

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490072 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.04.24

(22) Дата подачи заявки
2022.07.29

(51) Int. Cl. *B09B 101/55* (2022.01)
B09B 3/40 (2022.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 19/04 (2006.01)
C22B 19/30 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 7/04 (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)
C22B 5/08 (2006.01)
C22B 5/16 (2006.01)

(54) ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТКА ОТ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА

(31) 2021902331

(32) 2021.07.29

(33) AU

(86) PCT/AU2022/050815

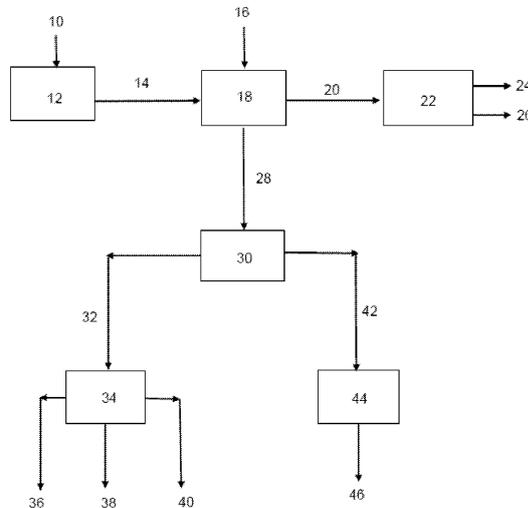
(87) WO 2023/004476 2023.02.02

(71) Заявитель:
ГЛЕНКОР ТЕКНОЛОДЖИ ПТИ
ЛИМИТЕД (AU)

(72) Изобретатель:
Барроуз Алистер Стюарт, Ушков
Леонид Альбертович, Азекенов
Турарбек Анарбекович (KZ)

(74) Представитель:
Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатьев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) В соответствии с данным изобретением предлагается способ обработки остатка от выщелачивания цинка, включающий стадии: добавления остатка от выщелачивания цинка и сульфидного материала, содержащего медь и флюс, в печь, имеющую плавильную ванну; приведения печи в действие для получения штейна, содержащего медь, и шлака, содержащего цинк; отделения штейна от шлака; и извлечения цинка из шлака. Способ предпочтительно включает дополнительную стадию извлечения меди и/или других драгоценных металлов, например серебра и золота, из штейна.



A1

202490072

202490072

A1

PCT/AU2022/050815

B09B 101/55; B09B 3/40; C22B 15/00;
C22B 19/04; C22B 19/30; C22B 7/00;
C22B 7/04; C22B 11/00; C22B 5/08; C22B 5/16

ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТКА ОТ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

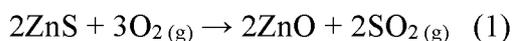
[0001] Данное изобретение относится к способу обработки остатка от выщелачивания цинка для извлечения из него ценных металлов, например, цинка, и очищения потока опасных во всех иных отношениях отходов традиционной металлургии цинка.

[0002] Хотя данное изобретение будет описано в данном документе ниже со ссылкой на его предпочтительный вариант осуществления, специалистам в данной области техники будет понятно, что сущность и объем изобретения могут быть воплощены во многих других формах.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Любое обсуждение предшествующего уровня техники в описании никоим образом не должно рассматриваться как признание того, что такой предшествующий уровень техники широко известен или является частью общеизвестных знаний в данной области.

[0004] Металлический цинк, как правило, получают посредством обработки сульфидных материалов, содержащих цинк. В широко применяемом процессе сульфидные материалы сначала обжигаются для превращения сульфида цинка в оксид цинка в соответствии с приведенной ниже реакцией (1):



[0005] Как правило, до 90 % сульфида цинка в рудах или концентратах окисляется до оксида цинка. Однако, около 10 % цинка вступает во взаимодействие с примесями железа в концентратах с образованием феррита цинка. Газообразный диоксид серы, образующийся в обжиговой печи, может быть уловлен дымовыми газами и преобразован в серную кислоту.

[0006] Обоженную руду или концентрат затем выщелачивают в процессе кислотного выщелачивания с образованием продуктивного раствора выщелачивания, содержащего растворенный цинк. Серная кислота широко используется в качестве выщелачивателя и приводит к образованию раствора выщелачивания сульфата цинка. Раствор выщелачивания

сульфата цинка затем подвергают электролизу для восстановления металлического цинка.

[0007] Твердый остаток со стадии выщелачивания содержит ценные металлы (например, Cu, Ag, Au и нерастворенный Zn). Существует множество коммерческих способов извлечения ценных материалов (Cu, Ag, Au и Zn) из остатка от выщелачивания с завода для рафинирования цинка и получения отходов производства. Из-за комбинации других элементов в остатках от выщелачивания цинка (например, S, Si, Fe, Ca, Pb и As) все существующие металлургические способы обработки остатков от выщелачивания цинка имеют в некоторой степени неблагоприятные экономические и/или неблагоприятные экологические последствия. Гидрометаллургические методы (например, выщелачивание сильной кислотой, к которому прибавляется еще производство ярозита) приводят к тому, что завод для рафинирования цинка становится нетерпимым к цинковым концентратам, богатым SiO₂, из-за подверженности SiO₂ растворению и образованию геля, когда остатки подвергаются воздействию высоких концентраций кислоты; одновременно с этим образуются гидрометаллургические остатки, богатые ярозитом, которые не всегда считаются приемлемым материалом для утилизации во всех государственных юрисдикциях. С другой стороны, пирометаллургические способы (например, фьюмингование в твердом состоянии в вельц-печи или фьюмингование в жидком состоянии в печи с верхней погружной фурмой (TSL)) производят низкоконцентрированный газ SO₂, который выбрасывается либо может быть подвержен дорогостоящей очистке. Предшествующий уровень техники TSL-фьюмингования остатков от выщелачивания цинка включает в себя в качестве примера публикацию WO 92/002648.

[0008] Объектом данного изобретения является преодоление или улучшение по меньшей мере одного из недостатков предшествующего уровня техники или предложение полезного альтернативного варианта.

[0009] Хотя изобретение будет описано со ссылкой на конкретные примеры, специалистам в данной области техники будет понятно, что изобретение может быть воплощено во многих других формах.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0010] Данное изобретение направлено на способ обработки остатка от выщелачивания цинка, применением которого можно по меньшей мере частично преодолеть по меньшей мере один из вышеупомянутых недостатков или предложить потребителю полезный технологический или коммерческий выбор.

[0011] С учетом вышеизложенного, данное изобретение в одной форме в широком

смысле представляет собой способ обработки остатка от выщелачивания цинка, включающий добавление остатка от выщелачивания цинка и сульфидного материала, содержащего медь и флюс, в печь, имеющую плавильную ванну, приведение печи в действие для получения штейна, содержащего медь, и шлака, содержащего цинк, отделение штейна от шлака, извлечение меди из штейна и извлечение цинка из шлака.

[0012] Согласно первому аспекту данного изобретения, предлагается способ обработки остатка от выщелачивания цинка, включающий стадии:

[0013] добавления остатка от выщелачивания цинка и сульфидного материала, содержащего медь и флюс, в печь, имеющую плавильную ванну;

[0014] приведения печи в действие с получением штейна, содержащего медь, и шлака, содержащего цинк;

[0015] отделения штейна от шлака; и

[0016] извлечения цинка из шлака.

[0017] В одном варианте осуществления изобретения способ включает обработку шлака во фьюминг-печи для шлака или шлаковозгонной печи для извлечения из него цинка. В одном варианте осуществления, расплавленный шлак из печи обрабатывают во фьюминг-печи для шлака/шлаковозгонной печи.

[0018] В одном варианте осуществления изобретения способ включает обработку штейна в медеплавильне для извлечения из него меди. В одном варианте осуществления изобретения расплавленный штейн из печи обрабатывают в медеплавильне.

[0019] В одном варианте осуществления изобретения способ дополнительно включает стадию извлечения одного или более драгоценных металлов из штейна. Предпочтительно, один или более драгоценных металлов включают серебро или золото.

[0020] В одном варианте осуществления изобретения печь включает в себя печь с погружной продувочной фурмой с продувкой сверху, широко известную как печь TSL. Примером такой подходящей печи является печь, доступная у настоящего заявителя и продаваемая под торговой маркой ISASMELT™.

[0021] В одном варианте осуществления печь работает при парциальном давлении кислорода в интервале между $10^{-9,5}$ и $10^{-7,5}$ атм, или в интервале между 10^{-9} и 10^{-8} атм, наиболее предпочтительно, около $10^{-8,5}$ атм.

[0022] В одном варианте осуществления изобретения в печь добавляют воздух, кислород или воздух, обогащенный кислородом.

[0023] В одном варианте осуществления, отходящие из печи газы содержат диоксид серы, причем отходящие газы направляются на кислотную установку для производства из

них серной кислоты. На кислотной установке может использоваться известная традиционная технология, которую нет необходимости описывать дополнительно.

[0024] В одном варианте осуществления, в печь добавляют топливо. Топливо может включать уголь, нефть, природный газ или их смесь.

[0025] В одном варианте осуществления изобретения в печь добавляют флюсы. Флюсы могут включать кремнезем, известняк (или другой источник CaO). Специалист в данной области техники поймет, что внутри остатков от выщелачивания цинка может присутствовать много кремнезема и гипса, а содержащиеся в них SiO₂ и CaO сами могут составлять большую часть требуемых флюсов, что сводит к минимуму затраты на приобретение специальных флюсовых материалов.

[0026] В одном варианте осуществления изобретения флюсы и сырье, добавляемые в печь, выбирают или контролируют для получения шлака с содержанием цинка в диапазоне 10–20 мас. %, предпочтительно около 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 или около 20 мас. %.

[0027] Предпочтительно, соотношение CaO/SiO₂ в шлаке поддерживают в интервале от около 0,1 до 0,3, предпочтительно около 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 или 0,3, а соотношение SiO₂/(Fe+Zn) находится в интервале между 0,6–0,8, предпочтительно составляет около 0,6, 0,65, 0,7, 0,75 или 0,8. Специалист в данной области техники поймет, что простые расчеты, основанные на составе сырья и флюсов, могут быть использованы для определения того, какие флюсы следует использовать, и количество этих флюсов, которое следует добавлять.

[0028] В одном варианте осуществления изобретения печь работает при температуре, составляющей менее 1250 °С, или менее 1220 °С, или менее 1200 °С. В одном варианте осуществления изобретения печь работает при температуре от 1100 °С до 1250 °С, или от 1150 °С до 1220 °С, или от 1175 °С до 1200 °С. В одном варианте осуществления изобретения печь работает при температуре около 1100, 1120, 1140, 1160, 1180, 1200, 1220, 1240 °С.

[0029] В одном варианте осуществления изобретения шлак выпускают из печи в расплавленном состоянии и расплавленный шлак направляют во фьюминг-печь цинка/печь для фьюмингования цинка. В одном варианте осуществления изобретения штейн выпускают из печи в расплавленном состоянии и расплавленный штейн направляют в медеплавильню.

[0030] В одном варианте осуществления изобретения расплавленную смесь из расплавленного шлака и расплавленного штейна удаляют из печи и направляют в отстойный горн, причем расплавленный шлак удаляют из отстойного горна и направляют

во фьюминг-печь/печь фьюмингования для цинка, а расплавленный штейн удаляют из отстойного горна и направляют в медеплавильню.

[0031] В одном варианте осуществления изобретения шлак содержит от 5 до 25 мас. % цинка, или более уместно от 10 до 20 мас. % цинка, наиболее предпочтительно около 15 мас. % цинка, на выходе шлака из печи.

[0032] В одном варианте осуществления изобретения шлак обрабатывают в шлаковозгонной печи, при этом образуется газовый поток, содержащий коллоидный цинк, и из него извлекают цинк. Медная шпейза и/или инертный шлак также могут быть образованы в шлаковозгонной печи.

[0033] Образованный в печи штейн может содержать достаточно от 40 до 75 % меди, и этот штейн будет пригоден для добавления в обычную медеплавильню для последующей обработки (т. е. преобразования). Предпочтительно, драгоценные металлы в цинковом остатке (включая золото и серебро) переходят в штейн и могут быть извлечены отдельно на медеплавильной установке.

[0034] В одном варианте осуществления изобретения печь работает таким образом, что образуется медьсодержащий штейн, который фактически переваривает практически все поступающие в печь драгоценные металлы из сырьевых материалов, но большая часть цинка в сырье будет преимущественно переходить в шлаковую фазу.

[0035] В предпочтительных вариантах осуществления данного изобретения остаток от выщелачивания цинка может быть обработан сульфидными материалами, содержащими медь, для получения высокой степени извлечения ценных элементов меди, серебра, золота и цинка. Образуется газ, богатый диоксидом серы, который пригоден для подачи на обычную кислотную установку, например, на обычную металлургическую кислотную установку. В некоторых вариантах осуществления изобретения образуется инертный шлак или стекловидный твердый материал, содержащий Fe, Ca, Al и Si, в котором любые остаточные количества Pb и As будут химически инертны. Этот инертный шлак или стекловидный твердый материал может быть пригоден для продажи или утилизации.

[0036] Согласно второму аспекту данного изобретения, получают цинк при извлечении из остатка от выщелачивания цинка способом по первому аспекту данного изобретения.

[0037] Согласно третьему аспекту данного изобретения, получают медь при извлечении из сульфидного материала, содержащего медь и флюс, способом по первому аспекту данного изобретения.

[0038] Согласно четвертому аспекту данного изобретения, получают один или более драгоценных металлов, включающих серебро и/или золото, при извлечении из остатка от выщелачивания цинка способом, по первому аспекту изобретения.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

[0039] Если контекст явно не требует иного, во всем описании и формуле изобретения слова «содержать», «содержащий» и аналогичные понятия должны толковаться во включающем смысле, а не в исключающем или исчерпывающем смысле; то есть в смысле «включая, но не ограничиваясь этим».

[0040] В контексте данного документа, выражение «состоящий из» исключает любой элемент, стадию или ингредиент, не указанные в формуле изобретения. В случае, если выражение «состоит из» (или его вариации) появляется в пункте основной части формулы изобретения, а не сразу после преамбулы, оно ограничивает только элемент, изложенный в этом пункте; другие элементы не исключаются из формулы изобретения в целом. В контексте данного документа, выражение «по существу состоящий из» ограничивает объем формулы изобретения указанными элементами или стадиями способа, а также теми, которые существенно не влияют на основание и новые характеристики заявленного объекта изобретения.

[0041] Что касается терминов «содержащий», «состоящий из» и «по существу состоящий из», когда в данном документе используется один из этих трех терминов, раскрытый и заявленный в данном документе объект изобретения может включать использование любого из двух других терминов. Таким образом, в некоторых вариантах осуществления изобретения, которые в остальных случаях явно не указаны, любой случай термина «содержащий» может быть заменен на «состоящий из» или, альтернативно, на «по существу состоящий из».

[0042] За исключением рабочих примеров или там, где указано иное, все числа, выражающие количества ингредиентов или условия реакции, используемые в данном документе, следует понимать, как измененные во всех случаях термином «около», с учетом обычных отклонений в данной области техники. Примеры не предназначены для ограничения объема изобретения. В дальнейшем или там, где указано иное, «%» будет означать «массовый %», «соотношение» будет означать «массовое соотношение», а «части» будут означать «массовые части».

[0043] Термин «по существу» в контексте данного документа означает содержание более 50 % по массе, где это применимо, если не указано иное.

[0044] Термин «около» должен быть истолкован квалифицированным адресатом с учетом обычных отклонений в соответствующей области техники.

[0045] В данном описании все процентные содержания даны в виде массовых процентов (мас. %), если не указано иное (например, об. %).

[0046] Указание числового диапазона с использованием конечных точек включает все числа, входящие в этот диапазон (например, от 1 до 5 включает 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 и т. д.).

[0047] Термины «предпочтительный» и «предпочтительно» относятся к вариантам осуществления изобретения, которые могут обеспечить определенные преимущества при определенных обстоятельствах. Однако другие варианты осуществления изобретения также могут быть предпочтительными при таких же или других обстоятельствах. Кроме того, изложение одного или более предпочтительных вариантов осуществления изобретения не подразумевает, что другие варианты осуществления бесполезны, и не предназначено для исключения других вариантов осуществления из объема изобретения.

[0048] Следует также отметить, что использование в описании и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включает ссылки на множественное число, если контекст явно не требует иного.

[0049] В данном описании ссылка на «один вариант осуществления изобретения» или «вариант осуществления изобретения» означает, что конкретный признак, структура или характеристика, описанные в отношении указанного варианта осуществления изобретения, включены по меньшей мере в один вариант осуществления данного изобретения. Таким образом, появление выражений «в одном варианте осуществления изобретения» или «в варианте осуществления изобретения» в различных местах данного описания не обязательно относится к одному и тому же варианту осуществления изобретения. Кроме того, конкретные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим способом в одну или более комбинаций.

[0050] В соответствии с законом изобретение описано терминологией, более или менее специфичной для структурных или методических особенностей. Следует понимать, что изобретение не ограничивается показанными или описанными конкретными признаками, поскольку описанные в данном документе средства включают предпочтительные формы внедрения изобретения в жизнь. Таким образом, изобретение заявлено в любой из его форм или модификаций в пределах объема прилагаемой формулы изобретения (если таковая имеется), интерпретированной соответствующим образом специалистами в данной области техники.

[0051] Любые из описанных в данном документе признаков могут быть объединены в любой комбинации с любым одним или более другими описанными в данном документе признаками в пределах объема изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0052] Предпочтительные признаки, варианты осуществления изобретения и варианты изобретения можно понять из приведенного ниже раздела «Подробное описание», в котором предлагается достаточная информация для специалистов в данной области техники для реализации изобретения. Раздел «Подробное описание» не следует рассматривать как каким-либо образом ограничивающий объем предшествующего раздела «Сущность изобретения». В разделе «Подробное описание» будет делаться ссылка на ряд графических материалов следующим образом:

[0053] На Фиг. 1 проиллюстрирована технологическая схема процесса в соответствии с одним вариантом осуществления данного изобретения;

[0054] На Фиг. 2 проиллюстрирована псевдотернарная фазовая диаграмма $\text{SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-ZnO}$ с фиксированным содержанием CaO 6 мас. % и фиксированным $p\text{O}_2$, составляющим 10^{-8} атм. Желтая область обозначает полностью жидкий шлак при температуре 1250 °C. Эта диаграмма воспроизведена с бумаги авторами: Liu, H., Cui, H., Chen, M., and Zhao, B. «Phase Equilibria in the ZnO-»FeO»-SiO₂-CaO System at $p\text{O}_2$ 10^{-8} atm», *Calphad*, v.61 (2018) стр. 211–218;

[0055] На Фиг. 3 проиллюстрирована диаграмма температур ликвидус шлака, рассчитанная для различных массовых соотношений CaO/SiO_2 , с использованием базы данных FTOxide компании FACTSAGE;

[0056] На Фиг. 4 проиллюстрирована диаграмма коэффициента активности ZnO (γ_{ZnO}) и активности ZnO (a_{ZnO}), рассчитанных для различных массовых соотношений CaO/SiO_2 , с использованием базы данных FTOxide компании FACTSAGE;

[0057] На Фиг. 5 проиллюстрирована диаграмма, демонстрирующая влияние температуры шлака на парциальное давление Zn , рассчитанное для различных кислородных потенциалов, с использованием базы данных FTOxide компании FACTSAGE.

ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО ВАРИАНТА ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0058] Технологическая схема, приведенная на Фиг. 1, представляет собой технологическую схему одного варианта осуществления данного изобретения.

Технологическая схема по Фиг. 1 представляет собой способ пирометаллургической переработки остатка от выщелачивания цинка, смешанного с сульфидными медными материалами, позволяющий обеспечить хорошее извлечение цинка и драгоценных металлов из остатка от выщелачивания цинка. На технологической схеме, приведенной на Фиг. 1, остатки от выщелачивания цинка, сульфидные медные материалы, флюсы и топливо, совместно обозначенные номером позиции 10, подаются на установку подготовки сырья 12.

[0059] Смешанное сырье 14 затем подается в печь TSL, в данном случае печь 18 ISASMELT™ с погружной фурмой. В TSL через фурму 16 подается воздух, обогащенный кислородом и, необязательно, топливо 16. В печи 18 ISASMELT™ плавятся поступающие загружаемые материалы в турбулентной ванне с получением расплавленного шлака и расплавленного медного штейна. Большая часть цинка в сырьевых материалах переходит в шлак, а большая часть меди, серебра и золота в сырьевых материалах переходит в штейн.

[0060] В предпочтительном варианте осуществления изобретения соотношение обогащенного кислородом воздуха к топливу контролируют таким образом, чтобы кислородный потенциал или парциальное давление кислорода в печи поддерживалось в диапазоне от $10^{-9,5}$ до $10^{-7,5}$ атм, или от 10^{-9} до 10^{-8} атм. Образующийся медный штейн легко переваривает большую часть поступающих драгоценных металлов, но, как упоминалось выше, большая часть цинка в сырье будет преимущественно переходить в шлаковую фазу.

[0061] Соотношение сырьевых материалов и флюсов, добавляемых в печь 18 ISASMELT™, контролируют для получения жидкого шлака, который содержит большое количество извлекаемого цинка. Шлак будет содержать достаточно от 5 до 25 % цинка, а более предпочтительно, он будет содержать от 10 до 20 % цинка на выходе из печи 18 ISASMELT™. При выборе состава шлака и температуры плавки разработали условия обработки, характерные для предпочтительных вариантов осуществления данного изобретения.

[0062] Экспериментально определенные температуры ликвидус шлака при соответствующих условиях обычно считаются лучшим видом фундаментального научного исследования, имеющим отношение к проектированию плавильни. Например, на Фиг. 2 показано (желтым цветом) жесткое ограничение допустимого состава шлака, соответствующего полностью жидкому шлаку, содержащему ZnO, SiO₂, FeO_x и CaO, находящемуся в равновесии с атмосферой, имеющей парциальное давление кислорода 10^{-8} атм. Если опираться только на фундаментальную науку, то выбор рабочих параметров производился бы по такой схеме.

[0063] Однако признаком данного изобретения является то, что знаний фундаментальной науки, опубликованной до сих пор, как правило, недостаточно для корректного определения некоторых нюансов, касающихся достижимых параметров плавки. В частности, два реальных явления, по-видимому, позволяют практическим операциям плавки заметно отклоняться от лабораторных измерений и компьютерных прогнозов.

[0064] Во-первых, сера в печи, присутствующая как в медном штейне, так и в отходящих газах с высоким содержанием SO_2 , частично лишает обоснования опубликованные фазовые диаграммы, которые были рассчитаны или получены экспериментально для систем, не содержащих серы. При наличии в печи серы можно получить шлаки с высокой текучестью при температурах до 70°C ниже экспериментально определенного ликвидуса.

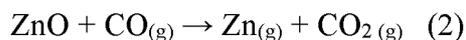
[0065] Во-вторых, печь ISASMELT™ способна надежно работать при производстве шлаков при температурах немного ниже ликвидуса. Такие шлаки лучше всего рассматривать как высокотемпературные суспензии с небольшой долей взвешенных твердых частиц в большой доле жидкости. Таким образом, в печи ISASMELT™ (поз. 18 на Фиг. 1) можно в удовлетворительной степени плавить смесь остатков цинка и сульфидных медных материалов при температуре ниже 1200°C , производя при этом шлак с содержанием цинка в диапазоне 10–20 мас. % при условии, что соотношение CaO/SiO_2 в шлаке поддерживается в интервале от 0,1 до 0,3, а соотношение $\text{SiO}_2/(\text{Fe}+\text{Zn})$ — в интервале 0,6–0,8.

[0066] Отходящие газы 20 из печи 18 ISASMELT™ богаты диоксидом серы (SO_2), и желательно имеют как можно более низкое содержание паров цинка. Образование паров цинка внутри печи ISASMELT нежелательно, поскольку оно уменьшает долю цинка, переходящего в шлак в виде ZnO , и, следовательно, снижает извлечение цинка через последующую шлаковозгонную печь (позиция 34 на Фиг. 1).

[0067] Специалистам в данной области техники хорошо известно, что, в основном, в печах цинк из шлака возгоняется гораздо быстрее, когда концентрация CaO в шлаке увеличивается и когда повышается температура шлака. По сравнению с обычной шлаковозгонной печью, где соотношение CaO/SiO_2 в шлаке, как правило, составляет около 0,7, существует две причины, по которым желательна меньшая концентрация CaO в шлаке печи ISASMELT™ согласно вариантам осуществления данного изобретения. Во-первых, небольшое увеличение соотношения CaO/SiO_2 увеличивает температуру ликвидус шлака (как показано на Фиг. 3) и в ответ требует повышения температуры плавки в печи

ISASMELT™. Во-вторых, коэффициент активности ZnO в шлаке (γ_{ZnO}) повышается, когда соотношение CaO/SiO₂ в шлаке увеличивается (как показано на Фиг. 4).

[0068] Повышенное содержание γ_{ZnO} приводит к тому, что активность ZnO увеличивается при любой фиксированной концентрации ZnO в шлаке, и, следовательно, большее количество цинка будет бесполезно переходить в пары цинка в процессе плавки в печи ISASMELT™ в соответствии с такими реакциями, как приведенное ниже уравнение (2):



[0069] Как можно видеть на Фиг. 5, после тщательного контроля соотношения CaO/SiO₂ и других параметров состава шлака количество цинка, который переходит в газовую фазу, в значительной степени зависит от температуры в печи, которая в вариантах осуществления данного изобретения также контролируется ниже 1220 °C и предпочтительно ниже 1200 °C. Отходящие газы 20 направляются на кислотную установку 22 традиционной конструкции и традиционного действия, где отходящие газы 20 обрабатываются с образованием серной кислоты 26 и отходящего газа 24 кислотной установки, из которого в значительной степени удален диоксид серы. Отходящий газ 24 кислотной установки может быть выпущен в атмосферу через дымоотвод или дымовую трубу способами, хорошо известными специалистам в данной области техники.

[0070] Из-за турбулентного характера плавильной ванны в печи 18 ISASMELT™, шлак и штейн смешиваются друг с другом. Смесь шлака и штейна 28 удаляют из печи ISASMELT™ 18 и направляют в отстойный горн 30. Отстойный горн 30 работает при относительно постоянном режиме и при температуре, поддерживающей шлак и штейн в расплавленном состоянии. Шлак будет отделяться от штейна, при этом шлак, как правило, собирается поверх штейна в отстойном горне 30.

[0071] Богатый цинком шлак 32 удаляют из отстойного горна 30 и направляют в шлаковозгонную печь 34. Шлаковозгонная печь 34 имеет традиционную конструкцию и традиционное действие и не требует дополнительного описания. В шлаковозгонной печи 34 цинк испаряется и удаляется в виде паров 36 цинка. Пары 36 цинка представляют собой газообразный поток, содержащий испаренный цинк. Цинк может быть извлечен из паров 36 цинка в соответствии с известными процессами извлечения. Из шлаковозгонной печи 34 также удаляют медную шпейзу 38 и инертный шлак 40.

[0072] Медная шпейза 38 и инертный шлак 40 могут быть удалены в расплавленном

состоянии и оставлены для затвердевания после удаления из печи. Медная шейза может быть отправлена на дальнейшую обработку для извлечения из нее меди. Инертный шлак 40 при затвердевании образует стекловидный материал. Инертный шлак 40 будет содержать соединения Fe, Ca, Al и Si, а любые остаточные количества свинца и мышьяка будут химически инертны или связаны в инертном шлаке, что делает инертный шлак пригодным для утилизации.

[0073] Медный штейн 42, который образуется в печи 18 ISASMELT™, направляют в обычную медеплавильню 44. Печь 18 ISASMELT™ работает таким образом, что в печи ISASMELT™ 18 достигается частичное сгорание таким образом, что многие газообразные компоненты по-прежнему окисляются, но остается некоторое количество несгоревших FeS, ZnS, Cu₂S и PbS с образованием расплавленного штейна в нижней части печи. Состав штейна зависит от того, сколько несгоревших сульфидов может остаться. Полученный штейн желателно будет содержать от 40 до 75 % меди, что соответствует приблизительно парциальному давлению кислорода внутри печи ISASMELT™ в интервале между 10⁻⁹ атм и 10⁻⁸ атм.

[0074] Как показано на Фиг. 5, кислородный потенциал печи ISASMELT™ действительно влияет на парциальное давление Zn_(g) в печи. При повышении сортности штейна с 40 до 75 % Cu кислородный потенциал возрастает с 10⁻⁹ атм до 10⁻⁸ атм, и доля цинка, переходящего в пары в соответствии с реакцией (2), уменьшается. Другие драгоценные металлы в сырье, например, золото и серебро, также переходят в штейновую фазу. Штейн 42 пригоден для добавления в обычную медеплавильню 44 для последующей переработки. Одним продуктом медеплавильни 44 является извлеченная медь 46 с растворенными серебром и золотом.

[0075] Типичные остатки выщелачивания цинка, которые могут составлять часть сырья для печи 18 ISASMELT™, имеют следующий состав (таблица 1):

Таблица 1:

Диапазон составов типичных остатков выщелачивания цинка, подаваемых в печь ISASMELT™

| Молекулы | Zn | Cu | Fe | S | CaO | SiO ₂ | Ag | Au |
|----------|-------|-----|-------|-----|-----|------------------|-------|--------|
| мас. % | 10-25 | 0-5 | 10-25 | 3-9 | 0-3 | 2-10 | 0-0,1 | 0-0,01 |

[0076] Типичные сульфидные медные материалы, которые составляют часть сырья для печи 18 ISASMELT™, имеют следующий диапазон составов (таблица 2):

Таблица 2:

Диапазон составов типичных сульфидных медных материалов, подаваемых в печь ISASMELT™

| Молекулы | Zn | Cu | Fe | S | CaO | SiO₂ | Ag | Au |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|----------|------------|------------------------|-----------|-----------|
| мас. % | 0–5 | 5–30 | 10–35 | 25–35 | 0–3 | 2–20 | 0–0,1 | 0–0,01 |

[0077] Из-за того, что в остатке выщелачивания цинка присутствуют минералы, которые обычно представляют собой оксиды, сульфаты и их гидратированные аналоги, его плавка, как правило, является эндотермической, требующей больших затрат энергии. Из-за минералов, присутствующих в сульфидном медном материале, его плавка, как правило, является экзотермической, с выделением большого количества тепла. Иногда для поддержания стабильной температуры в промышленной печи для меди ISASMELT™ требуется охлаждающая жидкость. С этой точки зрения выгодно объединение двух материалов в едином процессе плавки.

ПРИМЕР

[0078] Промышленные испытания проводили на действующем оборудовании ISASMEL™ в режиме непрерывной работы печи в течение двух календарных дней. Печь ISASMELT™, использованная в испытании, имела цилиндрический сосуд с плоской крышей. Сырьевой материал смешивали из комбинации остатков цинка, сульфидных медных концентратов и других потоков рециркуляции плавильни.

[0079] Смешанное влажное сырье вместе с кремнеземно-кварцевым флюсом и твердым топливом непрерывно транспортировалось и выгружалось в печь посредством ряда конвейеров. Через центральную фурму впрыскивали в плавильную ванну воздух, кислород и балансировочное топливо. Фурму достаточно погрузили в плавильную ванну, таким образом, впрыскиваемый воздух, кислород и балансировочное топливо создавали высокий уровень перемешивания жидкости, обеспечивая быструю реакцию между сырьем и насыщенной кислородом шлаковой ванной.

[0080] Средний состав смешанного сырья приведен в таблице 3, а средние ключевые параметры печи по результатам испытания приведены в таблице 4.

Таблица 3:

Средний состав концентрата по результатам испытаний на установке

| Элемент | Cu | Pb | Zn | Fe | S | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|--------|--------|--------------------------------|
| Единица измерения | мас. % | мас. % | мас. % | мас. % |
| Содержание основного вещества | 10,84 | 5,30 | 10,01 | 20,80 | 21,16 | 6,20 | 1,33 | 0,58 | 4,59 |

Таблица 4:

Параметры печи ISASMELT™

| Параметр | Среднее значение |
|--|------------------|
| Норма подачи смешанного концентрата (смт/ч) | 39,0 |
| Норма подачи твердого топлива (смт/ч) | 2,96 |
| Норма подачи кремнезема/кварца (смт/ч) | 4,21 |
| Технологический воздух из фурмы (Нм ³ /ч) | 6400 |
| Технологический кислород из фурмы (Нм ³ /ч) | 7120 |

Результаты испытания

[0081] Промышленные испытания подтвердили, что сырьевые материалы успешно помещаются в ванну и образуют отдельные фазы штейна и шлака. Извлечение расплавленных продуктов осуществляли посредством открытия единственного выпускного отверстия в основании печи, а осаждение материалов выполняли на участке 3-х последовательных электропечей.

[0082] В процессе испытания отходящие газы проходили через котел-утилизатор и электрофильтр для удаления пыли, а затем направлялись на участок кислотной установки для сероочистки. Работа системы обработки отходящих газов позволила успешно достичь целевых показателей на каждой границе раздела системы, в частности, температуру на выходе котла-утилизатора удалось поддерживать на уровне 340–360 °С, а концентрацию SO₂ в отходящих газах для кислотной установки удалось поддерживать на уровне 11–13 об. %.

[0083] В процессе промышленных испытаний пробы расплавленных фаз отбирали чугунными ложками, при этом для других твердых потоков использовали традиционные методы отбора проб. Образцы измельчали и анализировали методом рентгеновской флуоресценции (РФА).

[0084] Производительность и составы ключевых фаз приведены в таблице 5 и таблице 6, соответственно.

[0085] Анализы и массовые потоки подтвердили, что большая часть цинка (более 80 %)

в сырьевых материалах попадает в шлаковую фазу в печи. Данные подтвердили, что 95 % меди и, следовательно, посредством ассоциации серебро и золото в сырьевых материалах, переходят в штейновую фазу. В процессе промышленного испытания получили жидкие шлаки, при этом фактическое соотношение CaO/SiO_2 в шлаке поддерживали на уровне 0,22 (целевое значение в интервале от 0,1 до 0,3), а фактическое соотношение $\text{SiO}_2/(\text{Fe}+\text{Zn})$ в шлаке поддерживали на уровне 0,63 (целевое значение в интервале от 0,6 до 0,8).

Таблица 5:

Параметры печи ISASMELT™

| Параметр | Величина |
|---|----------|
| Осевший шлак (т шлака / т концентрата) | 0,604 |
| Осевший штейн (т штейна / т концентрата) | 0,191 |
| Комбинированная пыль (т пыли/т концентрата) | 0,060 |

Таблица 6:

Параметры печи ISASMELT™

| Параметр | Cu | Zn | Fe | S | SiO ₂ | CaO |
|----------------------|--------|------|------|------|------------------|-----|
| Единицы измерения | мас. % | | | | | |
| Осевший шлак | 0,8 | 14,0 | 30,8 | 0,4 | 28,4 | 6,3 |
| Осевший штейн | 54,0 | 3,3 | 7,6 | 16,2 | 0,6 | - |
| Комбинированная пыль | 1,1 | 18,7 | - | - | - | - |

[0086] Температуру ванны в печи ISASMELT™ в процессе испытания непрерывно измеряли и она составила в среднем 1175 °С (заданная температура менее 1200 °С) с использованием термопары, помещенной через огнеупорную футеровку печи. Подтверждение температуры ванны получали с использованием измерения одноразовым погружным наконечником в процессе выпуска расплава.

[0087] Расплавленный штейн обрабатывали с использованием более обширной технологической схемы медеплавильни и в печи на участке, успешно преобразовывали в черновую медь и подвергали огневой очистке до анодной меди перед электролитическим рафинированием. Шламы драгоценных металлов извлекали после завершения рафинирования меди и подвергали стандартному процессу производства отдельных потоков драгоценных металлов. Расплавленный шлак обрабатывали на участке для извлечения цинка. Это подтвердило технологическую схему, показанную на Фиг. 1.

[0088] Процесс, показанный на Фиг. 1, позволяет достичь следующих желаемых

результатов:

[0089] а) получения высокой степени извлечения одного или более ценных элементов, выбранных из Cu, Ag, Au и Zn.

[0090] б) создания богатого SO₂ газа, подходящего для подачи на обычную металлургическую установку по производству кислоты.

[0091] в) создания стекловидного твердого шлакового материала для продажи или утилизации элементов Fe, Ca, Al и Si, в котором любые остаточные количества Pb и As будут химически инертны.

Промышленная применимость

[0092] Описанное выше изобретение относится к способу обработки остатка от выщелачивания цинка. Остаток от выщелачивания цинка, образующийся в результате традиционных процессов гидрометаллургии цинка, является не только опасным отходом, но и потенциально ценным твердым веществом. Таким образом, описанное изобретение демонстрирует промышленную применимость с точки зрения экономической ценности извлеченного цинка и экологической эффективности посредством очищения опасных во всех иных отношениях отходов.

[0093] Кроме того, способом по изобретению получают средства для извлечения драгоценных металлов, например, серебра и золота, из остатков от выщелачивания цинка. Такие драгоценные металлы часто оставались неизвлеченными из-за выходов процесса и практических трудностей их извлечения из остатка от выщелачивания цинка. В данном изобретении такие драгоценные металлы попадают в медьсодержащий штейн, из которого они могут быть извлечены или проданы в виде штейна как такового либо посредством его преобразования в медный катодный и анодный шламы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки остатка от выщелачивания цинка, включающий стадии:
добавления остатка от выщелачивания цинка и сульфидного материала, содержащего медь и флюс, в печь, имеющую плавильную ванну;
приведения печи в действие с получением штейна, содержащего медь, и шлака, содержащего цинк;
отделения штейна от шлака; и
извлечения цинка из шлака.
2. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию извлечения меди из штейна.
3. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию обработки шлака во фьюминг-печи или шлаковозгонной печи для извлечения из него цинка.
4. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию обработки штейна в медеплавильне для извлечения из него меди.
5. Способ по п. 4, дополнительно включающий стадию извлечения одного или более драгоценных металлов из конечного продукта плавильни.
6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что один или более драгоценных металлов включают серебро и золото.
7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь включает в себя печь с погружной продувочной фурмой (TSL) с продувкой сверху.
8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь работает при парциальном давлении кислорода в интервале между около $10^{-9,5}$ и $10^{-7,5}$ атм.
9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь работает при парциальном давлении кислорода около $10^{-8,5}$ атм.

10. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию добавления в печь воздуха, кислорода и/или обогащенного кислородом воздуха.

11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отходящие из печи газы содержат диоксид серы и направляются на кислотную установку для производства из них серной кислоты.

12. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию добавления в печь одного или более флюсов.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что один или более флюсов включают кремнезем, известняк или другой источник CaO.

14. Способ по п. 12, отличающийся тем, что флюсы и сырье, добавляемые в печь, выбирают или контролируют для получения шлака с содержанием цинка в диапазоне около 10–20 мас. %.

15. Способ по п. 1, отличающийся тем, что шлак имеет соотношение CaO/SiO_2 в интервале от около 0,1 до 0,3.

16. Способ по п. 1, отличающийся тем, что шлак имеет соотношение $\text{SiO}_2/(\text{Fe}+\text{Zn})$ в интервале от около 0,6 до 0,8.

17. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь работает при температуре от около 1100 °C до 1250 °C.

18. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию выпуска шлака из печи в расплавленном состоянии, при этом расплавленный шлак направляют во фьюминг-печь цинка/печь для фьюмингования цинка.

19. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию выпуска штейна из печи в расплавленном состоянии, при этом расплавленный штейн направляют в медеплавильню.

20. Способ по п. 1, отличающийся тем, что шлак содержит от около 5 до 25 мас. % цинка при выходе шлака из печи.

21. Способ по п. 1, отличающийся тем, что штейн, образованный в печи, содержит от около 40 до 75 % меди.

22. Способ по п. 1, отличающийся тем, что медьсодержащий штейн по существу переваривает любые поступающие драгоценные металлы, за исключением цинка, который преимущественно переходит в шлаковую фазу.

23. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве побочного продукта образуется инертный шлак или стекловидный твердый материал, содержащий Fe, Ca, Al и Si.

24. Цинк, извлеченный из остатка от выщелачивания цинка способом по любому из пп. 1–23.

25. Медь, извлеченная из сульфидного материала, содержащего медь и флюс, способом по любому из пп. 1–23.

26. Один или более драгоценных металлов, включающих серебро и/или золото, извлеченные из остатка от выщелачивания цинка способом по любому из пп. 5–23.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

измененная на международной стадии

1. Способ обработки остатка от выщелачивания цинка, включающий стадии:
добавления остатка от выщелачивания цинка и сульфидного материала, содержащего медь и плавень, в печь, имеющую плавильную ванну;
приведения печи в действие с получением штейна, содержащего медь, и шлака, содержащего цинк;
отделения штейна от шлака; и
извлечения цинка из шлака,
причем штейн, образованный в печи, содержит от около 40 до 75 % меди.
2. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию извлечения меди из штейна.
3. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию обработки шлака во фьюминг-печи или шлаковозгонной печи для извлечения из него цинка.
4. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию обработки штейна в медеплавильне с целью извлечения из него меди.
5. Способ по п. 4, дополнительно включающий стадию извлечения одного или более драгоценных металлов из конечного продукта плавильни.
6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что один или более драгоценных металлов включают серебро и золото.
7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь включает в себя печь с погружной продувочной фурмой (TSL) с продувкой сверху.
8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь работает при парциальном давлении кислорода в интервале между около $10^{-9,5}$ и $10^{-7,5}$ атм.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь работает при парциальном давлении кислорода около $10^{-8,5}$ атм.

10. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию добавления в печь воздуха, кислорода и/или обогащенного кислородом воздуха.

11. Способ по п. 1, отличающийся тем, что отходящие из печи газы содержат диоксид серы и направляются на кислотную установку для производства из них серной кислоты.

12. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию добавления в печь одного или более флюсов.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что один или более флюсов включают кремнезем, известняк или другой источник CaO.

14. Способ по п. 12, отличающийся тем, что флюсы и сырье, добавляемые в печь, выбирают или контролируют для получения шлака с содержанием цинка в диапазоне около 10–20 мас. %.

15. Способ по п. 1, отличающийся тем, что шлак имеет соотношение CaO/SiO₂ в интервале от около 0,1 до 0,3.

16. Способ по п. 1, отличающийся тем, что шлак имеет соотношение SiO₂/(Fe+Zn) в интервале от около 0,6 до 0,8.

17. Способ по п. 1, отличающийся тем, что печь работает при температуре от около 1100 °C до 1250 °C.

18. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию выпуска шлака из печи в расплавленном состоянии, при этом расплавленный шлак направляют во фьюминг-печь цинка/печь для фьюмингования цинка.

19. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадию выпуска штейна из печи в расплавленном состоянии, при этом расплавленный штейн направляют в медеплавильню.

20. Способ по п. 1, отличающийся тем, что шлак содержит от около 5 до 25 мас. % цинка при выходе шлака из печи.

21. Способ по п. 1, отличающийся тем, что медьсодержащий штейн по существу переваривает любые поступающие драгоценные металлы, за исключением цинка, который преимущественно переходит в шлаковую фазу.

22. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве побочного продукта образуется инертный шлак или стекловидный твердый материал, содержащий Fe, Ca, Al и Si.

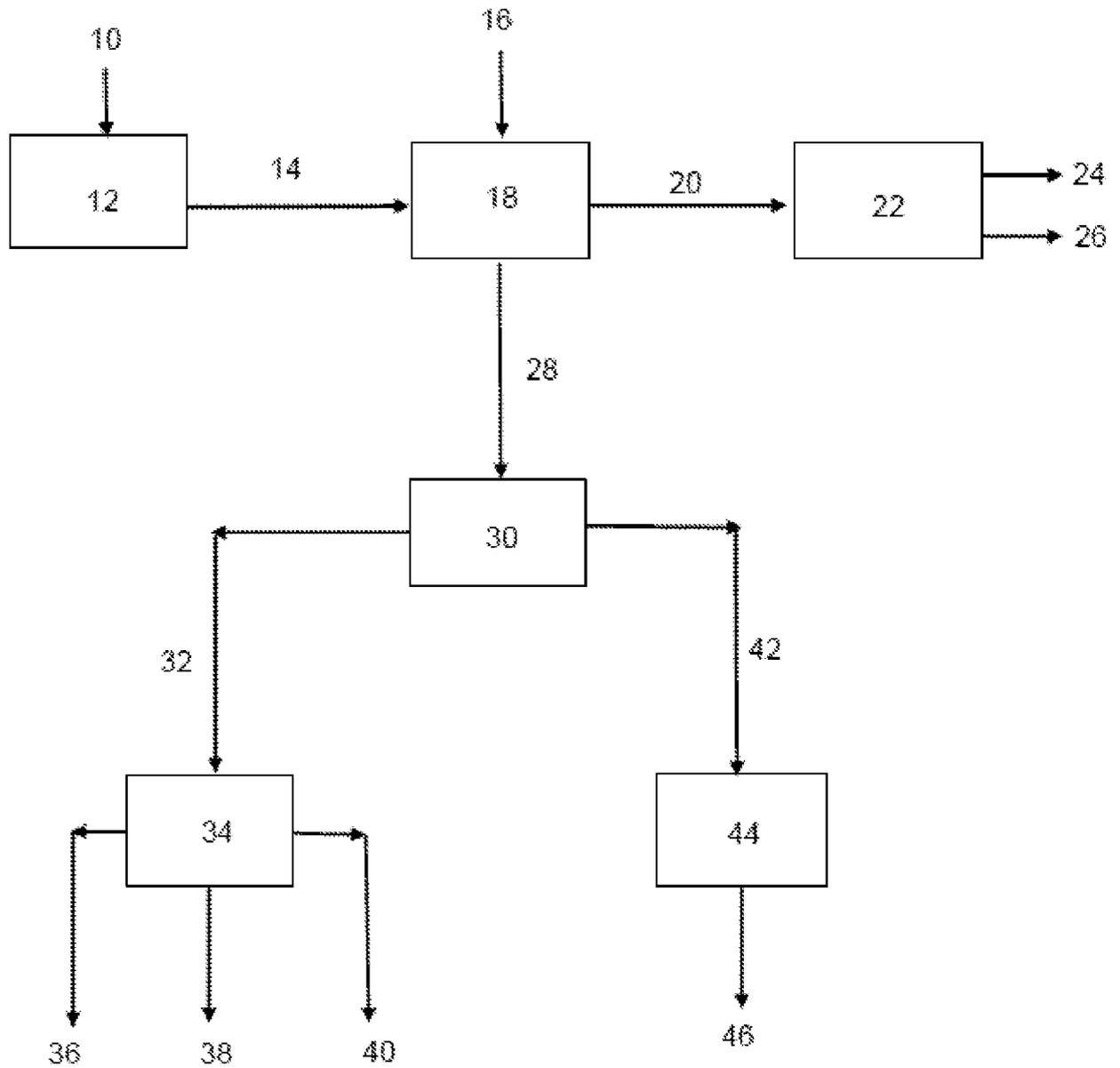
23. Цинк, извлеченный из остатка от выщелачивания цинка способом по любому из пп. 1–22.

24. Медь, извлеченная из сульфидного материала, содержащего медь и флюс, способом по любому из пп. 1–22.

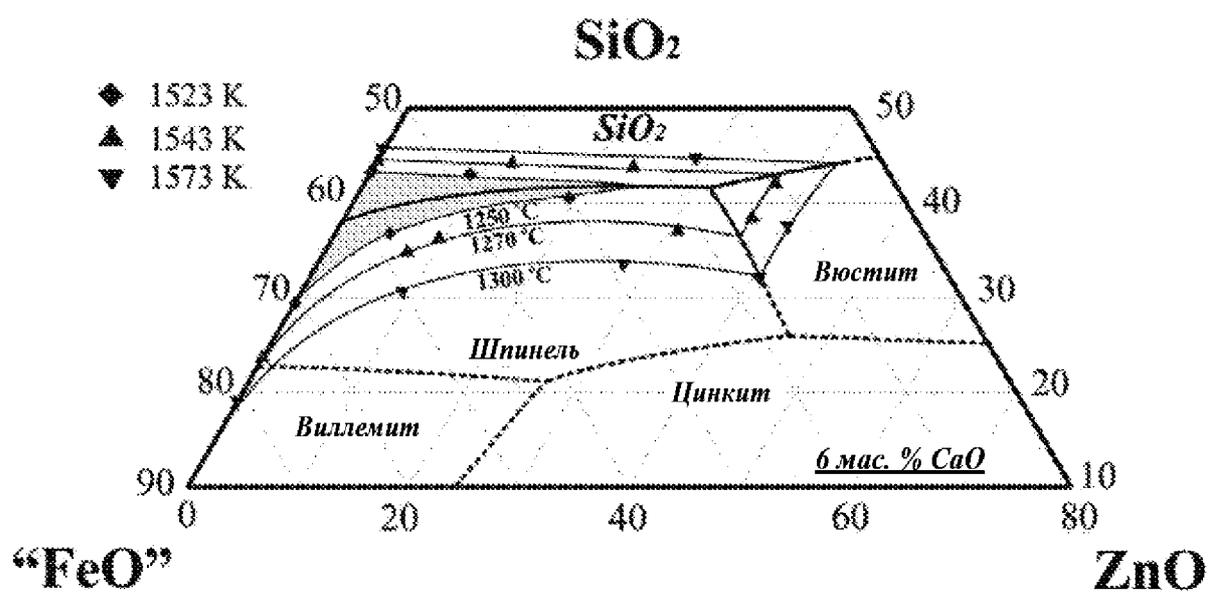
25. Один или более драгоценных металлов, включающих серебро и/или золото, извлеченные из остатка от выщелачивания цинка способом по любому из пп. 5–22.

ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТКА ОТ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА

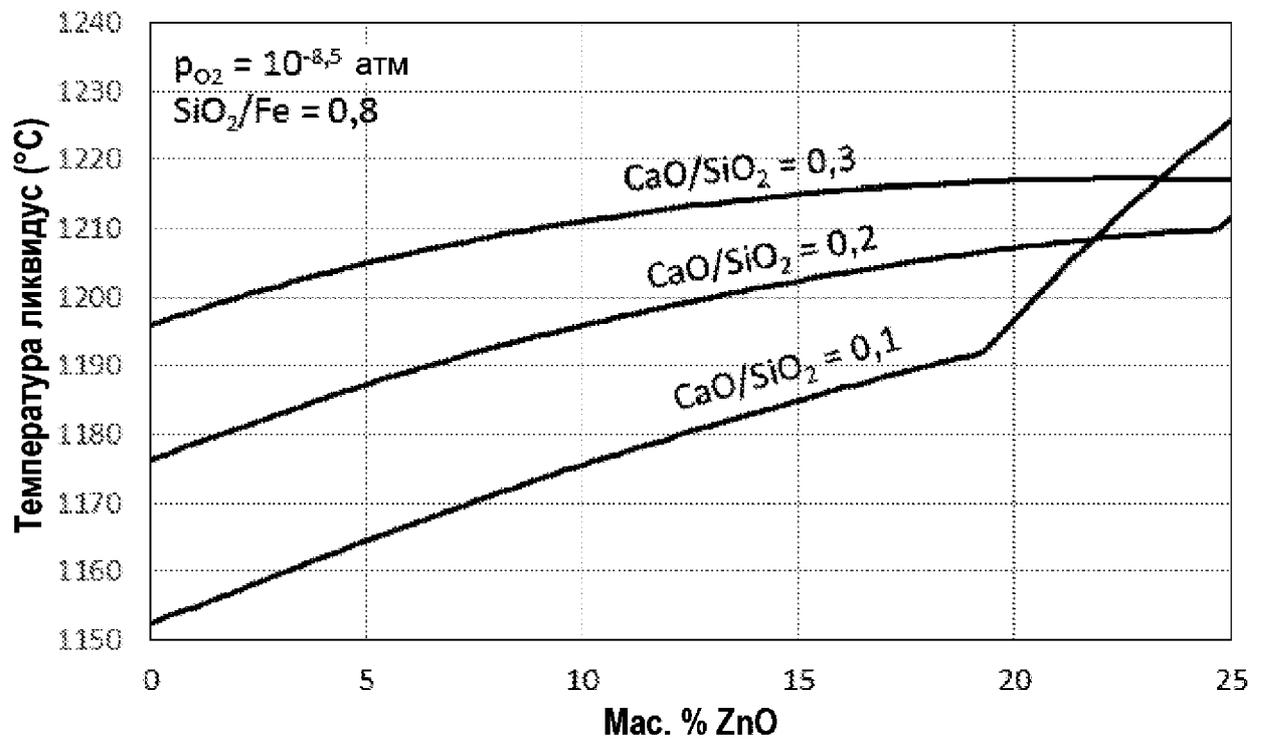
1/5



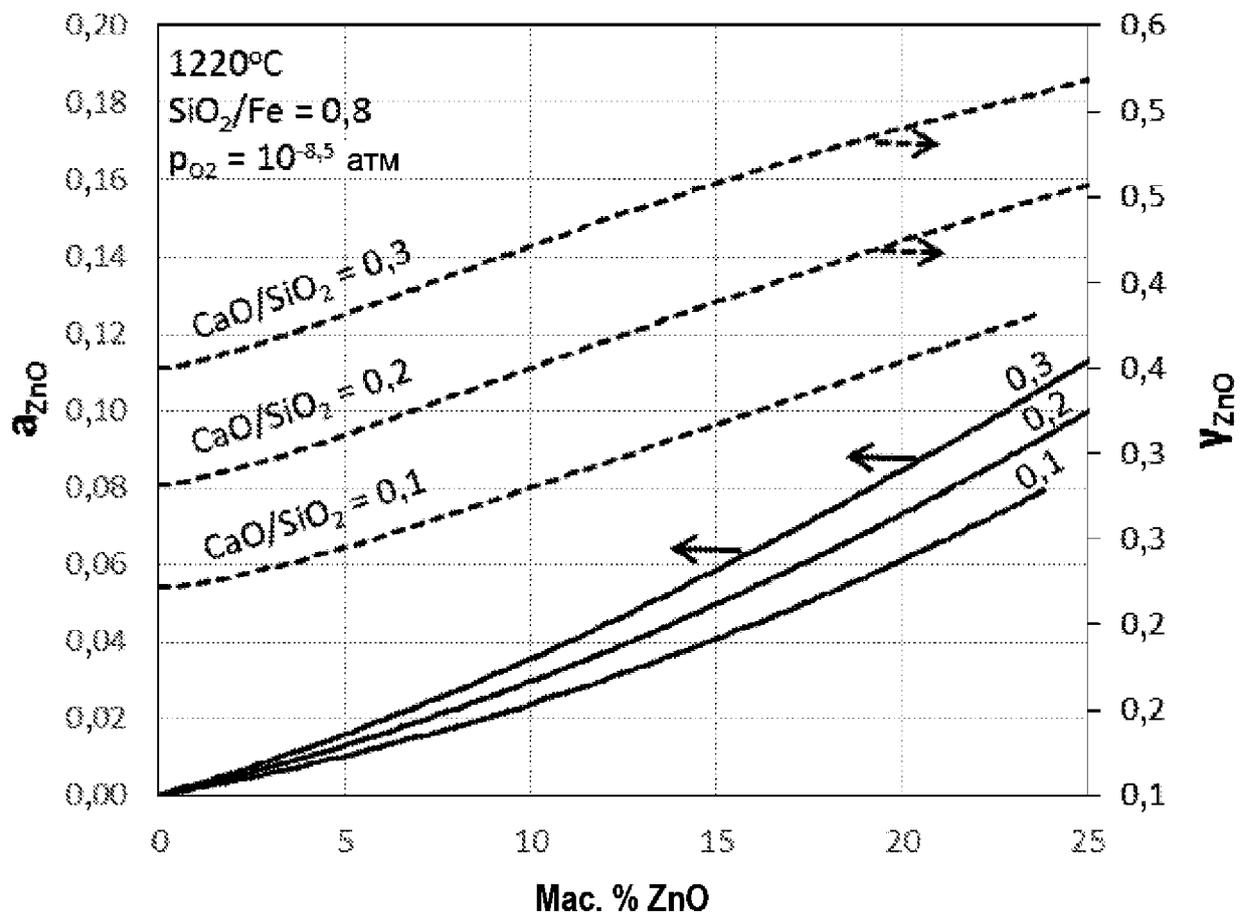
Фиг. 1



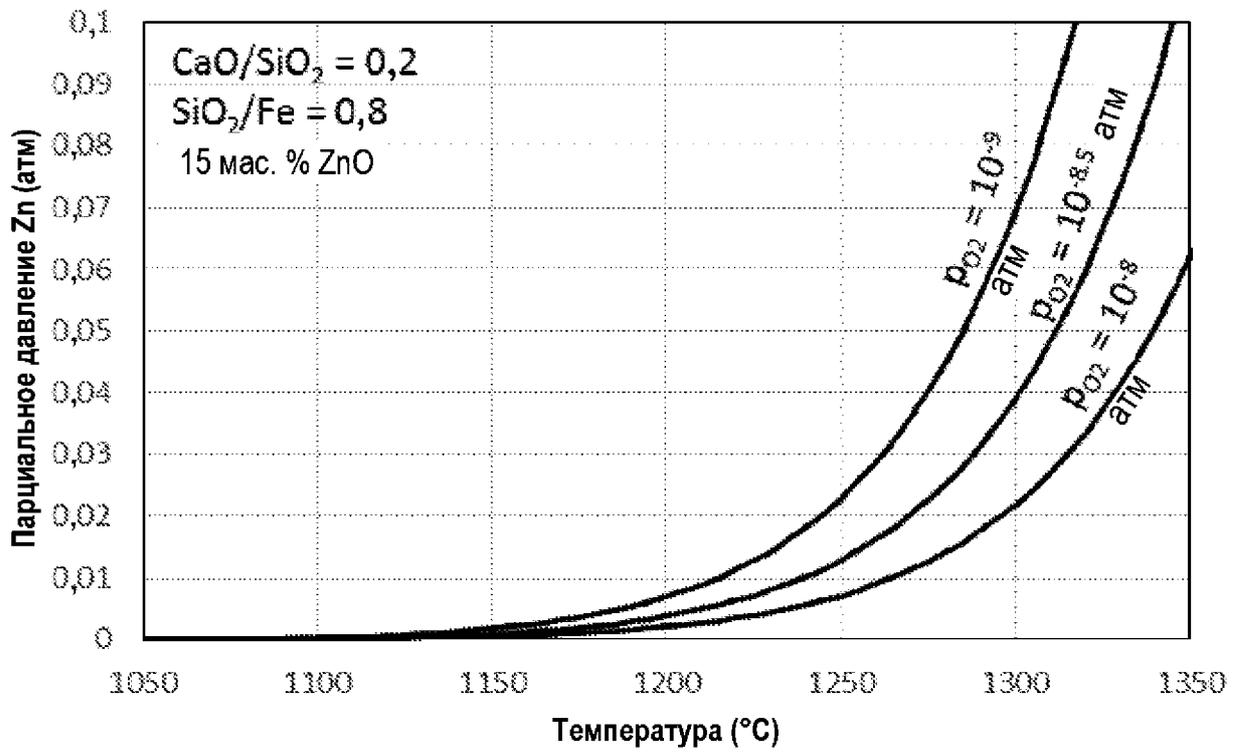
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5