



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (B)(11) 283
(51)⁶ C 22B 13/00

НАЦИОНАЛЬНОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (22) 28.01.1993
(23) 09.01.1992
(60) №5021390 (SU)
(46) 30.12.1993, бюл. №3
(72) Беньяш Е.Я., Толстунова И.И., Рыбакова В.А., Резниченко В.В., Иваницкий О.А.
(73) Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов
(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КУПЕЛЦИОННОГО ГЛЕТА
(57) Изобретение относится к цветной металлургии и может быть использовано в свинцовом про-

изводстве. Измельченный глет обрабатывают азотной кислотой при конечном значении рН 1,5-2,0, в полученную пульпу добавляют свинцовый порошок, фильтруют, из растворов нитрата свинца осаждают сульфат свинца, который распулповывают в воде и в непрерывном режиме при рН 10,0-10,6 сливают с раствором гидроксида натрия. Образовавшийся трехосновной сульфат свинца отделяют от маточника, промывают и сушат. Способ позволяет сократить потери свинца и благородных металлов, упростить процесс, уменьшить загрязнение окружающей среды свинцом.

(19) KZ (B)(11) 283

Изобретение относится к области цветной металлургии и может быть использовано в свинцовом производстве.

В процессе выплавки металлического свинца в нем аккумулируются благородные металлы, которые при рафинировании извлекаются в серебристую пену. При дистилляции серебристой пены цинк отгоняется, а остаток, содержащий свинец и благородные металлы, подвергают купеляции, в результате которой свинец превращается в глет, а благородные металлы, остающиеся в купели, отливают в чушки и направляют на аффинаж.

В практике свинцовых заводов купеляционный глет возвращают в шахтную или сократительную плавку (Ф.М. Лоскутов *Металлургия свинца и цинка*, М., 1956 с. 197; *Основы металлургии*, М., 1962, т. 2 с. 473.).

Переработка купеляционного глета таким способом связана со значительными потерями свинца и благородных металлов и требует практически таких же затрат, как и выплавка свинца из исходного сырья.

Значительное количество марочного свинца используется для производства стабилизаторов поливинилхлоридных пластиков, в том числе и трехосновного сульфата свинца (ТОСС), который получают из глета, в свою очередь, полученного сжиганием марочного металла. Имея это в виду, настоящим изобретением предлагается из купеляционного глета прямыми гидрометаллургическими методами (минуя стадию получения металлического свинца и превращения его в глет) получать трехосновной сульфат свинца для удовлетворения потребностей промышленности поливинилхлоридных пластиков.

Способ осуществляется следующим образом.

Измельченный купеляционный глет (в мельнице или выпуском расплавленного глета из купели в воду) выщелачивают азотной кислотой при pH=1,5-2,0 при температуре 60 °С (при меньшем значении pH наблюдается выделение оксидов азота, при большем - снижается извлечение свинца в раствор, повышенная температура способствует ускорению выщелачивания и повышает скорость

фильтрации пульпы). Затем в пульпу перед фильтрацией добавляют свинцовый порошок для цементации серебра и меди, перешедших в раствор, после чего раствор нитрата свинца отделяют от кека, в котором остаются благородные металлы, сконцентрированные в 5-10 раз. Кек используют для извлечения драгметаллов. Из раствора нитрата свинца сульфатом натрия осаждают сульфат свинца при pH не более 1 (при более высоких значениях pH возможно загрязнение сульфата свинца примесями цветных металлов и железа, которые в небольших количествах переходят в раствор при выщелачивании глета), маточник после отделения сульфата свинца упаривают и кристаллизуют селитру, которую используют при окислительном рафинировании свинца. Водную пульпу сульфата свинца в непрерывном режиме при pH 10,0-10,6 (предпочтительно 10,2-10,4) сливают с раствором едкого натра и получают трехосновной сульфат свинца (ТОСС), при pH менее 10,0 в продукте появляется одноосновной сульфат свинца и соответственно снижается содержание свинца в продукте менее 82%, что не соответствует требованиям производства ПВХ - пластиков. При pH более 10,6 продукт приобретает желтый оттенок из-за присутствия в нем четырехосновного сульфата свинца и, возможно, оксида свинца, содержание свинца при этом в продукте становится более 83,64% (100%-ный ТОСС содержит 83,64% свинца). Непрерывный режим сливания реагентов при регулируемом значении pH обеспечивает однородную структуру и высокое постоянство состава продукта. Полученный трехосновной сульфат свинца при необходимости гидрофобизируют стеариновой кислотой, промывают и сушат.

Пример 1.

Купеляционный глет состава, мас. %: свинца - 81,7, меди - 2,9; цинка - 0,3; железа - 1,1; висмута - 0,32; сурьмы - 0,81; мышьяка - 0,31; теллура - 0,43; золота - 7,5 г/т; серебра - 13,8 кг/т - выщелачивали растворами азотной кислоты при разной кислотности и температуре 60 °С.

Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

№№ опытов	Конечная кислотность пульпы при выщелачивании глета	Извлечение свинца в раствор, %	Примечание
1	pH=1	96,5	Выделялись бурые пары диоксида азота, йодокрахмальная бумажка посинела.
2	pH=1,5-2,0	95,2	Выделения оксида азота не наблюдалось, цвет индикаторной бумажки не изменился.
3	pH=2,0-2,5	90,4	-“-

Пример 2.

Из раствора после выщелачивания купеляционного глета состава, приведенного в примере 1, осаждали при pH не более 1 добавлением сульфата натрия сульфат свинца, промывали его водой. Из полученного сульфата свинца готовили водную суспензию при отношении жидкого к твердому :Т=3:1. Затем с заданным расходом сли-

вали суспензию сульфата свинца и с помощью блока автоматического титрования непрерывно дозировали раствор едкого натра (100 г/дм^3) с поддержанием определенных значений pH, визуально при этом определяли цвет пульпы. Пробы получаемого трехосновного сульфата свинца (ТОСС) анализировали на содержание свинца. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Получение трехосновного сульфата свинца (ТОСС)

Рн в пульпе при синтезе ТОСС	цвет пульпы	содержание свинца, %
9,6-9,8	белый	79,3
10,0-10,2	белый	82,09
10,2-10,4	белый	82,8
10,4-10,6	белый	83,03
10,8-11,0	с желтым оттенком	84,36

Пример 3.

В пульпу после помола в шаровой мельнице 1 кг купеляционного глета состава, приведенного в примере 1, добавляли $0,7 \text{ дм}^3$ азотной кислоты (пл. $1,345 \text{ г/см}^3$) до конечного значения $\text{pH}=1,5-2,0$, нагревая при этом пульпу до $60 \text{ }^\circ\text{C}$. После чего в пульпу засыпали 126 г свинцового порошка, перемешивали в течение 0,5 часа и затем фильтровали. Остаток промывали водой $3,5 \text{ дм}^3$. Промывку, содержащую $14,3 \text{ г/дм}^3$ свинца, использовали для репульпации свежей порции глета. Выход остатка составил 190 г, содержание свинца в нем 21,5 % (5,0 % от поступившего в процесс с глетом), серебра 72,6 г/т, золота 39 г/т. Фильтрат ($4,09 \text{ дм}^3$), содержащий 220 г/дм^3 свинца, подкисляли азотной кислотой до $\text{pH}=1$, нагревали до $50 \text{ }^\circ\text{C}$, добавляли $6,40 \text{ дм}^3$ раствора сульфата натрия концентрацией 100 г/дм^3 . Полученный осадок сульфата свинца промывали водой. Выход осадка - 1,32 кг сухого. Сульфат свинца репульпировали в $3,7 \text{ дм}^3$ воды, суспензию нагревали до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ и в непрерывном режиме сливали с раствором едкого натра концентрацией 100 г/дм^3 . Соотношение подачи пульпы и раствора регулировали так, чтобы поддерживалось значение $\text{pH}=10,2-10,4$. Осадок трехосновного сульфата

свинца промывали, сушили, выход его составил 1078 г с содержанием свинца 82,5%. Трехосновной сульфат свинца (ТОСС) соответствовал требованиям промышленности ПВХ-пластиков. В раствор после отделения ТОСС добавляли недостающее количество сульфата натрия и использовали его для осаждения новой порции сульфатов свинца. Раствор, полученный после осаждения сульфата свинца, упаривали и кристаллизировали из него натриевую селитру. Выход селитры составил 776 г. Натриевая селитра соответствовала требованиям, предъявляемым к ней при окислительном рафинировании свинца.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ переработки купеляционного глета, отличающийся тем, что измельченный глет обрабатывают азотной кислотой при конечном значении $\text{pH}=1,5-2,0$, в полученную пульпу добавляют свинцовый порошок, фильтруют, и из раствора нитрата свинца осаждают сульфат свинца, который распульповывают в воде и непрерывном режиме при $\text{pH}=10,0-10,6$ сливают с раствором гидроксида натрия, образовавшийся трехосновной сульфат свинца отделяют от маточного раствора, промывают и сушат.