



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **35520**
(51) **C22B 7/00** (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2020/0876.1

(22) 21.12.2020

(45) 18.02.2022, бюл. №7

(72) Требухов Сергей Анатольевич (KZ); Володин Валерий Николаевич (KZ); Кенжалиев Багдаулет Кенжалиевич (KZ); Уланова Ольга Владимировна (CN); Ниценко Алина Владимировна (KZ); Требухов Алексей Анатольевич (KZ); Тулеутай Фархад Ханафияұлы (KZ)

(73) Акционерное общество «Институт металлургии и обогащения» (KZ)

(74) Касимова Улдана Куралбаевна

(56) RU 2130501 C1, 20.05.1999

Валиев Х.Х., Романтеев Ю.П., Металлургия свинца, цинка и сопутствующих металлов, Алматы: 2000, 441с.

RU 2563612 C1, 20.09.2015

RU 2592009 C1, 20.07.2016

(54) **СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕДЬ И ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ**

(57) Изобретение относится к цветной металлургии, к способам переработки вторичного

полиметаллического сырья, содержащего цинк, медь, свинец, олово, латунь, драгоценные металлы дистилляционными способами.

Способ переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих медь и драгоценные металлы, включает плавление исходного материала при 1000- 1250°C в присутствии восстановителя, охлаждение до температуры не менее 420°C и улавливание возгонов цинка, извлечение остатка сплава, драгоценные металлы из остатка от дистилляции - черновой меди извлекают в процессе электролиза меди, в котором предварительно осуществляют плавку отходов с использованием в качестве восстановителя природного газа, последующую дистилляцию цинка ведут одновременно со свинцом при давлении 30 - 300 Па, пар цинка и свинца конденсируют совместно, разделение свинцового и цинкового конденсата и их выгрузку из конденсационного пространства осуществляют за счет расслаивания в жидком виде.

Технический результат заключается в снижении потерь металлов цветных и драгоценных металлов.

(19) KZ (13) B (11) 35520

Изобретение относится к цветной металлургии, к способам переработки вторичного полиметаллического сырья, содержащего цинк, медь, свинец, олово, латунь, драгоценные металлы дистилляционными способами.

Известен способ извлечения серебра из лома серебряно - цинковых аккумуляторов, содержащих свинец (RU 2563612 С1, опубл. 20.09.2015), включающий плавку лома при 1150-1200°C, охлаждение полученного расплава со скоростью 1950-2050°C/час до 400°C, и повторную плавку охлажденного сплава при 1150-1200°C с добавлением покровного флюса 2 - 3% от массы лома, причем плавку лома ведут с добавлением 10-15% от массы лома флюса - смеси карбоната натрия и кремнезема с переводом цинка в шлак, а повторную плавку охлажденного сплава - с добавлением покровного флюса - смеси хлорида магния и хлорида натрия с получением свинцового шлака и черного серебра. Недостатком способа являются потери цинка и свинца со шлаками, а также большие потери драгоценного металла, особенно, при малом его содержании в исходном материале за счет распределения по продуктам переработки.

Известен также способ переработки сплавов, содержащих медь, цинк, свинец, олово, сурьму - вторичных латуней дистилляцией цинка и частично свинца при 1000-1200°C в вакууме при 20-30мм рт.ст. (2700 - 4000 Па) с накоплением меди и олова в кубовом остатке (Деев В.И., Смирнов В.И., Голдобин В.П и др. Вакуумная дистилляция вторичных латуней с повышенным содержанием свинца и олова. В кн. Вакуумные процессы в цветной металлургии. Алма-Ата, Наука. 1971. С.125-130). Использование этого способа повлечет за собой неполное извлечение свинца, а также полную потерю драгоценных металлов при использовании медно-свинцово-оловянного остатка от дистилляции, в котором, в этом случае, вместе с медью будут концентрироваться драгоценные металлы, для получения свинцовистых латуней.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих олово и медь (RU 2130501 С1, опубл. 20.05.1999), включающий загрузку и плавление исходного материала с восстановителем в присутствии солей щелочных и щелочноземельных металлов при 880-1160°C, извлечение свинцового сплава, охлаждение и улавливание возгонов цинка, при этом соотношение массы восстановителя и суммы основных металлов поддерживают равным (0,3-0,6): 1, а соотношение массы карбонатного расплава к массе загружаемых отходов - (7,5-20):1. Для максимального извлечения цинка в возгоны температуру расплава поддерживают в интервале 1100-1160°C. При переработке исходного сырья, содержащего медь и драгоценные металлы, будет происходить концентрация их в свинцовом сплаве. Переработку такого сплава осуществляют, как правило, купелированием, что сопряжено с большими потерями цветных и драгоценных металлов за счет

распределения последних между черновым серебром, шлаком - глетом (1-3 кг/т Ag) и пылями, в которых содержится 8-12кг/т серебра (Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия. 1977. С.169-172.). Глет и пыли возвращают в оборот, это сопоставимо с содержанием серебра в исходном материале (примерно 5 кг/т Ag). Кроме того, использование шлака в процессе переработки, в который перераспределится часть цинка, свинца с переводом их в соединения, также вернут в голову технологического процесса извлечения цинка и свинца. Восстановление соединений до элементных металлов так же снижает прямое извлечение металлов за счет потерь в большом количестве технологических процессов.

Технический результат от совокупности влияния признаков, предлагаемых в изобретении, заключается в снижении потерь металлов цветных и драгоценных металлов.

Технический результат достигается в способе переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих медь и драгоценные металлы, включающем плавление исходного материала при 1000-1250°C в присутствии восстановителя, охлаждение до температуры не менее 420°C и улавливание возгонов цинка, извлечение остатка сплава, драгоценные металлы из остатка от дистилляции - черновой меди извлекают в процессе электролиза меди, в котором предварительно осуществляют плавку отходов с использованием в качестве восстановителя природного газа, последующую дистилляцию цинка ведут одновременно со свинцом при давлении 30 - 300 Па, пар цинка и свинца конденсируют совместно, разделение свинцового и цинкового конденсата и их выгрузку из конденсационного пространства осуществляют за счет расслаивания в жидком виде.

В связи с тем, что свинцово-цинковые отходы, содержащие медь и драгоценные металлы, получаемые при переработке мусора, представляют собой гранулированный материал, крупностью - 8,0+0,3 мм, содержащий 20-40% меди, 40-50% латуни, 20-30% цинка, до 5% свинца, 0,5 -1% серебра + золота, необходимо его усреднение по элементному составу. Поскольку преобладающими металлами в концентрате являются медь и цинк, в том числе содержащиеся и в латуни концентрата, целесообразной является предварительная плавка исходного материала на черновую латунь, которая аккумулирует и свинец, и драгоценные металлы. Плавка исходных свинцово-цинковых отходов, содержащих медь и драгоценные металлы, в восстановительной атмосфере, в качестве которой используют природный газ, позволяет предотвратить переход металлов, в первую очередь, цинка в оксидные формы, которые невозможно перевести в паровую фазу, и снизить потери металлов со съемами. Кроме того, использование природного газа, представляющего собой углеводороды, позволяет восстановить оксидные пленки на поверхности гранул металлов с образованием газообразных продуктов

восстановления - оксидов углерода и пара воды. Это предотвращает появление на поверхности расплава продуктов взаимодействия и последующие затруднения при дистилляции металлов.

Поддержание давления над расплавленной черновой латуной 30 - 300 Па обеспечивает практически полный перевод свинца и цинка в паровую фазу, при большем, чем 300 Па давлении полнота испарения свинца заметно снижается. При снижении давления менее 30 Па возможно повторное испарение конденсированного в жидкую фазу цинка, так как давление насыщенного пара элементного цинка при 420°C составляет величину 27 Па. При ведении дистилляционного процесса в этих условиях в паровой фазе наблюдаются лишь следовые проявления содержания серебра и золота, то есть драгоценные металлы практически полностью аккумулируются кубовым остатком - черновой медью. Таким образом, разделение цинка и свинца от меди и драгоценных металлов на основе физических свойств - величин давления пара, без использования реагентов и переводе металлов в соединения, значительно снижает потери цветных и драгоценных металлов на переделе и повышает извлечение цветных металлов в товарный промпродукт.

Совместная конденсация свинцово-цинкового пара при температуре не менее 420°C позволяет получить свинцово-цинковый конденсат в виде расплава, что обеспечивает самопроизвольное разделение этих металлов в жидкой фазе расслаиванием за счет разницы в плотностях (плотность цинка 7,14, свинца - 11,4 т/м³) на черновой цинк, содержащий в пределе до 1% Pb, и черновой свинец, предельная концентрация цинка в котором может достигать 2% Zn. Получение цинкового и свинцового конденсатов в жидком виде позволяет организовать выгрузку их через сифон, что упрощает процесс их разделения. Получение свинцового и цинкового конденсатов в виде товарных промпродуктов - черновых металлов, когда первый из них свинцовый может быть возвращен в основной процесс рафинирования, а второй - цинковый использован в процессе рафинирования свинца при обессеребрении, значительно снижают их потери по сравнению с переработкой подобного материала другими способами.

Кубовый остаток - черновую медь, содержащую драгоценные металлы, после извлечения, разливают в аноды и подвергают электролитическому рафинированию с получением сортовой меди и

шлама, куда практически полностью переходят драгоценные металлы, последующая плавка которого сопровождается минимальными потерями ценных составляющих - в сплав золота и серебра извлекается 99,1-99,5% Au и 96,5-98,5% Ag (Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф., Никитин М.В., Стрижко Л.С. *Металлургия благородных металлов*. М.: *Металлургия*. 1987. 432с.).

Способ реализован на установке, включающей испаритель с индукционным нагревом и соединенный с ним обогреваемым паропроводом конденсатор, снабженный нагревателем. Конденсатор в нижней части имеет накопитель для жидкого конденсата с сифонами для выпуска черного цинка и черного свинца. Все части установки футерованы графитом. Изложницы для черного цинка и свинца не обогреваемы. Порядок работы был следующим. В испаритель, представляющий собой графитовый тигель, загружали свинцово-цинковые отходы, содержащие медь и драгоценные металлы, установку герметизировали и эвакуировали из нее воздух. Затем, установку заполняли природным газом из емкости, снабженной демпфирующим устройством. Включали нагрев паропровода и конденсатора. Конденсатор нагревали до температуры 420-450°C. Включали индукционный нагрев и поднимали температуру в тигле до температуры переработки (1000-1200°C). Причем, температуру паропровода во избежание конденсации испарившегося цинка поддерживали равной температуре в тигле. После выдержки 1,5-2 часа (время в зависимости от состава материала устанавливается предварительно), в течение которой происходит плавка не черновую латунь, канал подачи природного газа закрывали и производили эвакуацию газов постепенно, во избежание выброса черновой латуни вследствие бурного испарения цинка из тигля, понижая давление до 30-300 Па. После выдержки при низком давлении 1,5 - 2 часа установку заполняли природным газом, после охлаждения продукты переработки извлекали, взвешивали и анализировали.

Материальный баланс переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих медь и драгоценные металлы крупностью (-1,8 + 0,5 мм) при температуре 1100°C и давлении в дистилляционном процессе 70 Па приведен в табл. 1.

Таблица 1

Материальный баланс переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих медь и драгоценные металлы

Статьи баланса	Масса		Медь			Цинк		
	кг	%	Со- дер- жание, %	Масса, г	Рас- преде- ление, %	Со- дер- жание, %	Масса, г	Рас- преде- ление, %
Загружено:								
Свинцово-цинковые	5,130	100	76,80	3940	100	16,60	851,6	100

отходы								
Получено:								
Цинк черновой	0,869	16,94	$5 \cdot 10^{-4}$	0,0043	$1 \cdot 10^{-4}$	96,70	840,3	98,68
Свинец черновой	0,209	4,07	$2 \cdot 10^{-4}$	0,0004	$1 \cdot 10^{-5}$	1,74	3,64	0,43
Кубовый остаток - медь черновая	4,017	78,30	98,01	3937,0	99,92	0,20	8,03	0,94
Итого:	5,095	99,31		3937,0	99,92		851,97	100,05
Невязка баланса	-0,035	-0,69		-3,0	-0,08		+0,37	+0,05
Статьи баланса								
	Масса		Свинец			Серебро + золото		
	кг	%	Со- держание, %	Масса, г	Рас- преде- ление, %	Со- держание, %	Масса, г	Рас- преде- ление, %
Загружено:								
Свинцово-цинковые отходы	5,130	100	4,07	208,8	100	0,42	21,546	100
Получено:								
Цинк черновой	0,869	16,94	0,95	8,26	3,95	-	-	-
Свинец черновой	0,209	4,07	96,35	201,37	96,44	-	-	-
Кубовый остаток - медь черновая	4,017	78,30	0,10	4,02	1,92	0,52	20,888	96,95
Итого:	5,095	99,31		213,65	102,31		20,888	96,95
Невязка баланса	-0,035	-0,69		+4,85	+2,31		-0,658	-3,05

Из данных таблицы видно, что потери металлов сведены к минимуму, так как процесс ведется в герметичном объеме. Металлы с высокой степенью извлечения распределены по товарным промпродуктам.

Результаты влияния давления в дистилляционном технологическом процессе на степень извлечения цинка и свинца в конденсат при температурах 1000 - 1200°C приведены в табл.2.

Таблица 2.

Извлечение цинка и свинца при граничных температурах в зависимости от давления

Температура, °C	Извлечение цинка в конденсат при давлении, Па:			
	10	30	300	370
1000	92,90	98,30	96,74	95,77
1200	93,50	98,53	96,91	96,83
Температура, °C	Извлечение свинца в конденсат при давлении, Па:			
	10	30	300	370
1000	95,51	95,49	95,10	91,30
1200	96,50	96,45	96,20	91,44

Видно, что при давлениях вне заявляемого интервала 30-300 Па заметно уменьшаются: извлечение цинка при давлении меньше 30 Па из-за повторного испарения цинка из жидкого конденсата; извлечение свинца при давлении больше 300 Па - вследствие снижения скорости испарения. Это подтверждает оптимальность диапазона давлений для дистилляционного извлечения цинка и свинца в жидкий конденсат и концентрации металлов по промпродуктам.

Проведенные, таким образом, испытания по переработке свинцово-цинковых отходов, содержащих медь и драгоценные металлы, получаемых при переработке мусора, предлагаемым способом подтвердили снижение потерь цветных и драгоценных металлов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ переработки свинцово-цинковых отходов, содержащих медь и драгоценные металлы, включающий плавление исходного материала при 1000-1250°C в присутствии восстановителя, охлаждение до температуры не менее 420°C и улавливание возгонов цинка, извлечение остатка сплава, драгоценные металлы из остатка от дистилляции - черновой меди извлекают в процессе электролиза меди, *отличающийся* тем, что предварительно осуществляют плавку отходов с использованием в качестве восстановителя природного газа, последующую дистилляцию цинка ведут одновременно со свинцом при давлении 30 - 300 Па, пар цинка и свинца конденсируют

совместно, разделение свинцового и цинкового пространства осуществляют за счет расслаивания в конденсата и их выгрузку из конденсационного жидком виде.