

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047240**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.06.24

(51) Int. Cl. **C22B 3/26 (2006.01)**
C22B 3/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
202291163

(22) Дата подачи заявки
2020.10.13

(54) **УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ
ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

(31) **19382898.5**

(56) EP-A1-1361296
US-A1-2013220824
US-A1-2005066773

(32) **2019.10.14**

(33) **EP**

(43) **2022.07.13**

(86) **PCT/EP2020/078734**

(87) **WO 2021/074124 2021.04.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТЕКНИКАС РЕУНИДАС, С.А. (ES)

(72) Изобретатель:
**Мехиас Кордеро Ана Белен,
Печарроман Меркадо Эмилио, Фрадес
Тапия Мария, Сангилинда Солан
Серхио (ES)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу извлечения цинка из первичного и вторичного сырья, включающему первый этап выщелачивания, на котором соотношение между массой цинка, содержащегося в твердом сырье, и объемом кислого водного раствора, используемого на этапе выщелачивания, составляет по меньшей мере 20 кг цинка на м³ кислого водного раствора; этап нейтрализации, и этап жидкостной экстракции в присутствии органического экстрагента при температуре в диапазоне от 47 до 52°C.

B1

047240

047240
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способам извлечения цинка и, более конкретно, к гидрометаллургическим методам обработки с использованием различного первичного и/или вторичного цинксодержащего сырья, которые позволяют получать электролитический цинк или соединения цинка высокой степени очистки.

Уровень техники

Процессы производства с использованием в качестве сырья различных источников цинка, как первичных, так и вторичных, широко известны уже в течение десятилетий. Большинство из них основаны на гидрометаллургических методах обработки, основной целью которых является получение цинка или его солей высокой степени чистоты.

В первом способе применяли обжиг первичного сырья (концентрата сульфида цинка), в результате которого получали неочищенный оксид цинка. Затем его подвергали выщелачиванию с помощью серной кислоты для получения водного цинксодержащего раствора, все еще имеющего высокий уровень примесей, который очищали путем диффузионного насыщения цинковым порошком. Очищенный раствор направляли на электрохимическое извлечение для получения металлического цинка. Однако этот способ не позволял получить цинк высокой чистоты, особенно если сырье имело высокое содержание Mn, растворимых солей Na, K и Mg и/или галогенидов, и также требовались другие дополнительные и/или дорогостоящие операции.

К другим обычным процедурам также относится кислотное выщелачивание сырья для растворения цинка, но они включают в себя последующую селективную экстракцию цинка с помощью органической кислоты в качестве экстрагента. Полученную нагруженную цинком органическую фазу обрабатывают для извлечения цинка в виде водного раствора с помощью процедуры, известной как десорбция (stripping).

Основным недостатком известных способов на основе этой технологии было получение цинка со степенью чистоты, далекой от требуемой для многочисленных применений.

Это объяснялось в основном отсутствием адекватной очистки/промывки как органической фазы, полученной после этапа экстракции, так и/или водной фазы, полученной после этапа десорбции.

В документе EP 1361296 предложены некоторые усовершенствования этих известных процессов производства, в основном за счет введения этапа нейтрализации пульпы или раствора, полученного после выщелачивания, а также этапов очистки, состоящих из последовательных барьеров для примесей. Эти этапы очистки выполняют на нагруженной цинком органической фазе, полученной после экстракции, и/или на части жидкой фазы, полученной на упомянутом этапе нейтрализации.

Такие усовершенствования позволили получить цинк высокой степени чистоты, и этот метод используется до настоящего времени.

Из документа US 2013/0220824 также известен способ снижения уровня примесей, в частности присутствия сурьмы, которую трудно отделить от цинка на этапе экстракции с органическим экстрагентом. С этой целью данный способ включает в себя сначала мягкое выщелачивание, также известное как нейтральное выщелачивание, при котором сурьма не растворяется, остается в твердой фазе в виде примеси, а затем второе выщелачивание в стандартных кислотных условиях. Однако, хотя этот способ также снижает уровень хлоридов и фторидов за счет введения этапа предварительной промывки сырья, он ограничен обработкой только сырья, содержащего сурьму в дополнение к цинку.

Таким образом, все перечисленные выше способы сконцентрированы на поиске методов, позволяющих получать цинк с более высокой степенью чистоты, а не методов, повышающих количество извлеченного цинка.

Фактически, вышеупомянутые способы не всегда являются удовлетворительными, так как процент извлечения цинка из сырья не настолько высок, как хотелось бы с технической и, главным образом, экономической точки зрения.

С учетом всех этих аргументов все еще существует потребность в разработке новых методов или улучшении существующих, позволяющих получить более высокий выход при извлечении цинка с сохранением уровня чистоты. Также желательно, чтобы эти методы не влекли за собой повышение стоимости необходимой инфраструктуры на установке для их реализации.

Сущность изобретения

Авторы настоящего изобретения внесли ряд усовершенствований в известные способы извлечения цинка или цинксодержащих соединений чрезвычайно высокой чистоты.

Эти усовершенствования позволили увеличить количество извлекаемого цинка из сырьевых материалов. Фактически, условия нового способа позволяют увеличить выход цинка до 45%.

В целом, усовершенствования, введенные в способ согласно изобретению, в частности, увеличение концентрата цинка и повышение температуры, также позволяют уменьшить размеры большинства частей оборудования, необходимого на производстве, таких как резервуары, насосы, смесители, отстойники, фильтры и т.п., а также трубопроводы, арматура и приборы.

Другое вытекающее из этого преимущество состоит в том, что для работы требуется меньшее количество органической фазы. Расход органической фазы ниже, поэтому ее объем в трубах, рабочий объем в смесительных резервуарах, отстойниках и баках также меньше, следовательно, оптимизирован общий

объем для работы установки, а также требования к противопожарной защите.

Учитывая одинаковое с известными способами время пребывания, объем и поверхности, необходимые для различных устройств, также меньше, поскольку скорости потока также ниже, что способствует получению более высокой степени оптимизации с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу извлечения металлического цинка или цинксодержащих соединений из цинксодержащего сырья, согласно которому:

а) обеспечивают твердое или жидкое цинксодержащее сырье, содержащее по меньшей мере 3 мас.% цинка;

б) если цинксодержащее сырье является твердым, осуществляют выщелачивание упомянутого твердого сырья кислотным водным раствором, имеющим pH от 0 до 4, для растворения цинка, содержащегося в твердом сырье, с получением при этом пульпы, состоящей из выщелоченного раствора, содержащего растворенный цинк, и невыщелоченного твердого остатка;

при этом соотношение между массой цинка, содержащегося в твердом сырье, и объемом кислотного водного раствора, используемого на этапе выщелачивания, составляет по меньшей мере 20 кг цинка на м³ кислотного водного раствора;

с) при необходимости отделяют невыщелоченный твердый остаток от выщелоченного раствора, содержащего растворенный цинк;

д) нейтрализуют пульпу, полученную на этапе б), или выщелоченный раствор, если выполнялся этап с), или цинксодержащее сырье, если оно находится в жидком состоянии, в присутствии нейтрализующего реагента с получением при этом нейтрализованного обогащенного цинком раствора, содержащего растворенный цинк и твердый остаток, и отделяют упомянутый обогащенный цинком раствор от твердого остатка;

при этом, если цинксодержащее сырье находится в жидком состоянии, то оно содержит по меньшей мере 40 г/л растворенного в нем цинка;

е) осуществляют жидкостную экстракцию растворенного цинка, содержащегося в обогащенном цинком растворе, органическим экстрагентом с получением при этом нагруженной цинком органической жидкой фазы и водного рафината, содержащего примеси, при этом массовое соотношение между количеством органической фазы и водной фазы (соотношение О/А) находится в диапазоне от 1,3 до 1,6, а температура на этом этапе находится в диапазоне от 47 до 52°C;

ф) осуществляют очистку нагруженной цинком органической жидкой фазы методом, включающим промывку и очистку упомянутой нагруженной цинком органической жидкой фазы с поддержанием при этом температуры от 47 до 52°C;

г) осуществляют десорбцию цинка, содержащегося в органической жидкой фазе, кислотным водным раствором с получением при этом цинксодержащего кислотного водного раствора и содержащего примеси органического потока;

h) восстанавливают цинк, содержащийся в кислотном водном растворе, полученном на этапе г), методом, выбранным из электрохимического извлечения, кристаллизации и осаждения, с получением при этом металлического цинка или цинксодержащих соединений и кислотного водного раствора.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - блок-схема, схематически представляющая этапы способа согласно изобретению.

Фиг. 2 - блок-схема дополнительной очистительной обработки.

Фиг. 3 - диаграммы Маккейба-Тиле, соответствующие условиям известного процесса.

Фиг. 4 - диаграммы Маккейба-Тиле, соответствующие способу согласно настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Способ согласно настоящему изобретению может применяться для обработки сырьевых материалов, содержащих цинк (также именуемых цинксодержащим сырьем). В частности, такое сырье может происходить как из первичных, так и вторичных источников цинка и находиться как в твердом, так и в жидком состоянии. Твердое сырье включает в себя оксидно-цинковые руды, кальцины, сталелитейную пыль, цинковый дросс, цинковые шлаки, минеральные карбонаты, минеральные силикаты, сульфаты, плавильный шлак, остатки цинкования, пыль электродуговых печей, вельц-оксиды, продукты химического осаждения и т.п., все они содержат в различных количествах такие примеси, как кремний, алюминий, железо, кальций, магний, марганец, натрий, калий, медь, сурьма, мышьяк, кобальт, никель, кадмий, хлориды, фториды и другие элементы и соединения.

Содержание цинка в этих различных твердых материалах может составлять от около 3 мас.% до около 80 мас.%, например, от 10 до 60 мас.%.

В жидком сырье ионы цинка могут присутствовать в сульфатах, при этом в различных количествах могут присутствовать такие соединения, как (без ограничения перечисленным) хлориды, нитраты, силикаты и другие, причем не обязательно в меньшинстве.

Твердое сырье перед использованием в качестве загрузки в предложенном способе может подвергаться тонкому измельчению до получения частиц нужного размера, с максимальным размером 2 мм.

Далее подробно описываются различные этапы предложенного способа, которые также схематиче-

ски представлены на блок-схеме фиг. 1.

Этап выщелачивания (этап b).

Первый этап предложенного способа применяется только в том случае, если сырье, используемое для загрузки, является твердым, и заключается в выщелачивании цинкосодержащего сырья (R1) кислым водным раствором (L1, также называемым водным выщелачивающим раствором).

Водный выщелачивающий раствор (L1), используемый для выщелачивания цинка, содержащегося в твердом сырье (R1), является сильно кислым, в частности, выщелачивание кислым водным раствором происходит при pH в диапазоне от 0 до 4, предпочтительно от 0 до 3, более предпочтительно от 1,5 до 2,5.

В этих условиях цинк, содержащийся в твердом сырье, постепенно выщелачивается в виде водорастворимой соли цинка с выходом более 80%, предпочтительно более 90% из расчета на цинк, присутствующий в твердом сырье.

Предпочтительно, этап выщелачивания проводят в условиях, при которых цинк растворяется в большей степени, чем другие металлические компоненты. Фактически, этап выщелачивания можно проводить при умеренной температуре, кислотности и давлении, чтобы ограничить растворение сопровождающих цинк примесей, таких как железо, алюминий, кремний.

В результате получают водную фазу (A1), содержащую основную фракцию цинка в виде Zn^{2+} (также называемую продуктивным выщелоченным раствором), а также невыщелоченный твердый остаток, содержащий нерастворенные элементы, который затем можно удалить путем разделения на жидкую и твердую фазу в соответствии с этапом c) предложенного способа.

В одном конкретном варианте осуществления кислоту, образующую кислый водный раствор (L1), выбирают из серной кислоты, соляной кислоты, азотной кислоты, плавиковой кислоты, их смесей и отработанных кислых растворов, при условии, что полученный кислый водный раствор имеет pH между 0 и 3.

Кислый водный раствор (L1), используемый на этапе выщелачивания, предпочтительно представляет собой водную среду, большую часть массы которой составляет серная кислота, при необходимости в сочетании с другими кислотами, такими как соляная кислота. В данном конкретном случае, когда водный выщелачивающий раствор содержит всего одну кислоту, этой кислотой предпочтительно является серная кислота.

При использовании серной кислоты в водном выщелачивающем растворе цинк, содержащийся в твердом сырье, выщелачивается в виде водорастворимого сульфата цинка.

Предпочтительно, кислый водный раствор, используемый для выщелачивания твердого сырья, может быть рециркулированным раствором, полученным в результате жидкостной экстракции цинка в соответствии с этапом e) предложенного способа, т.е. водным рафинатом (L2), полученным в результате этапа e), который содержит по меньшей мере сильную кислоту.

В одном конкретном варианте твердое цинкосодержащее сырье (R1) выщелачивают в кислом водном растворе при температуре ниже 95°C, предпочтительно в диапазоне от 45 до 65°C.

Упомянутый первый этап выщелачивания кислым водным раствором предпочтительно проводят при времени пребывания от 0,5 до 7 ч, более предпочтительно от 0,5 до 2 ч.

В другом конкретном варианте этап выщелачивания твердого сырья осуществляют по меньшей мере в одном реакторе с мешалкой.

В другом конкретном варианте этап выщелачивания твердого сырья проводят во множестве каскадно расположенных зон, при этом количество зон составляет по меньшей мере 2, но предпочтительно от 3 до 5.

Температура, измеряемая в каждой зоне каскада, обычно устанавливается и поддерживается на заданном уровне. Однако можно установить температуру выщелачивания на точное значение для каждой рассматриваемой зоны каскада по возрастающей шкале установки температуры.

Твердое сырье (R1), используемое в качестве загрузки, должно содержать не менее 20 кг цинка на m^3 водного выщелачивающего раствора, используемого на этом этапе b). Предпочтительно, содержание цинка в твердом сырье колеблется от 20 до 30 кг, более предпочтительно от 20 до 25 кг на m^3 водного выщелачивающего раствора.

С точки зрения скорости подачи это соответствует подаче цинка на этап выщелачивания со скоростью по меньшей мере 20 кг/ч на $m^3/ч$ кислого водного раствора, подаваемого на этом этапе, независимо от содержания цинка в твердом сырье. Предпочтительно, цинк подают со скоростью от 20 до 30 кг/ч, более предпочтительно от 20 до 25 кг/ч на $m^3/ч$ кислого водного раствора.

Следовательно, если, например, твердое сырье содержит 80 мас.% цинка, то его следует подавать на этап выщелачивания со скоростью не менее 25 кг/ч на $m^3/ч$ кислого водного раствора, подаваемого на этапе выщелачивания. Аналогичным образом, если твердое сырье содержит 20 мас.% цинка, то его следует подавать на этап выщелачивания со скоростью не менее 100 кг/ч на $m^3/ч$ кислого водного раствора, подаваемого на этапе выщелачивания.

При этом обеспечивается получение выщелоченного раствора (A1), содержащего по меньшей мере 40 г/л растворенного в нем цинка, в отличие от известных способов извлечения цинка, в которых в вы-

щелочном растворе получают всего 30 г/л растворенного цинка.

Такое повышение концентрации цинка в выщелоченном растворе достигается без побочных эффектов, которые могли бы негативно повлиять на уровень примесей, переносимых на следующий этап жидкостной экстракции.

Таким образом, после этапа выщелачивания получают обогащенный цинком раствор (A1, продуктивный выщелоченный раствор), содержащий более высокие количества растворенного цинка, а также невыщелоченный твердый остаток, содержащий некоторые примеси.

Этап разделения на твердую и жидкую фазы (этап с).

Необязательно, на этапе с) предложенного способа может быть выполнена обработка для разделения на твердую и жидкую фазы, чтобы отделить продуктивный выщелоченный раствор (A1), содержащий растворенный цинк, от невыщелоченного твердого остатка. Это разделение можно осуществить любым методом, известным специалистам в данной области, например, физическим разделением.

После отделения нерастворенного остатка от продуктивного выщелоченного раствора, этот продуктивный выщелоченный раствор (A2) подают на этап нейтрализации d), а невыщелоченный твердый остаток можно оценить, следует ли его подвергать дополнительной обработке или просто отделить от потока на этом этапе без дополнительной обработки.

Этап нейтрализации (этап d).

Цинк, содержащийся в продуктивном выщелоченном растворе, выходит из зоны выщелачивания в виде пульпы (A1) или в виде раствора (A2), если он подвергся вышеупомянутому разделению на твердую и жидкую фазы. Указанный выщелоченный раствор в виде пульпы или раствора, содержащий растворенные примеси, подвергают обработке на этапе контролируемой нейтрализации. Эту нейтрализацию проводят при pH, совместимом с осаждением каждой примеси, в основном представленной кремнием, железом, алюминием, сурьмой и мышьяком.

Если цинксодержащее сырье находится в жидком состоянии (R2), его сначала подвергают этапу нейтрализации без необходимости предварительной обработки, т.е. без этапа выщелачивания b). В данном конкретном случае жидкое цинксодержащее сырье должно содержать по меньшей мере 40 г/л растворенного в нем цинка. Предпочтительно, чтобы жидкое цинксодержащее сырье содержало от 40 до 100 г/л растворенного в нем цинка.

Указанную нейтрализацию, проводимую либо на выщелоченных растворах, либо на жидком сырье, осуществляют в присутствии нейтрализующего реагента.

Нейтрализующим реагентом может быть любой типичный щелочной реагент, такой как гидроксиды, сырьевые материалы, карбонаты, бикарбонаты, в частности, карбонаты или гидроксиды кальция и, в частности, мел или известь.

Этап нейтрализации проводят при температуре, близкой к температуре, достигнутой на этапе выщелачивания, т.е. при температуре ниже 95°C, более предпочтительно от 40 до 60°C. Время пребывания такое же, как и на этапе выщелачивания, т.е. от 0,5 до 7 ч, предпочтительно от 1 до 4 ч. В конце этапа нейтрализации pH нейтрализованного выщелоченного раствора доводят до значения от 3 до 5, предпочтительно от 3,5 до 4,3.

В зависимости от характеристик сырья и производительности установки нейтрализация может осуществляться каскадом в несколько стадий.

Если нейтрализация проводится в несколько стадий, конечный уровень pH после нейтрализации может изменяться контролируемым образом до достижения значения, установленного для различных стадий в целях селективного осаждения примесей.

В одном конкретном варианте осуществления, а также в зависимости от характеристик сырья (такого как оксиды цинка, гидроксиды и остатки сжигания бытовых отходов) этапы выщелачивания и нейтрализации можно проводить одновременно всего за один этап. В этом конкретном варианте осуществления уровень pH регулируют таким образом, чтобы он был равен 4.

После завершения нейтрализации можно осуществить разделение на твердую и жидкую фазы, чтобы отделить нейтрализованный обогащенный цинком раствор (A3) от твердого остатка, содержащего осажденные примеси, который затем удаляют.

После отделения нейтрализованный обогащенный цинком раствор (A4) частично или полностью направляют на этап жидкостной экстракции, подробно описанный ниже.

Этап жидкостной экстракции (этап e).

Нейтрализованный обогащенный цинком раствор (A4), полученный в результате этапа нейтрализации d) и последующего разделения, затем частично или полностью подвергают этапу жидкостной экстракции для дальнейшего снижения содержания других присутствующих в нем металлических примесей, чтобы получить цинк более высокой чистоты.

Этот этап представляет собой экстракцию цинка путем приведения нейтрализованного обогащенного цинком раствора (A4), полученного на этапе d), в контакт с органическим экстрагентом, предпочтительно в условиях противотока.

На этом этапе цинк селективно и постепенно загружают в органическую жидкую фазу, чтобы произошло высвобождение ионов H^+ в соответствии со следующей химической реакцией:



где HR - органо кислотный экстрагент, а ZnR_2 - нагруженный цинком органический раствор, содержащий экстрагированный цинк.

Обогащенный цинком раствор, подаваемый на этап экстракции, имеет pH выше 2, предпочтительно между 3,5 и 4,5. Однако при экстракции цинка кислотность полученного водного раствора повышается до 0,01-3,0 г/л эквивалента H^+ . Это обусловлено тем, что протоны переносятся из органической фазы в водную фазу на протяжении всего этапа экстракции в соответствии с приведенной выше реакцией. Для некоторого повышения pH можно добавлять щелочной реагент.

Для достижения оптимальной селективной экстракции используются кислотные условия, позволяющие экстрагировать только катионы, имеющие большее сродство к органо кислотному экстрагенту, например, железо и цинк. В таких кислотных условиях повышается селективность по отношению к другим катионным примесям.

Таким образом, получают органическую экстракционную фазу (O1), содержащую растворенный цинк, а также кислую водную фазу (L2), содержащую примеси (также называемую водным рафинатом). Водный раствор (L2), присутствующий в зоне экстракции, имеет кислотность, эквивалентную кислотности экстрагированного цинка, и эта кислотность используется на этапе выщелачивания. Фактически, увеличение концентрации цинка как в водном, так и в органическом растворе означает, что водный рафинат, выходящий из этапа экстракции и возвращающийся в зону выщелачивания, имеет более высокую кислотность, что снижает добавление в него кислоты.

В частности, на этапе экстракции, во время которого обогащенный цинком раствор (A4) контактирует с органическим экстрагентом, цинк экстрагируется с высвобождением ионов H^+ , более конкретно, двух ионов H^+ на каждый оставшийся ион Zn^{2+} . Кислый водный раствор (L2), полученный на этапе экстракции и все еще содержащий остаточный цинк и значительное количество растворенных примесей, может быть полностью или частично, но всегда большей частью возвращен на этап b) в качестве выщелачивающего раствора для выщелачивания твердого сырья.

Этот этап экстракции можно предпочтительно проводить в несколько стадий, например, можно повторить этап экстракции до трех раз.

Органический экстрагент предпочтительно выбирают из алкилфосфорных кислот, алкилфосфоновых кислот, алкилфосфиновых кислот и их смесей, более предпочтительно, органический экстрагент выбирают из группы, состоящей из ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (также называемой D2EPHA), ди-(2-этилгексил)фосфоновой кислоты и ди-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты.

Для использования в экстракции цинка органический экстрагент предпочтительно растворяют в органическом соединении или в смеси органических соединений, полученных из масляной фракции, таких как парафины C_{11} - C_{14} и нафталины, например, керосин. Массовая доля органического экстрагента в органическом соединении находится в диапазоне от 5 до 75%, предпочтительно от 30 до 50 мас.%.

В одном конкретном варианте упомянутый органический экстрагент также можно использовать без растворения в каком-либо другом органическом соединении.

Объемное соотношение между количествами органической фазы и водной фазы на этапе экстракции (соотношение O/A) выбирают таким образом, чтобы получить как можно больше экстрагированного цинка в органической фазе. А именно, объемное соотношение O/A колеблется от 1,3 до 1,6. Соотношение O/A в упомянутом диапазоне обеспечивает обогащенную цинком органическую фазу, содержащую около 18-20 г/л растворенного в ней цинка, в отличие от известных способов экстракции цинка, в которых получают всего 13-14 г/л цинка. Предпочтительно, объемное соотношение O/A находится в диапазоне от 1,4 до 1,6.

Фактически, использование не менее 20 кг цинка на м^3 водного выщелачивающего раствора или скорость подачи цинка не менее 20 кг/ч на $\text{м}^3/\text{ч}$ водного выщелачивающего раствора, а также соотношение O/A от 1,3 до 1,6 на этапе экстракции являются ключевыми факторами, позволяющими увеличить общее извлечение цинка. Соответственно, за счет новых условий, введенных в процесс извлечения цинка, выход цинка можно увеличить с 30 до 45%.

Кроме того, для удовлетворения описанных выше условий и усовершенствований, а также из-за более высокой концентрации цинка в органической фазе, необходимо повышать температуру на протяжении всего этапа экстракции.

В известных процессах температура на всех этапах жидкостной экстракции обычно составляет около 40°C. Это гарантирует, что загрузка цинка, а также физические свойства органической фазы будут достаточно хорошими для получения насыщенного электролита с качеством, требуемым на заключительном этапе (этапе электрохимического извлечения).

Однако в предложенном способе температура на этапе экстракции должна составлять от 47 до 52°C, более предпочтительно около 50°C. Более низких температур недостаточно для надлежащего снижения вязкости органической фазы, тогда как более высокие температуры повлекут за собой более высокие затраты, связанные с необходимыми процессами нагрева/охлаждения.

В общем, усовершенствования, внесенные в способ согласно изобретению, в частности, повышение

концентрации Zn и температуры, также позволяют уменьшить размеры большинства частей оборудования, необходимого на заводе, таких как резервуары, реакторы, насосы, смесители, отстойники, фильтры и т.д., а также трубопроводы, арматура и приборы.

Другое преимущество, вытекающее из вышесказанного, состоит в том, что для работы требуется меньшее количество органической фазы. Расход органических веществ ниже, поэтому также ниже объем органических веществ в трубах, рабочий объем в смесительных резервуарах, отстойниках и баках, и таким образом оптимизируется общий объем для работы установки, а также требования к противопожарной защите.

Учитывая одинаковое с известными процессами время пребывания, объем и поверхности, необходимые для различных устройств, также меньше, поскольку скорости потока также ниже, что способствует более высокой степени оптимизации с точки зрения капитальных и эксплуатационных затрат.

Таким образом, после проведения этапа экстракции образуется нагруженная цинком органическая фаза (O1), имеющая более высокую концентрацию растворенного в ней цинка, а также кислая водная экстракционная фаза (L2, водный рафинат), которую можно рециркулировать на этап выщелачивания предложенного процесса.

Этап очистки (этап f).

Нагруженный цинком органический раствор (O1), полученный на этапе экстракции e), все еще содержит совместно экстрагированные захваченные примеси, но в небольших количествах, и его направляют на этап f) для дальнейшей очистки.

Эти оставшиеся примеси в органической фазе (O1) можно удалить, чтобы исключить загрязнение конечного продукта (цинка или цинксоодержащего соединения), полученного в результате способа по настоящему изобретению, который должен быть исключительно чистым. По этой причине нагруженный цинком органический раствор подвергают очистке для удаления всех следов еще присутствующих примесей.

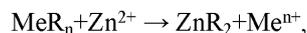
Этап очистки включает в себя промывку и очистку нагруженной цинком органической фазы (O1) кислым водным раствором. Это позволяет удалить примеси, которые при концентрации в частях на миллион или частях на миллиард могут быть совместно экстрагированы или захвачены в нагруженной цинком органической фазе, присутствующей на этапе экстракции.

В одном конкретном варианте осуществления этап очистки включает множество противоточных стадий, более конкретно, он включает по меньшей мере одну физическую обработку и по меньшей мере одну химическую обработку.

Физическая обработка нагруженной цинком органической фазы (также называемая этапом промывки) проводится для предотвращения вовлечения воды в органическую фазу и достигается путем добавления подкисленной воды с уровнем кислотности от 0,01 до 4 г/л эквивалента H⁺. Объемное соотношение органической части к водной части составляет от 5 до 100, предпочтительно от 15 до 25. Эту физическую обработку можно проводить несколько раз, предпочтительно до четырех раз.

Химическую обработку (также называемую этапом очистки) проводят с использованием подкисленного рециркулированного раствора (содержащего в основном растворенный цинк), поступающего из кислой водной фазы (L4'), полученной на заключительном этапе предложенного способа. Этот раствор содержит от 10 до 100 г/л цинка и от 0,1 до 5 г/л эквивалента H⁺.

Данная обработка основана на вытеснении совместно экстрагированных примесей в водную фазу путем дополнительной экстракции цинка с получением органического раствора (O2) чистого цинка по следующей равновесной реакции:



где Meⁿ⁺ - катион металлической примеси с валентностью n.

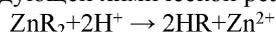
Этот этап очистки также можно выполнять несколько раз, предпочтительно до четырех раз.

Температуру как физической, так и химической обработки следует поддерживать в диапазоне 47-52°C, предпочтительно 50°C, как на этапе экстракции.

Комбинация физической и химической обработки обеспечивает нагруженную цинком органическую фазу (O2) с чрезвычайно высокими уровнями чистоты.

Этап десорбции (этап g).

Очищенную нагруженную цинком органическую фазу (O2), полученную после этапа очистки, подвергают этапу десорбции, состоящему в обработке упомянутой очищенной органической фазы кислым водным раствором в соответствии со следующей химической реакцией:



Условия на этапе десорбции позволяют примесям, таким как железо и алюминий, экстрагированным с цинком на этапе экстракции, не отделяться от органической фазы, таким образом, десорбируется только цинк и, следовательно, получают очищенный водный раствор (A5) цинка и органический поток (O3), содержащий упомянутые примеси.

В конкретном варианте осуществления кислый водный раствор, используемый на этапе десорбции, представляет собой подкисленный рециркулированный раствор, поступающий из кислой водной фазы (L4), полученной на последнем этапе предложенного способа, или, по меньшей мере, части ее потока.

Кислотность кислого раствора, используемого на этапе десорбции, составляет от 0,5 до 5,5 г/л эквивалента H^+ и содержит от 0 до 250 г/л цинка.

Как отмечалось выше, и при этих условиях такие катионы, как железо и алюминий, которые также экстрагируются органическим раствором вместе с катионами цинка, удаляются не так легко, как катионы цинка, и поэтому они остаются в органической фазе (O3) после этапа десорбции и не загрязняют полученный очищенный водный раствор (A5). Однако для предотвращения их накопления способ согласно изобретению может дополнительно включать в себя отработку отвода (O3') органического потока (O3), полученного на этапе десорбции, на этап регенерации. Отвод потока (O3'), который направляется на упомянутый этап регенерации, составляет не более 20% от общего объема органического потока (O3) и, предпочтительно, от 1 до 5% объема.

На этапе регенерации отвод потока (O3') обрабатывают сильным раствором кислоты, предпочтительно раствором соляной кислоты, с кислотностью от 2 до 10 моль/л, предпочтительно от 4 до 8 моль/л, для удаления этих ионов и регенерации органического раствора с сохранением в нем удовлетворительных уровней качества и чистоты. Уже регенерированный органический отвод потока (O4) можно рециркулировать на этап экстракции e) или на этап обеднения, описанный ниже, если это применимо, а обедненную кислоту (L3) можно направить на этап выщелачивания b) или в систему восстановления кислоты.

Оставшийся органический поток (O3), который не был направлен на этап регенерации, частично или полностью рециркулируют для использования на этапе экстракции e) и, если это применимо, на этапе обеднения, описанном ниже.

В частности, смесь, содержащую органический отвод потока (O4), полученный после этапа регенерации, и органический раствор (O3), полученный после этапа десорбции, рециркулируют на этап экстракции и, если это применимо, на этап обеднения, описанный ниже.

В одном из вариантов процесса весь органический поток (O3), полученный на этапе десорбции, подвергают регенерации перед рециркуляцией на экстракцию и, если применимо, обеднение.

В другом конкретном варианте осуществления водный рафинат (L2) от этапа экстракции и обедненную кислоту (L3) от этапа регенерации пропускают через колонну с активированным углем для удаления органического содержимого, захваченного этими потоками, сводя таким образом к минимуму органические потери. Эту обработку можно рассматривать как дополнительный очистительный этап, предотвращающий органическое загрязнение всех водных растворов в целом, и, в частности, чистого десорбированного кислого водного раствора.

Восстановление цинка (этап h).

Цинк содержащий очищенный водный раствор (A5), полученный на этапе десорбции, подают на последний этап предложенного способа для восстановления сверхчистого цинка.

Сверхчистый цинк можно восстановить методом, выбранным из электрохимического извлечения, кристаллизации, осаждения и их комбинации. Однако можно использовать и другие известные методы получения соединений цинка.

В одном конкретном варианте осуществления цинка осуществляют методом электрохимического извлечения. В результате этого процесса достигается степень очистки цинка выше 99,995%, что соответствует наивысшему классу по классификации Лондонской биржи металлов и максимальным стандартам качества.

После восстановления цинка остается высококислотный водный раствор (L4), который можно рециркулировать для использования на других этапах предложенного способа. Например, в одном конкретном варианте осуществления кислый водный раствор (L4), полученный на последнем этапе, можно направить в зону десорбции, чтобы обеспечить требуемую кислотность для десорбции цинка из органической фазы.

Также в одном конкретном варианте осуществления небольшой поток (L4') упомянутого кислого водного раствора (L4) направляют на этапы промывки/очистки для поддержания высокого качества этого водного потока, действующего в качестве системы очистки. Это позволяет подавать сверхчистый кислый водный раствор, полностью свободный от примесей, на этапы промывки/очистки, чтобы способствовать достижению требуемого крайне низкого уровня примесей, в качестве среды для высшей степени очистки нагруженной цинком органической фазы. Таким образом, на этапе десорбции поддерживается уровень чистоты, и это можно считать полезным инструментом для предотвращения внешнего загрязнения на конечном этапе получения цинка.

Дополнительная очистительная обработка.

Различные этапы этой дополнительной очистительной обработки подробно описаны ниже и схематически представлены на блок-схеме на фиг. 2.

Для дополнительного повышения эффективности восстановления цинка предложенный способ может также включать в себя дополнительную очистительную обработку с использованием небольшой части нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора (A4') перед этапом экстракции e) и/или водного рафината (L2), полученного от этапа экстракции. Эта обработка позволяет удалить воду и предотвращает накопление различных растворимых примесей, таких как натрий, калий, хлориды, фториды,

магний, медь, никель, кобальт и кадмий, образующихся в результате различных взаимосвязанных этапов способа, путем их проверки и удаления.

Небольшая часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора (A4') и/или водного рафината (L2') от этапа экстракции, которую отделяют от основного потока и подвергают дополнительной очистительной обработке, составляет максимум 25% от общего объема потока, предпочтительно от 8 до 15 об. %.

В первом конкретном варианте дополнительная очистительная обработка заключается в том, что часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора (A4') и/или водного рафината (L2') подвергают этапу к) осаждения путем контролируемой нейтрализации, в результате чего цинк осаждается из раствора, а затем осуществляют разделение на твердую и жидкую фазы. Полученную обогащенную цинком твердую часть (S1) затем рециркулируют на этап нейтрализации d), а полученную жидкую часть (L5) можно подвергнуть этапу l) удаления примесей путем контролируемой нейтрализации.

Указанное осаждение можно проводить в присутствии щелочного реагента при pH от 6 до 8 и температуре от 70 до 90°C.

Во втором конкретном варианте осуществления дополнительная очистка заключается в следующем:

подвергают часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора (A4') и/или водного рафината (L2') этапу m) диффузионного насыщения с получением жидкого потока (L6), содержащего растворенный цинк, и твердой части, содержащей металлические примеси;

подвергают жидкий поток (L6), содержащий растворенный цинк, этапу k) осаждения для получения обогащенной цинком твердой части (S1), которую рециркулируют на этап нейтрализации c).

На этапе m) диффузионного насыщения часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора (A4') и/или водного рафината (L2') сначала обрабатывают щелочным реагентом, контролируя уровень pH так, чтобы он находился в диапазоне от 2 до 4, а затем добавляют порошок металлического цинка, поддерживая температуру от 20 до 90°C. Металлический цинк вытесняет растворенные металлические примеси и тем самым вызывает осаждение металлических примесей, таких как медь, кадмий, кобальт и никель, которые отделяют и удаляют.

В результате получают жидкий поток (L6), содержащий растворенный цинк, и его отделяют от осажденных металлических примесей, а затем подвергают этапу k) осаждения, как описано в первом конкретном варианте осуществления, упомянутом выше. Полученную обогащенную цинком твердую часть (S1) от упомянутого этапа осаждения также рециркулируют на этап нейтрализации d), а полученную жидкую часть (L5) можно подвергнуть этапу l) удаления примесей путем контролируемой нейтрализации.

В третьем конкретном варианте осуществления дополнительная очистительная обработка заключается в следующем:

подвергают часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора (A4') и/или водного рафината (L2') этапу m) диффузионного насыщения, в результате чего получают жидкий поток (L7), содержащий растворенный цинк, и твердую часть, содержащую металлические примеси;

подвергают полученный жидкий поток (L7), содержащий растворенный цинк, этапу j) обеднения путем приведения упомянутого жидкого потока (L7) в контакт с органическим экстрагентом, в результате чего получают нагруженный цинком органический раствор (O5), который рециркулируют на этап экстракции e), и обедненный водный раствор (L8);

подвергают обедненный водный раствор (L8) этапу m) диффузионного насыщения, в результате чего получают жидкий поток (L6), все еще содержащий растворенный цинк, и твердую часть, содержащую металлические примеси;

подвергают жидкий поток (L6) этапу k) осаждения для получения обогащенной цинком твердой части (S1), которую рециркулируют на этап нейтрализации d).

Этап диффузионного насыщения в третьем конкретном варианте аналогичен этапу, описанному выше во втором конкретном варианте осуществления.

Жидкий поток (L7), полученный на этапе m) диффузионного насыщения и содержащий растворенный цинк, приводят в контакт с органическим экстрагентом для извлечения цинка, присутствующего в этом жидком потоке. Используемый органический экстрагент может быть любым из упомянутых для этапа жидкостной экстракции d). Дополнительно или альтернативно органический экстрагент может представлять собой рециркулированный органический экстрагент (O3), поступающий из органического потока, полученного на этапе десорбции, и/или из органического потока (O4), полученного на этапе регенерации, если он проводился. Полученную органическую фазу (O5), содержащую экстрагированный цинк, направляют на этап жидкой экстракции e), а обедненный водный раствор (L8) рециркулируют на этап m) диффузионного насыщения.

Полученный жидкий поток (L6) от этапа m) диффузионного насыщения направляют на этап k) осаждения, где он подвергается такой же процедуре, как описанная выше в первом конкретном варианте осуществления.

В четвертом конкретном варианте осуществления дополнительная очистительная обработка сочетает обработку по первому конкретному варианту осуществления с одним из второго и третьего вариантов осуществления. В этом случае дополнительная очистительная обработка по первому варианту заключается в том, что:

разделяют часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора и/или водного рафината на первый и второй отводы потока;

подвергают первый отвод потока этапу k) осаждения для получения обогащенной цинком твердой части, которую рециркулируют на этап нейтрализации d);

подвергают второй отвод потока этапу m) диффузионного насыщения, получая при этом жидкий поток, содержащий растворенный цинк, и твердую часть, содержащую металлические примеси; и

подвергают жидкий поток, содержащий растворенный цинк, этапу k) осаждения для получения обогащенной цинком твердой части, которую рециркулируют на этап нейтрализации d).

В конкретном четвертом варианте осуществления дополнительная очистительная обработка по второму варианту заключается в том, что:

разделяют часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора и/или водного рафината на первый и второй отводы потока;

подвергают первый отвод потока этапу k) осаждения для получения обогащенной цинком твердой части, которую рециркулируют на этап нейтрализации d);

подвергают второй отвод потока этапу m) диффузионного насыщения, получая при этом жидкий поток, содержащий растворенный цинк, и твердую часть, содержащую металлические примеси;

подвергают полученный жидкий поток, содержащий растворенный цинк, этапу j) обеднения путем приведения упомянутого жидкого потока в контакт с органическим экстрагентом, получая при этом нагруженный цинком органический раствор, который рециркулируют на этап экстракции e), и обедненный водный раствор;

подвергают обедненный водный раствор этапу m) диффузионного насыщения, получая при этом жидкий поток, все еще содержащий растворенный цинк, и твердую часть, содержащую металлические примеси; и

подвергают жидкий поток, все еще содержащий растворенный цинк, этапу k) осаждения для получения обогащенной цинком твердой части, которую возвращают на этап нейтрализации d).

После восстановления цинка на различных упомянутых выше этапах жидкие потоки (L5), образовавшиеся на этапе осаждения цинка, этапе диффузионного насыщения и, при необходимости, этапе обеднения, можно направить на этап удаления примесей путем контролируемой нейтрализации. В частности, их можно обработать щелочным реагентом при pH от 8 до 12, а затем отделить полученный твердый осадок при температуре от 30 до 90°C. Большую часть полученной при этом жидкости можно рециркулировать в основной контур предложенного способа в качестве основы для приготовления реагентов или в качестве технологической воды. Оставшуюся жидкость, если таковая имеется, можно откачать как очищенные сточные воды.

Твердый остаток, содержащий осадок металлических примесей и полученный после этапа диффузионного насыщения, выводят из процесса или подвергают собственному элиминированию.

Все этапы, описанные в приведенных выше конкретных вариантах осуществления дополнительной очистительной обработки, могут применяться для нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора (A4), полученного после этапа d) предложенного способа, и/или для водного рафината (L2), полученного после этапа экстракции e) предложенного способа.

Оба раствора могут обрабатываться по отдельности или вместе. В обоих случаях при рециркуляции обогащенной цинком твердой части (S1) на этап нейтрализации d) в соответствии с любым из конкретных вариантов осуществления, упомянутых выше, увеличивается общее восстановление цинка.

Пример 1. Извлечение сверхчистого цинка согласно предложенному способу.

Изобретение будет более понятно из примера, в котором описывается усовершенствованный способ в соответствии с изобретением и результаты по сравнению с известным способом, описанным в EP1361296.

Фиг. 1 и 2 также способствуют пониманию различных этапов и потоков, полученных в результате процесса, описанного в данном примере, где все функциональные блоки представлены заглавными буквами.

Данный пример относится к производству специального химически чистого (СХЧ) цинка из вторичных цинксодержащих материалов с использованием следующих функциональных блоков:

выщелачивание сырья с переводом Zn из твердого состояния в жидкое;

экстракция Zn из водного раствора в органический экстрагент (D2ЕНРА);

десорбция СХЧ цинка из экстрагента посредством кислотной обработки с возможностью рециркуляции органического раствора обратно на экстракцию.

Получение СХЧ цинка с применением установки для электрохимического извлечения или кристаллизации Zn.

Твердое сырье (R1), используемое для загрузки, содержало 20 мас.% цинка. Основными примесями,

присутствующими в твердом сырье, были Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Cl, Cu, Cd, Ni, F и K.

Сначала сырье измельчали до достижения 100% размера менее 1,3 мм и подготавливали в форме пульпы, а затем подавали на участок выщелачивания (B). Более конкретно, 10,5 т/ч упомянутого твердого материала добавляли в качестве сырья для выщелачивания в зону выщелачивания (B). Выщелачивание твердого сырья выполняли в ряде реакторов, расположенных каскадом. Каждый реактор выщелачивания был снабжен мешалкой. В зону выщелачивания (B) одновременно подавали 100 м³/ч выщелачивающего раствора. Этот выщелачивающий раствор содержал серную кислоту (L1) и водный рафинат (L2), поступающий из зоны экстракции (E).

Средний уровень pH выщелачивания в реакторах поддерживали на уровне 2,5, а температуру поддерживали на постоянном уровне около 50°C, при этом время, необходимое для достижения оптимального выхода сырья, составляло 2 ч.

Полученную выщелоченную пульпу (A1), выходящую из зоны выщелачивания (B), затем направляли непосредственно на этап нейтрализации (D) без разделения на твердую и жидкую фазы.

Выщелоченную пульпу (A1) нейтрализовали в 4 реакторах нейтрализации с одновременным добавлением мела, чтобы поддерживать средний уровень pH 4,2. Температуру поддерживали на уровне максимум 50°C между первым и последним реакторами нейтрализации. Время, необходимое для осаждения некоторых критических примесей, поступающих вместе с исходным материалом, составляло 2 ч.

Пульпу (A3), выходящую из зоны нейтрализации (D), направляли в ряд сгустителей, снабженных сгребующими механизмами. Нижний отвод направляли в фильтрующую установку, производящую осадок, который можно обработать с применением процессов, таких как описанный в EP3049542 (также называемый процессом ECOLEAD), для получения, например, серебрено-свинцового концентрата товарного качества.

Очищенную жидкость (неотфильтрованный продуктивный выщелоченный раствор, также называемый ПВР) из сгустителей собирали в резервуары и прокачивали через оборудование для окончательной фильтрации, чтобы удалить следы взвешенных твердых частиц, которые могли бы повлиять на дальнейший процесс.

Окончательно отфильтрованный нейтрализованный выщелоченный раствор (A4) подавали в теплообменник для достижения рабочей температуры (50°C), необходимой для этапа экстракции в зоне экстракции (E). Выщелоченный раствор (A4) обрабатывали в нескольких стадиях экстракции в смешительных резервуарах. В каждом смешительном резервуаре тщательно перемешивали органический экстрагент D2ЕНРА и водный раствор (A4) в соотношении 1,46 для ускорения массопереноса и достижения химического равновесия. Затем перемешанные фазы передавали в соответствующий отстойник, где они разделялись и отводились в отдельных потоках. Этот гидродинамический процесс был идентичен во всех смешителях/отстойниках в зоне жидкостной экстракции (E). Выходящие потоки представляли собой кислый водный цинковый рафинат (L2) и органическую фазу, содержащую 20 г/л цинка (O1).

Водная фаза (A4) и органическая фаза (D2ЕНРА) в этом блоке имели противоположное направление: нейтрализованный продуктивный выщелоченный раствор подавался в смешительный резервуар стадии экстракции, где контактировал с органической фазой, поступающей в первый смешительный резервуар стадии экстракции из резервуара хранения органических веществ.

Водную фазу (L2), выходящую из стадий экстракции, направляли в буферный резервуар, откуда ее прокачивали через фильтры с активированным углем для удаления последних следов органического уноса.

Отфильтрованный цинковый рафинат собирали и хранили в резервуаре для рафината и в конечном итоге рециркулировали в установку выщелачивания (B), замыкая технологический цикл.

Небольшой отвод потока (L2') (см. фиг. 2) использовался для уравнивания воды и примесей. Этот отвод обрабатывали посредством обычных этапов нейтрализации в расположенной далее зоне (M), что позволяло извлечь Zn и получить подходящий раствор (L6), который подвергли этапу осаждения в зоне (K). Твердый цинк (S1), образовавшийся после упомянутого этапа осаждения, рециркулировали в зону нейтрализации (D), а твердую фазу после нейтрализации в зоне (M) отбраковывали в соответствии с природоохранными нормами.

Нагруженная цинком органическая фаза (O1), полученная в зоне экстракции (E), поступала в последующую установку промывки/очистки (F), которая состояла в основном из ряда смешителей-отстойников, каждый из которых содержал различные последовательно расположенные мешалки и отстойник.

В этой установке нагруженная цинком органическая фаза (O1) контактировала с деминерализованной водой и отработанным электролитом (L4'), поступающим из зоны окончательной обработки (зоны электрохимического извлечения) (H). Отработанный электролит от электрохимического извлечения и деминерализованную воду подавали в емкость промывочного смешителя.

В блоке промывки/очистки (F) путем физической и химической промывки удалялись совместно экстрагированные примеси из нагруженной цинком органической фазы (O1), а также примеси, присутствующие в водном уносе.

Отработанный промывной раствор, выходящий с этапов промывки, возвратили на этап экстракции для извлечения содержащегося в нем цинка.

Промывная нагруженная цинком органическая фаза (O2) поступала в установку десорбции (G). В промывочной установке не требовалось ни промежуточных насосов, ни резервуаров для хранения.

Промывную органическую фазу (O2) в противоточном направлении приводили в контакт с отработанным электролитом (L4). Конечным результатом установки десорбции (G) был селективный перенос цинка из нагруженной цинком органической фазы (O2) в отработанный электролит (L4), который превратился в насыщенный цинком электролит (A5), и соответствующий обратный перенос кислотности.

Десорбированная органическая фаза (O3) с низким содержанием цинка из этап десорбции (G) поступала в резервуар для органической фазы, замыкая контур органической фазы в данном процессе.

Небольшой непрерывный поток (O3', около 3%) отбирали из резервуара с органической фазой для обработки в установке (I) для регенерации органической фазы, откуда регенерированную органическую фазу (O4) направляли в зону экстракции (E).

Насыщенный электролит, раствор сверхчистого цинка (A5), собирали и удаляли последние следы органического уноса. Насыщенный электролит от этапа десорбции идеально подходил для изготовления СХЧ цинковых пластин методом электрохимического извлечения или для получения соли цинка сверхвысокой чистоты методом кристаллизации.

В следующих таблицах представлено сравнение известного способа с усовершенствованным способом согласно изобретению.

На фиг. 3 и 4 изображены диаграммы Маккейба-Тиле, подтверждающие заявленное усовершенствование.

Таблица 1
Сравнение технологических условий

| Параметр | Известный способ | Усовершенствованный способ |
|--|------------------|----------------------------|
| Скорость подачи сырья | 7.6 т/ч | 10.5 т/ч |
| % цинка в сырье | 20% | 20% |
| Скорость подачи цинка | 1.52 т/ч | 2.1 т/ч |
| Концентрация Zn в ПВР | 30 г/л | 40 г/л |
| Температура экстракции | 40°C | 50°C |
| Отношение O/A при экстракции | 1.65 | 1.46 |
| Концентрация цинка в органической фазе | 13 г/л | 20 г/л |

Таблица 2
Сравнение результатов известных и усовершенствованных технологических условий

| Параметр | Известный способ | Усовершенствованный способ | Сравнение |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------|
| Расход выщелачивающего раствора | 100 м ³ /ч | 100 м ³ /ч | Основа расчета |
| Расход органической фазы | 165 м ³ /ч | 146 м ³ /ч | -12% |
| Эффективность извлечения Zn | 63% | 67% | +4% |
| Общее производство цинка | 15.900 т/г | 22.400 т/г | +41% |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металлического цинка или цинксодержащих соединений из цинксодержащего сырья, включающий этапы, на которых:

а) обеспечивают твердое или жидкое цинксодержащее сырье, содержащее по меньшей мере 3 мас.% цинка;

б) если цинксодержащее сырье является твердым, осуществляют выщелачивание упомянутого твердого сырья кислым водным раствором, имеющим pH от 0 до 4, для растворения цинка, содержащегося в твердом сырье, с получением при этом пульпы, состоящей из выщелоченного раствора, содержащего растворенный цинк, и невыщелоченного твердого остатка;

при этом соотношение между массой цинка, содержащегося в твердом сырье, и объемом кислого водного раствора, используемого на этапе выщелачивания, составляет по меньшей мере 20 кг цинка на м³ кислого водного раствора;

д) нейтрализуют пульпу, полученную на этапе б), или цинксодержащее сырье, если оно находится в жидком состоянии, в присутствии нейтрализующего реагента с получением при этом нейтрализованного

обогащенного цинком раствора, содержащего растворенный цинк, и твердого остатка, и отделяют упомянутый обогащенный цинком раствор от твердого остатка, при этом, если цинксодержащее сырье находится в жидком состоянии, то оно содержит по меньшей мере 40 г/л растворенного в нем цинка;

е) осуществляют жидкостную экстракцию растворенного цинка, содержащегося в обогащенном цинком растворе, органическим экстрагентом с получением при этом нагруженной цинком органической жидкой фазы и водного рафината, содержащего примеси, при этом массовое соотношение между количеством органической фазы и водной фазы (соотношение О/А) находится в диапазоне от 1,3 до 1,6, а температура на этом этапе находится в диапазоне от 47 до 52°C;

ф) осуществляют очистку нагруженной цинком органической жидкой фазы методом, представляющим собой промывку и скрубберную очистку упомянутой нагруженной цинком органической жидкой фазы с поддержанием при этом температуры от 47 до 52°C;

г) осуществляют десорбцию цинка, содержащегося в органической жидкой фазе, кислым водным раствором с получением при этом цинксодержащего кислого водного раствора и содержащего примеси органического потока;

h) извлекают цинк, содержащийся в кислом водном растворе, полученном на этапе г), методом, выбранным из электрохимического извлечения, кристаллизации и осаждения, с получением при этом металлического цинка или цинксодержащих соединений и кислого водного раствора.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий этап с), который следует за этапом b) и на котором отделяют невыщелоченный твердый остаток от выщелоченного раствора, содержащего растворенный цинк, и затем указанный выщелоченный раствор направляют на этап нейтрализации d).

3. Способ по п.1 или 2, в котором соотношение между массой цинка, содержащегося в твердом сырье, и объемом кислого водного раствора, используемого на этом этапе выщелачивания, составляет от 20 до 30 кг цинка на м³ кислого водного раствора.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что цинксодержащее сырье содержит от 3 до 80 мас.% цинка из расчета на общую массу цинксодержащего сырья.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что кислый водный раствор, используемый на этапе b), выбирают из водных растворов серной кислоты, соляной кислоты, азотной кислоты, фтористоводородной кислоты и их смесей.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что рН кислого водного раствора, используемого на этапе b), составляет от 1,5 до 2,5.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что температура на этапе выщелачивания b) находится в диапазоне от 45 до 65°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором нейтрализующий реагент, используемый на этапе d), выбирают из гидроксидов, карбонатов и бикарбонатов.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором органический экстрагент, используемый на этапе экстракции e), представляет собой алкилфосфорные кислоты, алкилфосфоновые кислоты, алкилфосфиновые кислоты и их смеси.

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что температура на этапе экстракции e) составляет 50°C.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что на этапе очистки f) промывку нагруженной цинком органической жидкой фазы проводят подкисленной водой, имеющей кислотность от 0,01 до 4 г/л эквивалента Н⁺, при объемном соотношении органической/водной фаз от 5 до 100.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что на этапе очистки f) скрубберную очистку нагруженной цинком органической жидкой фазы проводят подкисленным рециркулированным раствором, образованным из кислого водного раствора, полученного на этапе h).

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что кислотность кислого водного раствора, используемого на этапе десорбции g), составляет от 0,5 до 5,5 г/л эквивалента Н⁺, а температуру на этом этапе поддерживают от 47 до 52°C.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором отвод органического потока, полученный на этапе десорбции g), дополнительно подвергают этапу регенерации путем обработки упомянутого отвода кислотой, имеющей кислотность от 2 до 10 моль/л, в результате чего получают регенерированную органическую фазу, которую рециркулируют на этап экстракции e), и обедненный кислотный раствор, который рециркулируют на этап выщелачивания b).

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором дополнительно подвергают часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора, полученного на этапе d), и/или водного рафината, полученного на этапе e), этапу осаждения в присутствии щелочного реагента при рН от 6 до 8 и при температуре от 70 до 90°C, в результате чего получают обогащенную цинком твердую часть, которую рециркулируют на этап нейтрализации d).

16. Способ по любому из пп.1-14, в котором дополнительно подвергают часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора, полученного на этапе d), и/или водного рафината, полученного на этапе e), этапу диффузионного насыщения, на котором

сначала обрабатывают упомянутый раствор и/или рафинат щелочным реагентом при pH от 2 до 4, а затем добавляют порошок металлического цинка при поддержании температуры от 20 до 90°C с получением при этом жидкого потока, содержащего растворенный цинк, и твердой части, содержащей металлические примеси;

подвергают жидкий поток, содержащий растворенный цинк, этапу осаждения, определенному согласно п.15, с получением обогащенной цинком твердой части, которую рециркулируют на этап нейтрализации d).

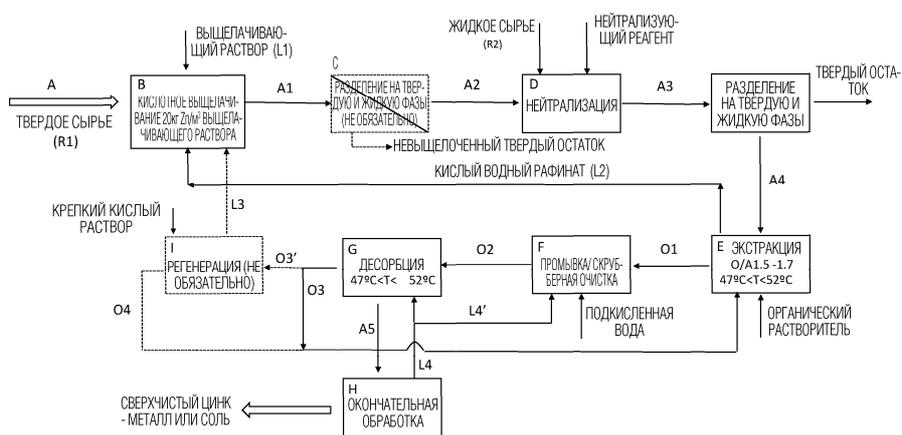
17. Способ по любому из пп.1-14, в котором дополнительно:

подвергают часть нейтрализованного обогащенного цинком водного раствора, полученного на этапе d), и/или водного рафината, полученного на этапе e), этапу диффузионного насыщения, определенному согласно п.16, с получением при этом жидкого потока, содержащего растворенный цинк, и твердой части, содержащей металлические примеси;

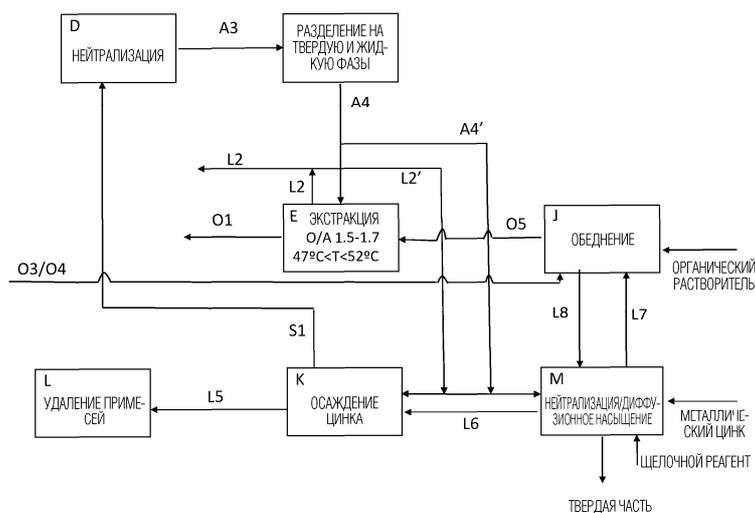
подвергают полученный жидкий поток, содержащий растворенный цинк, этапу обеднения путем приведения упомянутого жидкого потока в контакт с органическим экстрагентом с получением при этом нагруженного цинком органического раствора, который рециркулируют на этап экстракции e), и обедненного водного раствора;

подвергают обедненный водный раствор еще одному этапу диффузионного насыщения, определенному согласно п.16, с получением при этом жидкого потока, все еще содержащего растворенный цинк, и твердой части, содержащей металлические примеси;

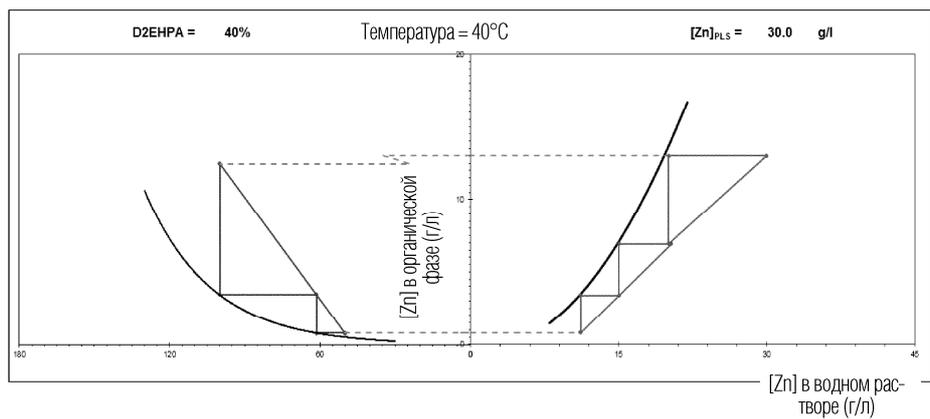
подвергают жидкий поток, все еще содержащий растворенный цинк, этапу осаждения, определенному согласно п.15, с получением обогащенной цинком твердой части, которую рециркулируют на этап нейтрализации d).



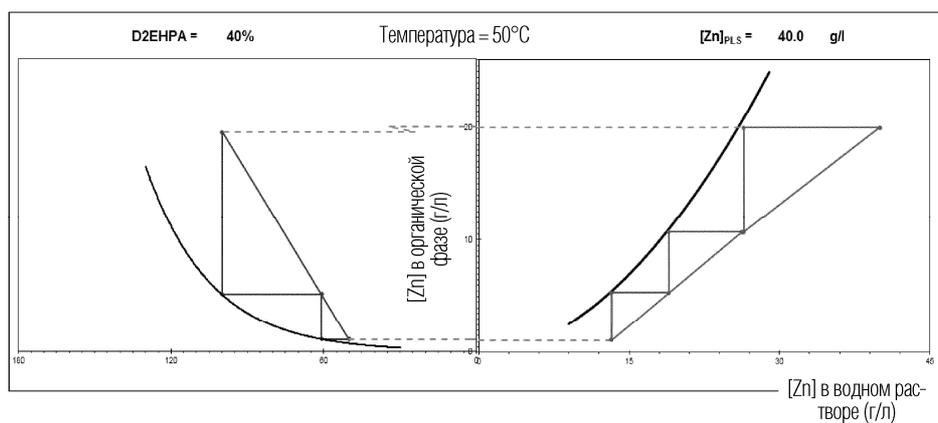
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

