, М.: Металлургия, 1990, с. 34-36) в результате реакции выделяется металлический свинец и образуется щелочной плав, в состав которого входят непрореагировавший каустик, сульфид и сульфат натрия, сульфиды цинка, меди, железа, пустая порода.

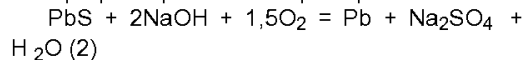


описанный способ производства свинца из свинцового концентрата, несмотря на кажущуюся простоту, не может считаться полностью решенным процессом, так как основным препятствием к внедрению и широкому использованию в производстве является сложность регенерации каустика. Без решения проблемы регенерации каустика невозможно достижение положительных экономических результатов из-за значительных расходов на свежий каустик. Авторами предпринята попытка решения проблемы регенерации каустика путем восстановительной плавки щелочного плава, перевода всех серосодержащих натриевых соединений в сульфид натрия с последующей сложной химической обработкой сульфидных соединений, вывода из процесса нерастворимых сульфидов, например, цинка или меди, отделения щелочесодержащего раствора и выпарки последнего для возврата каустика в процесс свинцовой плавки (Цветные металлы N 9, М.: Металлургиздат, 1958, с. 14-23).

К недостаткам указанного способа извлечения свинца из свинцового концентрата следует отнести значительные затраты на регенерацию щелочи из-за необходимости организации дополнительных производств по регенерации сульфидизатора и каустификатора.

Наиболее близким по технической сущности является способ (ЕР, А1, 0588235), в котором для снижения затрат на регенерацию каустика плавку со свинцовым концентратом ведут в окислительных условиях, продувая воздух через расплав, при этом в расплаве образуется преимущественно сульфат натрия.

Процесс протекает по реакции



образованный по реакции (2) металлический свинец отделяют от расплава, который содержит в основном избыточный каустик, сульфат натрия, сульфиды цинка, меди и железа и пустую породу. Расплав выводят из реакционной зоны и подвергают первому водному выщелачиванию, в результате которого получают суспензию, представляющую собой смесь твердых частиц сульфата натрия, сульфиды цинка, меди и железа и пустой породы и водного раствора, в основном, содержащего едкий натр. Далее суспензию фильтруют и получают крепкий водный раствор, содержащий, в основном, едкий натр и твердый остаток. Крепкий раствор едкого натра упаривают, а полученный расплав едкого натра подают в реакционную зону. Твердый остаток

подвергают операции второго водного выщелачивания и получают суспензию, которую фильтруют и получают кек, представляющий собой твердые частицы сульфидов цинка, меди и железа и пустой породы с адсорбированным на их поверхности раствором сульфата натрия, и водный раствор, содержащий, в основном, сульфат натрия. Указанный раствор подвергают электрохимической обработке и получают выводимую из процесса серную кислоту и щелочь, которую подают на операцию первого выщелачивания. Кек промывают и получают раствор сульфата натрия, который подают на операцию второго выщелачивания.

Использование NaOH не позволяет увеличить содержание каустика в жидкой фазе выше 25%, так как фильтрация подобных растворов при концентрациях свыше 25% практически невозможна из-за высокой вязкости раствора едкого натра. Используемый в данном случае способ очистки щелочного раствора от примесей (с помощью $\text{Ca}(\text{OH})_2$) не позволяет снизить содержание мышьяка и сурьмы в растворе ниже соответственно 5 г/л и 0,3-0,5 г/л, а цинк и свинец вообще не осаждаются.

К недостаткам указанного способа получения свинца из свинцового концентрата следует отнести также значительные затраты на очистку раствора сульфата натрия, поступающего на электрохимическую обработку, сложность и значительную стоимость электрохимического оборудования, дополнительные затраты на утилизацию слабой серной кислоты, которая образуется при электролизе раствора сульфата натрия.

В основу настоящего изобретения положена задача создания способа извлечения свинца из свинецсодержащего сырья, обеспечивающего получение более концентрированного раствора гидроксида калия и сульфата калия высокого качества за счет выбора гидроксида щелочного металла и условий проведения выщелачивания расплава.

Поставленная задача решается тем, что в способе извлечения свинца из свинецсодержащего сырья, содержащего сульфиды свинца, цинка, меди, железа и пустую породу, включающем плавку свинцового концентрата с гидроксидом щелочного металла при температуре 600-700 °С в присутствии окислителя, отделение металлического свинца от щелочного расплава и вывод свинца из реакционной зоны, водное выщелачивание щелочного расплава в две стадии с регенерацией гидроксида из щелочного раствора, возврат гидроксида на плавку свежего свинцового концентрата с добавлением свежего гидроксида, согласно изобретению, в качестве гидроксида щелочного металла используют гидроксид калия, выщелачивание щелочного расплава на первой стадии с последующим получением суспензии ведут при соотношении жидкой и твердой фаз, равном (1,1-1,0): 1, при этом содержание гидроксида калия в жидкой фазе поддерживают равным 50-52%, затем полученную суспензию разделяют на жидкую и твердую фазы, при этом жидкую фазу направляют на выпарку с получением

расплава гидроксида калия, который направляют на плавку, а твердую фазу после водной промывки от маточного раствора гидроксида калия направляют на вторую стадию выщелачивания, которую ведут при температуре 80-95°C при одновременной подаче в образующуюся суспензию серной кислоты в количестве, обеспечивающем Ph в пределах 6-8, полученную суспензию разделяют на жидкую и твердую фазы путем фильтрации, причем из жидкой фазы с содержанием в ней 180-200 г/дм³ сульфата калия выделяют кристаллы сульфата калия и остаток жидкой фазы направляют на вторую стадию выщелачивания, а твердую фазу после дополнительной промывки на фильтре выводят из процесса.

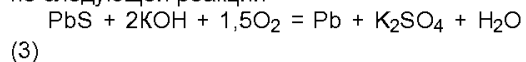
Целесообразно, чтобы плавку осуществляли бы при соотношении гидроксида калия и свинцового концентрата (0,7-1,25):1,0.

Использование гидроксида калия позволяет благодаря его низкой вязкости увеличить его содержание в жидкой фазе. Для сравнения: скорость фильтрации раствора гидроксида натрия (25-30%) равна 0,01 м³/м²·час, а гидроксида калия (50-52%) 0,3 м³/м²·час и соответственно в 30 раз меньше площадь фильтрации. Растворы (пульпа) гидроксида натрия (50-52%) не фильтруются.

Кроме того, при создании pH 6-8 (преимущественно 7,0-7,1) содержание суммы всех вышеперечисленных примесей не превышает 0,001-0,0005 мг/дм³.

В дальнейшем предлагаемое изобретение поясняется конкретными примерами его выполнения и сопровождающим чертежом, на котором представлена технологическая схема процесса извлечения свинца из свинецсодержащего сырья.

Переработку свинцового сульфидного концентрата ведут в присутствии гидроксида калия при температуре плавки 600-700 °C при подаче в реакционную зону окислителя, например воздуха. Процесс плавки протекает по следующей реакции



Расход гидроксида калия на плавку составляет 0,7-1,25 от веса концентрата. Нижняя граница расхода гидроксида калия на плавку свинцового концентрата определяется вязкостью плава и степенью извлечения свинца в черновой свинец, а верхняя максимально достижимым значением извлечения свинца в черновой свинец, когда дальнейшее увеличение расхода гидроксида калия уже не приводит к значительному повышению извлечения и ведет к нерациональному повышению затрат на реализацию процесса. Влияние расхода гидроксида калия на степень извлечения свинца в черновой свинец показано в табл. 1 (см. табл. 1 и 2 в конце описания).

Полученный в результате плавки свинец и щелочной расплав разделяют, свинец выводят из реакционной зоны для последующей очистки, в основном, от серебра, золота, висмута известным способом, а щелочной расплав передают на гидрометаллургическую переработку. Расплав подвергают первой стадии водного выщелачивания при соотношении жидкой

фазы к твердой соответственно (1,1-1,0): 1,0. Полученную суспензию, содержащую KOH, K₂SO₄, K₂CO₃ и пустую породу, фильтруют. Жидкая фаза содержит, в основном, гидроксид калия с концентрацией 50-52%, а в твердую фазу переходят не содержащие свинец остатки концентрата, сульфат и карбонат калия, остатки щелочного раствора, захваченные осадком. Отделенная от раствора гидроксида калия твердая фаза подвергается отмывке на фильтре от гидроксида калия, при этом промывной раствор направляют на выщелачивание исходного щелочного расплава, а твердый промытый остаток направляют на вторую стадию выщелачивания. Для выщелачивания твердого остатка от первой стадии выщелачивания щелочного расплава используют оборотный раствор от кристаллизации сульфата калия (маточный раствор). Выщелачивание ведут при температуре 80-90°C для создания условий максимально возможного насыщения раствора сульфатом калия. После растворения всех растворимых составляющих, в основном, сульфата и карбоната калия, в суспензию вводят серную кислоту в таком количестве, чтобы pH 6-8. При этом весь карбонат калия превращается в сульфат калия, а ряд примесных катионов, таких как цинк, свинец, мышьяк, сурьма выпадают в осадок. Суспензию фильтруют, из жидкой фазы известным способом, например охлаждением и кристаллизацией, выделяют сульфат калия, который является ценным товарным продуктом и выводят из процесса. Твердый остаток промывают, например, на фильтре водой и направляют на дальнейшую переработку с целью извлечения ценных компонентов, а промывную воду направляют совместно с маточным раствором от кристаллизации сульфата калия на вторую стадию выщелачивания. Нижняя и верхняя границы pH определяют повышение растворимости оказанных примесных компонентов в щелочной или кислой среде, что значительно снижает качество сульфата калия и его товарные свойства. Влияние pH среды на содержание примесей в производственном растворе сульфата калия показано в табл. 2.

Принципиальная технологическая схема предлагаемого способа извлечения свинца из свинецсодержащего сырья представлена на чертеже. Весь выводимый из процесса гидроксид калия в виде эквивалентного количества сульфата и карбоната калия компенсируется подачей свежего гидроксида в виде раствора с концентрацией KOH 50 - 52%. Этот раствор объединяется с раствором от первой стадии выщелачивания щелочного расплава и подается на выпарку.

Сравнение предлагаемого способа переработки свинцового сульфидного концентрата, основанного на использовании гидроксида калия, с прототипом выгодно отличает предлагаемый способ тем, что схема переработки гораздо короче, сера по предлагаемому способу выводится в качественный ценный продукт - сульфат калия, в отличие от прототипа, где отходом является слабый раствор серной кислоты, требующий дополнительных затрат на утилизацию. Предлагаемый способ менее энергоемок, так как не требуется

электролитической переработки растворов.

Формула изобретения:

1. Способ извлечения свинца из свинецсодержащего сырья, содержащего сульфиды свинца, цинка, меди, железа и пустую породу, включающий плавку свинцового концентрата с гидроксидом щелочного металла при температуре 600 - 700°C в присутствии окислителя, отделение металлического свинца от щелочного расплава и вывод свинца из реакционной зоны, водное выщелачивание щелочного расплава в две стадии с регенерацией гидроксида из щелочного раствора, возврат гидроксида на плавку свежего свинцового концентрата с добавлением свежего гидроксида, отличающийся тем, что в качестве гидроксида щелочного металла используют гидроксид калия, выщелачивание щелочного расплава на первой стадии с последующим получением суспензии ведут при соотношении жидкой и твердой фаз, равном (1,1 - 1,0) : 1, при этом содержание гидроксида калия в жидкой фазе

поддерживают равным 50 - 52%, затем полученную суспензию разделяют на жидкую и твердую фазы, при этом жидкую фазу направляют на выпарку с получением расплава гидроксида калия, который направляют на плавку, а твердую фазу после водной промывки от маточного раствора гидроксида калия направляют на вторую стадию выщелачивания, которую ведут при температуре 80 - 95°C при одновременной подаче в образующуюся суспензию серной кислоты в количестве, обеспечивающем pH в пределах 6 - 8, полученную суспензию разделяют на жидкую и твердую фазы путем фильтрации, причем из жидкой фазы с содержанием в ней 180 - 210 г/дм³ сульфата калия выделяют кристаллы сульфата калия и остаток жидкой фазы направляют на вторую стадию выщелачивания, а твердую фазу после дополнительной промывки на фильтре выводят из процесса.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что плавку осуществляют при соотношении гидроксида калия и свинцового концентрата (0,7 - 1,25) : 1.

RU 2131474 C1

RU 2131474 C1

Таблица 1

№ опыта	Соотношение KOH:концентрат	Извлечение свинца, %
0	0,70 : 1,0	72,3
1	1,00 : 1,0	83,6
2	1,10 : 1,0	95,6
3	1,20 : 1,0	96,3
4	1,25 : 1,0	97,2
5	1,30 : 1,0	97,2

RU 2131474 C1

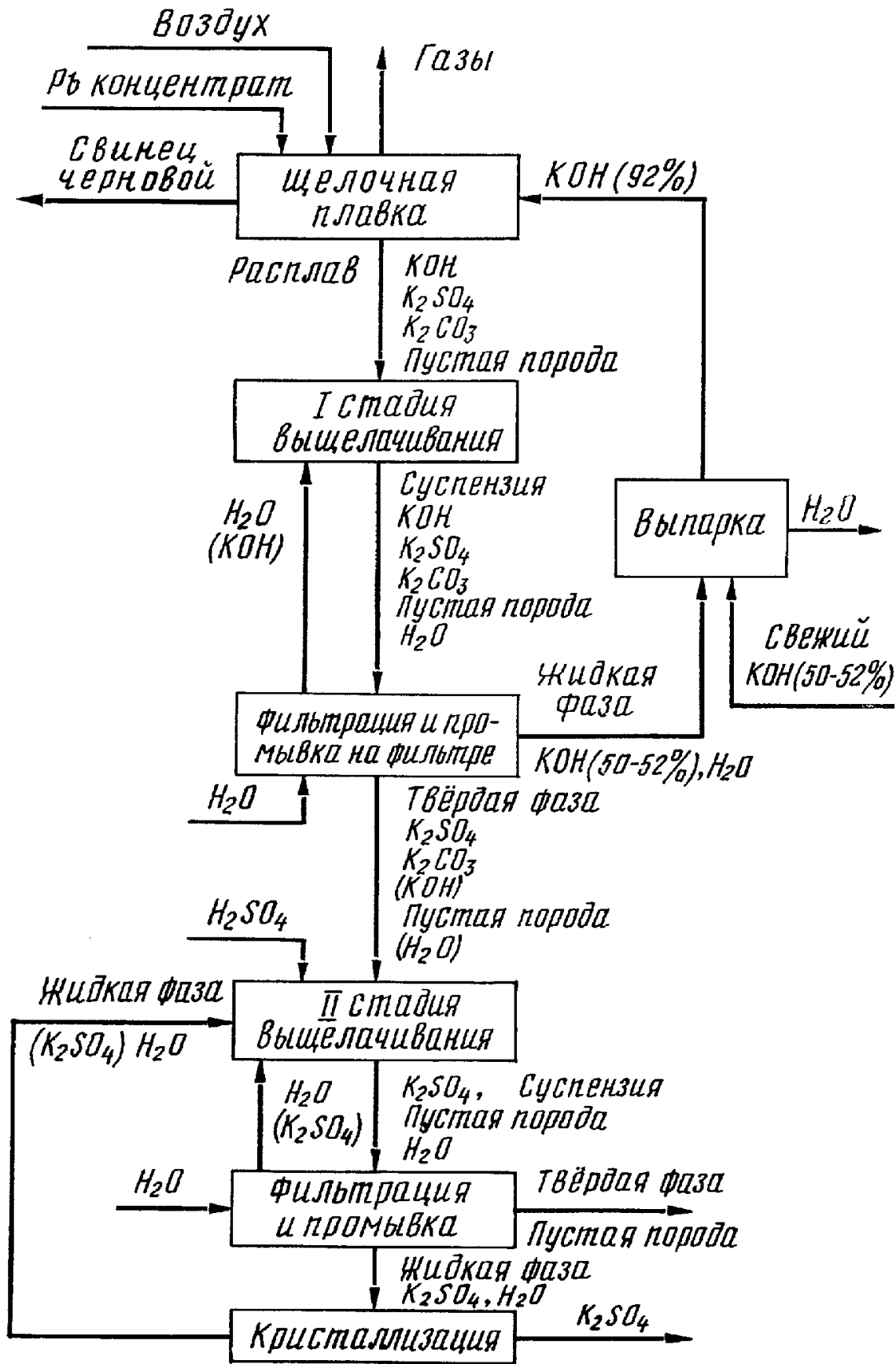
RU 2131474 C1

Таблица 2.

№ опыта	pH раствора	Содержание Pb, мг/дм ³	Содержание Zn, мг/дм ³	Содержание As, мг/дм ³	Содержание Sb, мг/дм ³
1	8,50	0,12	1,55	5,25	0,18
2	8,00	0,01	0,15	0,10	0,01
3	7,00	следы	следы	следы	следы
4	6,00	следы	0,06	следы	следы
5	5,55	0,03	28,5	0,10	0,03

RU 2131474 C1

RU 2131474 C1



RU 2131474 C1

RU 2131474 C1