

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2588218

СПОСОБ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013145648

Приоритет изобретения **11 октября 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **02 июня 2016 г.**

Срок действия патента истекает **11 октября 2033 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





(51) МПК

C01G 9/00 (2006.01)*C01G 11/00* (2006.01)*C22B 3/08* (2006.01)*C22B 19/00* (2006.01)*C22B 17/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013145648/05, 11.10.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.10.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.10.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2015 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 27.06.2016 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 3959437 А, 25.05.1976. RU 2269580 С2, 10.02.2006. SU 834174 А1, 30.05.1981. SU 41681 А1, 31.03.1935. CN 102776309 А, 14.11.2012.

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУВПО "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный", отдел интеллектуальной собственности и трансфера технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Иванов Баир Станиславович (RU),
Лытаева Татьяна Анатольвна (RU),
Бодуэн Анна Ярославовна (RU),
Петров Георгий Валентинович (RU),
Пашкевич Мария Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)

(54) СПОСОБ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

(57) Реферат:

Изобретение относится к переработке отходов, содержащих цветные металлы (цинк и кадмий), агломерационного, доменного, прокатного, сталеплавильного производств и может быть использовано в черной и цветной металлургии. Способ гидрометаллургической переработки цинксодержащих пылей металлургического производства включает выщелачивание указанного сырья раствором серной кислоты с растворением соединений цветных металлов в виде сульфатов и отделение железосодержащего осадка с получением раствора, содержащего цветные металлы. При

этом выщелачивание ведут в автоклавных условиях, при температуре 140-200°C, с концентрацией серной кислоты 220-250 г/л и временем выдержки 2 часа, обеспечивая извлечение в раствор цинка и кадмия до 95-98%. Изобретение позволяет осуществить переработку цинксодержащих отходов в одном аппарате за один технологический процесс, получая при этом раствор, который может быть переработан по известным технологиям с получением товарной цинксодержащей продукции, и сократить безвозвратные потери ценных компонентов. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 9/00 (2006.01)
C01G 11/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 19/00 (2006.01)
C22B 17/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013145648/05, 11.10.2013**(24) Effective date for property rights:
11.10.2013

Priority:

(22) Date of filing: **11.10.2013**(43) Application published: **20.04.2015** Bull. № 11(45) Date of publication: **27.06.2016** Bull. № 18

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, 2,
FGBOUVPO "Natsionalnyj mineralno-syrevoj
universitet "Gornyj", otdel intellektualnoj
sobstvennosti i transfera tekhnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

**Ivanov Bair Stanislavovich (RU),
Lytaeva Tatyana Anatol'vna (RU),
Boduen Anna YAroslavovna (RU),
Petrov Georgij Valentinovich (RU),
Pashkevich Mariya Anatolevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
professionalnogo obrazovaniya "Natsionalnyj
mineralno-syrevoj universitet "Gornyj" (RU)**

(54) **METHOD FOR HYDROMETALLURGICAL REPROCESSING OF ZINC-CONTAINING DUST FROM METALLURGICAL PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to processing wastes containing non-ferrous metals (zinc and cadmium) of agglomeration, blast-furnace, rolling, and steel-making plants, and can be applied in ferrous and nonferrous metallurgy. Method for hydrometallurgical reprocessing of zinc-containing dusts from metallurgical production involves leaching of above raw material with sulphuric acid solution followed by dissolution of non-ferrous metal compounds in form of sulphates, and separation of iron-containing precipitate to obtain solution containing non-ferrous metals. At that, leaching

is performed in autoclave conditions at temperature 140 to 200°C, at sulphuric acid concentration 220 to 250 g/l, and holding time of 2 hours ensuring recovery of up to 95 to 98 % zinc and cadmium into solution.

EFFECT: invention enables processing of zinc-containing wastes in one unit and one technological process, obtaining solution, which can be recycled using known techniques to produce commercial-grade zinc-containing product, and reduce irrecoverable loss of valuable components.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к переработке отходов, содержащих цветные металлы (цинк и кадмий), агломерационного, доменного, прокатного, сталеплавильного производств и может быть использовано в черной и цветной металлургии.

Известен способ переработки цинксодержащих полупродуктов, так называемое вельцевание (В.Я. Зайцев, Е.В. Маргулис. Металлургия свинца и цинка. М.: Металлургия, 1985). Сущность процесса состоит в том, что цинксодержащий дисперсный материал смешивают с коксиком и при максимальной температуре, исключающей плавление материала, перемешивают шихту для равномерной газификации коксика и отгонки цинка по всей массе шихты. В условиях углетермического восстановления цинк переходит в металлическое состояние, в котором его летучесть гораздо выше летучести других сопутствующих ему компонентов в тех же условиях. Следовательно, при этом происходит избирательная дистилляция цинка, который отгоняется в виде пара. Парогазовую фазу выводят из зоны дистилляции и конденсируют цинк.

Однако данный способ имеет следующие недостатки: необходимость развитых схем обезвреживания и утилизации пылегазовых потоков, использование дефицитного кокса, интенсивное настылеобразование, все это приводит к невысокому извлечению цинка.

Известен способ переработки цинксодержащих отходов металлургического производства (патент RU №2269580, опубл. 10.02.2006 г.), включающий смешивание отходов с углеродистым восстановителем, высокотемпературную обработку полученной смеси в обжиговой печи, отгонку цинка и улавливание возгонов с получением оксидов цинка. Полученную смесь гранулируют с получением гранул размером 4-10 мм и влажностью 11-15 мас.%. Высокотемпературную обработку смеси ведут при температуре 910-1100°C в течение 1-2 часов. Улавливание возгонов цинка ведут путем отвода 70-80% от общего объема цинксодержащей пылегазовой смеси из реакционной зоны обжиговой печи, а оставшийся объем пылегазовой смеси отводят из холодного конца обжиговой печи.

Данный способ также основан на углетермическом восстановлении цинка, соответственно имеет следующие недостатки: необходимость развитых схем обезвреживания и утилизации пылегазовых потоков, использование дефицитного кокса, необходимость специальной шихтоподготовки и чувствительность к колебаниям состава сырья.

Известен способ переработки цинксодержащих пылей сталеплавильного производства (патент CN 102776309 (A), опубл. 14.11.2012 г.), включающий смешивание цинксодержащей пыли, угольной пыли и связующего для гранулирования, подачу гранул в трубчатую печь, восстановление оксида железа до губчатого железа и шлака в высокотемпературной восстановительной атмосфере печи, возгон восстановленного цинка из трубчатой печи с отходящими газами, использование отходящих газов для нагрева подаваемого воздуха, улавливание отходящих газов в скруббере, где происходит взаимодействие цинка с распыляемой серной кислотой с получением раствора сульфата цинка.

Недостатками данного способа являются: необходимость развитых схем обезвреживания и утилизации пылегазовых потоков, использование дефицитного кокса, необходимость специальной шихтоподготовки, а также повышенные требования к коррозионной стойкости оборудования.

Известен способ переработки цинксодержащих пылей сталеплавильного производства, так называемый VHR-процесс (Noboru Sakamoto et al. Zinc recovery from zinc-bearing dusts by use of sensible heat of hot metal // ISIJ International Vol.35 (1995) No.11 P.1323-1330), включающий выдержку сухой пыли при температуре 500-900°C в течение

3 мин в вакууме при давлении 133 Па (1 мм рт.ст.) с удалением натрия, калия, свинца и его соединений; восстановление цинка железом и оксидом железа FeO; конденсацию восстановленного цинка в конденсаторе при температуре, превышающей температуру кипения цинка (при том же низком давлении); брикетирование оставшегося после
5 удаления из пыли цинка железистого продукта.

Недостатками данного способа являются необходимость специальной шихтоподготовки, громоздкость технологических операций и сложность в аппаратурном исполнении.

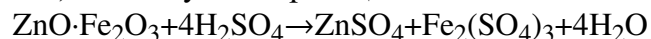
Наиболее близким к предлагаемому является способ гидрометаллургической
10 переработки исходного материала (патент US 3959437 А, опубл. 25.05.1976 г.), содержащего оксиды и ферриты, по крайней мере, одного из цветных металлов: цинка, меди и кадмия, включающий выщелачивание указанного сырья раствором возвратной серной кислоты с растворением оксидов цветных металлов, отделение твердого остатка, содержащего ферриты цветных металлов, обработку дополнительной серной кислотой
15 указанного твердого остатка в присутствии ионов натрия, калия или аммония при атмосферном давлении и при температуре от 80 до 105°C, при этом цветные металлы переходят в раствор в виде сульфатов с одновременным осаждением железа в виде ярозита, отделение железосодержащего осадка, возвращение раствора, содержащего цветные металлы, на стадию нейтрального выщелачивания.

Недостатком данного способа является необходимость переработки ферритов цветных металлов на дополнительной стадии выщелачивания с использованием дорогостоящих (соли калия, натрия) и взрывопожароопасных, токсичных реагентов (соли аммония). Также разделение процесса выщелачивания на две стадии ведет к усложнению технологических и аппаратурных схем, получению большого количества
25 разбавленных растворов, что обуславливает снижение извлечения цинка и кадмия.

Техническим результатом предлагаемого способа защиты является повышение эффективности переработки цинксодержащих отходов путем снижения энергоемкости, увеличения извлечения цинка и кадмия, упрощение технологической и аппаратурной схем, снижение вредного воздействия на окружающую среду за счет отсутствия
30 пирометаллургических операций.

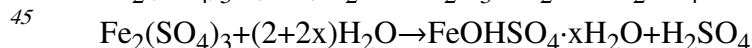
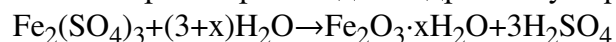
Технический результат достигается тем, выщелачивание ведут в автоклавных условиях, при температуре от 140 до 200°C, с концентрацией серной кислоты от 220 до 250 г/л и временем выдержки 2 часа, обеспечивая извлечение в раствор цинка и кадмия до 95-98%.

Суть предлагаемого способа гидрометаллургической переработки цинксодержащих пылей заключается в том, что при автоклавном выщелачивании исходного сырья в серноокислом растворе происходит разложение основного соединения цинка (феррита цинка) по следующей реакции:



40 Данная реакция практически не протекает при атмосферном выщелачивании, что и вызывает необходимость в организации отдельной стадии переработки ферритосодержащего сырья пиро- или гидрометаллургическими способами.

В то же время происходит гидролиз сульфата железа (III) по реакциям:



При этом переход железа в раствор равен 15-25%.

Изложенное подтверждается следующими примерами.

Эксперименты по реализации предлагаемого способа проводили на пробе цинк-железосодержащей пыли, содержащей, %: 38 Fe; 24 Zn; 11 CaO; 5,4 SiO₂; 2,4 Pb; 0,4 Cd; 1,2 S. Пробу материала массой 160 г загружали в 1 литровый автоклав с механическим перемешиванием, распульповывали раствором (Ж/Т=3), содержащим 250 г/л серной кислоты. Опыты по автоклавному выщелачиванию проводили при температуре 180°C, время выдержки 2 часа. При этом достигнуто извлечение Zn и Cd в раствор соответственно 97,64 и 96,59%.

Конечные твердые продукты анализировали на содержание основных компонентов. По результатам анализа продуктов рассчитывали показатели извлечения в раствор и кек железа, цинка и кадмия. В таблице 1 представлены условия проведения остальных опытов и показатели процесса, достигнутые в ходе их проведения.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет осуществить переработку цинксодержащих отходов в одном аппарате за один технологический процесс, получая при этом раствор, который может быть переработан по известным технологиям с получением товарной цинксодержащей продукции, и сократить безвозвратные потери ценных компонентов.

Способ гидрометаллургической переработки цинксодержащих пылей металлургического производства

№ опыта	Условия выщелачивания			Извлечение в раствор, %			Состав раствора, г/л		
	t°C	C(H ₂ SO ₄), г/л	Время, час	Zn	Fe	Cd	Zn	Fe	Cd
1	160	200	2,0	49,73	7,34	42,19	40,89	10,72	0,49
2	160	220	2,0	62,62	8,98	61,23	51,49	13,12	0,71
3	160	250	1,5	91,67	16,60	87,10	75,38	24,25	1,01
4	160	300	1,5	94,55	21,56	90,18	77,75	31,50	1,04
5	180	200	2,0	68,85	8,42	63,16	56,61	12,30	0,73
6	180	220	2,0	73,20	10,28	68,13	60,19	15,02	0,79
7	180	250	1,5	97,64	20,78	96,59	80,29	30,36	1,12
8	180	300	1,5	98,12	29,64	97,61	80,68	43,30	1,3

Таблица 1.

Формула изобретения

Способ гидрометаллургической переработки цинксодержащих пылей металлургического производства, включающий выщелачивание указанного сырья раствором серной кислоты с растворением соединений цветных металлов в виде сульфатов, отделение железосодержащего осадка с получением раствора, содержащего цветные металлы, отличающийся тем, что выщелачивание ведут в автоклавных условиях, при температуре от 140 до 200°C, с концентрацией серной кислоты от 220 до 250 г/л и временем выдержки 2 часа, обеспечивая извлечение в раствор цинка и кадмия до 95-98%.