

УДК 669.43

Гидрометаллургические схемы переработки свинцовых концентратов

С. Г. СТРУННИКОВ, Ю. А. КОЗЬМИН

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Набережная Красных Орлов, 69, Усть-Каменогорск 492024 (Казахстан)

(Поступила 14.07.04)

Аннотация

Рассмотрены наиболее разработанные гидрометаллургические технологические схемы получения свинца и его соединений, основанные на использовании серной и соляной кислот. Показаны их основные недостатки, препятствующие их внедрению в практику, что связано, в первую очередь, с низкой растворимостью сульфата и хлорида свинца. Обоснована перспективность применения гидрометаллургических схем с использованием азотной кислоты для переработки свинецсодержащего сырья с получением свинца и его соединений. Извлечение металла достигает 96–99 % при практически полной регенерации реагента. Проведенные испытания демонстрируют большую экологичность по сравнению с пирометаллургическими процессами.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время практически весь свинец из свинецсодержащего минерального сырья получают пирометаллургическими способами. Основной из них – восстановительная шахтная плавка предварительно агломерированного свинцового концентрата и последующее рафинирование черного металла [1]. К одной из разновидностей этого способа относится получение свинца из свинцово-цинкового концентрата по методу «Империл Смелтинг». Частично свинец также получают из богатых (с содержанием свинца более 65 %) концентратов реакционной плавкой в различных ее вариантах. В целом по способу шахтной плавки производится более 89 % всего свинца, около 9 % – по методу «Империл Смелтинг», остальной свинец получают путем реакционной плавки или плавки концентратов во взвешенном состоянии.

С 1985 г. началось освоение нового пирометаллургического процесса – плавки в агрегате КИВЦЭТ-ЦС и ее разновидностей [2],

но в последнее время по ряду причин организационного характера объем работ в этом направлении в СНГ сократился. В то же время этот способ получения свинца признан одним из наиболее перспективных в мировой практике.

Тем не менее перечисленные способы обладают рядом недостатков, свойственных пирометаллургическим процессам в целом, в том числе:

– Необходимость использования исходных материалов с относительно высоким (по действующим нормативным документам не менее 30 %) содержанием основного металла.

– Многостадийность производства свинца и, следовательно, относительно низкая степень прямого извлечения металла в товарный продукт (на самых передовых предприятиях отрасли она составляет 91–93 %). При этом свинец частично переходит в различные промпродукты, переработка которых производится по специальным технологическим схемам. Затраты на доизвлечение свинца из этих продуктов значительно выше, чем на по-

лучение свинца из концентратов, что приводит к удорожанию выпускаемой продукции.

– В ходе переработки ряд сопутствующих металлов концентрируется в промпродуктах, извлечение ценных компонентов из которых требует применения дополнительных технологических схем. Последнее представляет собой самостоятельную сложную техническую задачу и предполагает повышение общего уровня производства.

– Серьезная экологическая опасность производства вследствие образования большого количества газов, в которые уходит значительная часть содержащейся в исходном сырье серы. Низкое содержание серы в газах свинцового производства, а также наличие в них необратимо действующих каталитических ядов (например, мышьяксодержащих соединений) затрудняют утилизацию серы в серную кислоту и другие продукты. Кроме того, вследствие низкой дисперсности исходного сырья происходит его значительный пылеунос (до 10 % от массы загружаемого сырья), что вызывает необходимость сооружения сложных и дорогостоящих систем газопылеочистки.

В связи с изложенным особый интерес представляют разработки, направленные на создание гидрометаллургических технологических схем получения свинца и его соединений, как более безопасных в экологическом отношении. Подавляющее большинство работ связано с использованием наиболее широко применяемых в практике гидрометаллургии серной и соляной кислот, поэтому разрабатываемые технологические схемы можно разделить на хлоридные и сульфатные.

ХЛОРИДНЫЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

Хлоридные гидрометаллургические схемы основаны на зависимости растворимости хлорида свинца от температуры, либо на способности окисленных соединений свинца растворяться в концентрированных растворах хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов с образованием комплексных соединений. Для перевода свинца из сульфида в хлорид предлагались разнообразные реагенты: газообразный хлор [3–8], соляная кислота (как без окислителей [9–11], так и в их при-

сутствии [12–15]), разнообразные хлористые соли [16–20]. Учитывая тот факт, что хлорирующие реагенты могут обеспечить достаточную полноту извлечения свинца в раствор только при высокой концентрации или повышенных температурах, внимание исследователей привлекли мягкие окислители – растворы хлоридов металлов с переменной валентностью: в первую очередь, такого распространённого металла, как железо. Разработкой технологических схем с использованием этого реагента занимались исследователи США, Японии, Норвегии, Франции и др. [21–24]. В СНГ большой объем исследований в этом направлении проведен в Иркутском политехническом институте [25], Институте металлургии и обогащения АН КазССР [26], МИСиС [27]. В результате предложен ряд технологических схем, различающихся, главным образом, способами вывода из растворов металлов. Наиболее разработанным из них и близким к своему осуществлению считается способ Горного бюро США [22], технологическая схема которого включает выщелачивание свинца горячим раствором хлорида железа (III) и NaCl, вводимого для повышения растворимости образующегося хлорида свинца (рис. 1). При последующем охлаждении выщелоченный свинец выпадает в осадок в виде чистого хлорида, электролизом раствора которого в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия получают товарный металл. Выделяющийся при электролизе хлор используют для регенерирования реагента. Способ испытан на опытной установке производительностью 230 кг свинца в сутки. По сравнению с существующей технологией этот процесс более экологичен и, кроме того, упрощает процедуру рафинирования свинца. В качестве существенных недостатков следует отметить большой расход электроэнергии и необходимость вывода из циркуляции большого количества растворов (для предотвращения накапливания в них сопутствующих примесей при использовании обратного электролита для выщелачивания свинца из новых порций исходного сырья).

Во Франции аналогичная технологическая схема испытана в полупромышленном масштабе для переработки свинцовых сульфидных концентратов с электроосаждением порошко-

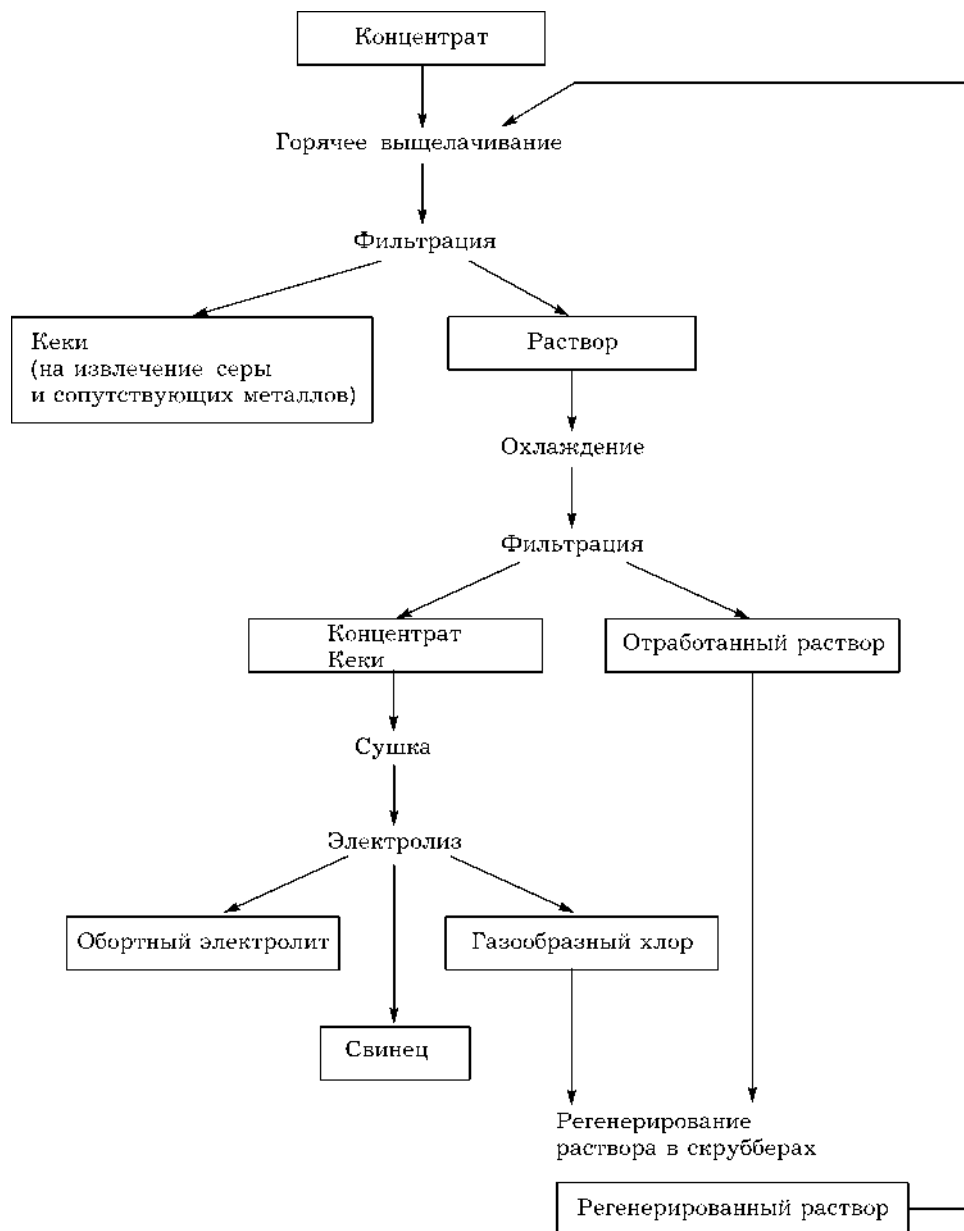


Рис. 1. Технологическая схема переработки свинцовых концентратов по способу, предложенному Горным бюро США [21].

образного свинца из очищенных после выщелачивания растворов [23]. Одновременно с электролитическим выделением свинца происходит регенерирование хлорида железа. Фирма Elkem (Норвегия) совместно с Falconbridge (Канада) разработали непрерывный процесс переработки комплексных сульфидных концентратов с использованием хлорида железа (III), включающий выщелачивание при температуре 105–115 °С с извлечением в раствор до 99 % меди, цинка, свинца и до 95 % серебра [24]. Далее растворы

направляют на кристаллизацию чистого хлорида свинца, содержащего около 0.1 % железа, меди и цинка, и осуществляют электролиз расплава хлорида для получения свинца. После кристаллизации хлорида свинца из растворов проводят электроосаждение меди при 70 °С и плотности тока 1–1.5 кА/м² и получают медь в виде порошка крупностью 125–500 мкм, осаждающегося на дно электролизной ванны. Из растворов после электролитического выделения меди трибутилфосфатом экстрагируют цинк. В целом процесс осу-

ществляется в замкнутом цикле и удовлетворяет требованиям по защите окружающей среды. Опытная установка, работающая по такой схеме, впервые введена в эксплуатацию в 1980 г. и рассчитана на переработку 1500 кг сырья в сутки. Продукция установки – чушковой свинец, катодный цинк и медный порошок.

Авторы [28] предложили использовать в качестве хлорирующего реагента раствор хлорида меди (II). В 1983 г. появились сведения о применении предлагаемого способа для переработки труднообогатимых руд месторождений Кайели (Турция) и Тейна (Ирландия) [29]. Показано, что при измельчении руды до 2–5 мкм с использованием растворов, содержащих 118 кг/м³ меди в виде хлорида и 205 кг/м³ хлорида натрия, вводимого для повышения растворимости хлорида свинца, в температурном интервале 80–106 °С в течение 2 ч в растворы извлекаются 98 % свинца и цинка и около 80 % меди. Однако в работе не указаны пути регенерирования реагента, поэтому оценить перспективность практического применения этого способа проблематично.

В целом при использовании хлоридных гидророметаллургических схем переработки свинецсодержащего сырья получены удовлетворительные результаты, а возможность достижения высокой степени извлечения свинца открывает перспективы для их применения. Однако практически во всех этих способах на той или иной стадии происходит выделение газообразного хлора – чрезвычайно агрессивного и высокотоксичного вещества, особенно во влажной атмосфере и при повышенной температуре. Это обуславливает небезопасность процессов с точки зрения экологии и приводит к необходимости создания специальной герметичной аппаратуры и более совершенных методов защиты обслуживающего персонала.

СУЛЬФАТНЫЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ

Сульфатные гидророметаллургические схемы с использованием для вскрытия исходного сырья серной кислоты изучены достаточно хорошо, что связано с дешевизной и доступностью последней. Кроме того, более низкая растворимость сульфата свинца по срав-

нению с сульфатами других цветных металлов обеспечивает большую селективность гидророметаллургических схем на основе этого соединения. Однако до 1950 г. во всех исследованиях применяли серную кислоту с получением сульфатов и сероводорода, варьируя только концентрацией реагента и температурой процесса [29]. В результате исследований был сделан вывод о низкой перспективности применения этих способов в промышленности. В первую очередь, такой вывод объясняется тем, что вследствие низкой растворимости сульфата свинца его отделение от пустой породы затруднительно, а использование для этой цели хлоридных солей приводит к одному из вариантов хлоридной технологической схемы с соответствующими технологическими сложностями. Кроме того, возникают проблемы, связанные с необходимостью утилизации сульфат-ионов.

В конце 1960-х годов к сульфатным технологическим схемам вновь начал проявляться интерес в связи с попытками использования в качестве растворителей сульфата свинца органических комплексобразующих соединений. Наибольший интерес представлял способ, разработанный фирмой «Шеррит Гордон» (Канада) [30] (рис. 2). Предложенная технологическая схема включает следующие стадии: автоклавное окисление сульфида свинца до сульфата, аминное выщелачивание сульфата свинца при комнатной температуре, обработка аминного раствора углекислым газом для осаждения основного карбоната свинца («белого свинца»), регенерирование аминного раствора известью и восстановление основного карбоната свинца углеродом или электролитическое выделение свинца на нерастворимых графитовых электродах.

Однако эта схема обладает существенными недостатками:

- регенерирование растворов сопровождается значительными (до 20 % на каждом обороте) потерями дорогостоящих реагентов;
- происходит полная потеря связанной со свинцом серы;
- отсутствуют рекомендации по выводу из оборотного аминного раствора примесей сопутствующих металлов, которые неизбежно будут накапливаться в нем;

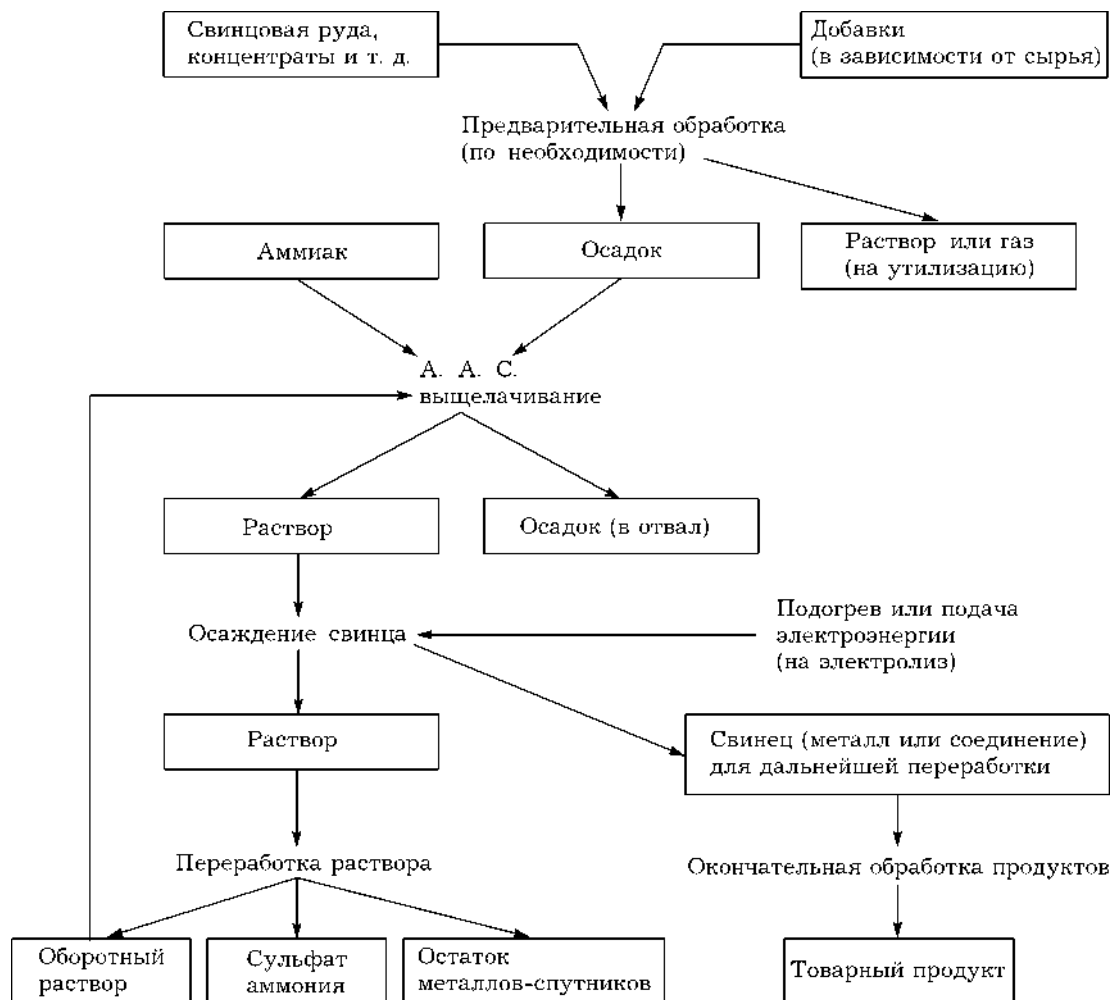


Рис. 2. Схема переработки свинецсодержащего сырья выщелачиванием в аммиачном растворе сульфата аммония [30].

– отсутствует схема очистки растворов после сульфатизации от примесей;

– получение свинца восстановлением его основного карбоната представляет собой пирометаллургическую операцию и приводит к значительным механическим потерям.

Несколько более высокие технико-экономические показатели от внедрения сульфатных технологических схем демонстрирует цементационный метод вывода свинца из растворов [31]. Показано, что получение высокочистого свинца возможно, однако громоздкость технологической схемы (связанная, в первую очередь, со сложностью аппаратного оформления) не позволила внедрить этот процесс в практику.

Помимо аминов, в качестве растворителей сульфата свинца опробованы и другие

реагенты: ксилиты, гликоли, глицерин [32, 33], аммиачно-аммонийносульфатные растворы [34], – но их использование не привело к улучшению технико-экономических показателей.

В целом следует отметить, что, как хлоридные, так и сульфатные кислотные гидрометаллургические схемы переработки свинецсодержащего сырья не нашли своего практического применения, несмотря на высокие показатели по степени использования сырья. В первую очередь это объясняется низкой растворимостью сульфата и хлорида свинца в воде. Использование для повышения растворимости комплексообразующих реагентов вне зависимости от их природы значительно усложняет процессы вывода свинца из растворов и регенерирование растворителей.

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота представляет собой активный окислитель сульфидных минералов и в сочетании с высокой растворимостью нитрата свинца ее использование позволяет добиться хороших результатов при создании гидрометаллургических схем переработки свинецсодержащего сырья [35]. В качестве окислителя опробованы как непосредственно азотная кислота, так и ее соединения. Для предотвращения выделения в атмосферу нитрозных газов вскрытие проводится в атмосфере кислорода, для чего разработана конструкция специального аппарата. Показано, что содержание оксидов азота в воздухе не превышает фоновых значений. Испытаны различные способы регенерирования растворителя с выводом свинца из технологической цепи, как в виде металла, так и различных свинецсодержащих соединений (сульфата, нитрата или диоксида). При этом происходит

практически полное регенерирование растворителя. Показано, что степень извлечения свинца в раствор достигает 92–96 % при степени окисления галенита 98–99,5 %. Определены оптимальные условия проведения операций. Одна из разработанных технологических схем приведена на рис. 3.

Показано, что извлечение свинца в раствор может быть увеличено до 96–99 % за счет применения двухстадийного вскрытия исходного сырья с использованием промежуточной карбонизации кеков. Помимо повышения степени извлечения свинца, такой способ вскрытия позволяет практически без изменения условий перерабатывать в едином технологическом цикле как окисленное и вторичное свинецсодержащее сырье, так и промпродукты (кеки после извлечения цинка, свинцовую пыль, отходы кабельной и аккумуляторной промышленности, шламы сточных вод свинецперерабатывающих предприятий и др.). За счет дополнительной экстракции из кеков серы появляется возможность

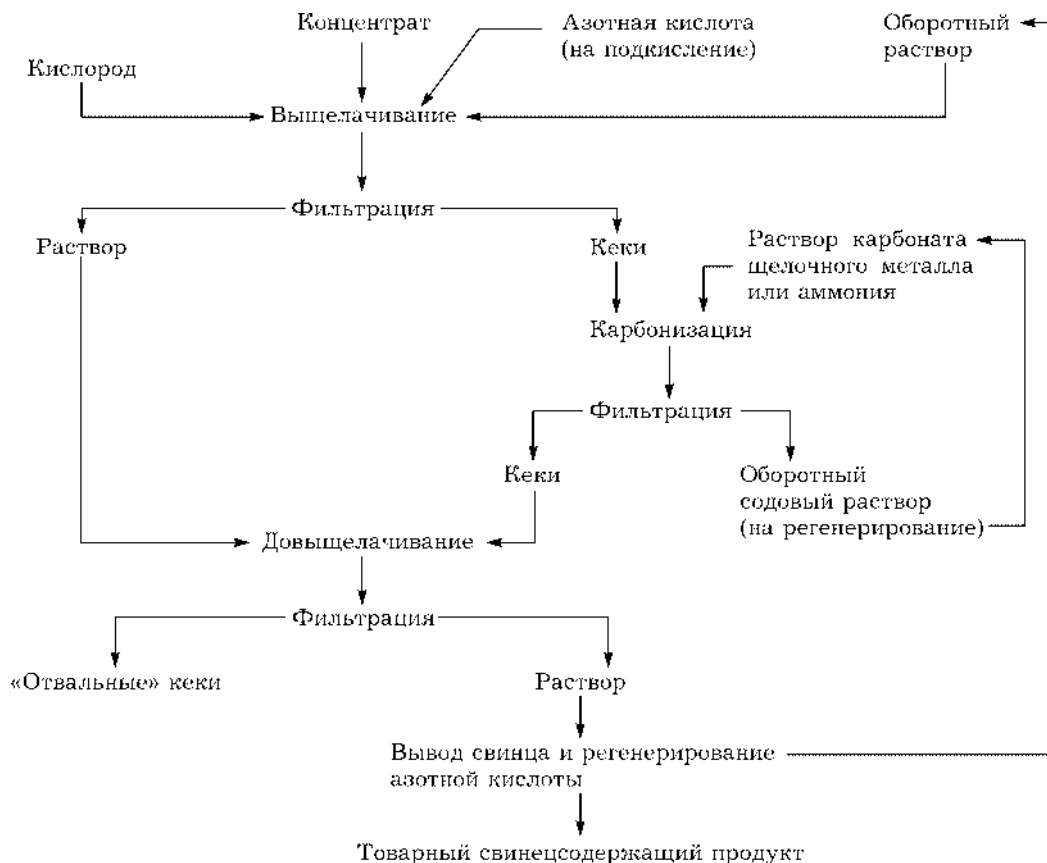


Рис. 3. Нитратная гидрометаллургическая схема переработки свинецсодержащего сырья [36].

комплексного использования сырья и достигается высокая (до 98,5–99,5 %) степень извлечения свинца с выводом серы в безопасную с экологической точки зрения форму – элементарную серу. Схема с промежуточной карбонизацией испытана на концентратах практически всех месторождений СССР (включая и труднообогатимые руды Жайремского месторождения), а также ряда зарубежных месторождений – Санта-Люсия (Куба) и Кайели (Турция). Прирост сквозного извлечения из руды свинца и цинка составляет 15 и 22 % соответственно.

Результаты лабораторных исследований подтверждены в полупромышленных масштабах в ходе испытаний на Опытном свинцовом заводе ВНИИцветмета (г. Усть-Каменогорск) на установке производительностью 1–1,5 т сырья в сутки [36]. Определены расходные коэффициенты для используемых реагентов. Разработано аппаратное оформление процессов. Ориентировочный экономический эффект от внедрения предлагаемого способа при производстве 100 тыс. т свинца в год по ценам 1987 г. составлял 4,84 млн руб. (не считая эффекта от предотвращения загрязнения окружающей среды).

Кеки после извлечения свинца представляют собой обычное полиметаллическое сырье, из которого сопутствующие металлы могут быть выделены традиционными металлургическими способами. В ходе испытаний, например, показана возможность извлечения из кеков цинка путем флотационного выделения сульфидного цинкового концентрата и его последующей переработки по стандартной технологии. Обратные растворы могут быть утилизированы после содового осаждения тяжелых металлов на получение технической селитры выпариванием [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом экономическую целесообразность применения кислотных гидрометаллургических технологических схем для переработки свинецсодержащего сырья можно считать доказанной. Проведенные испытания демонстрируют экологическую безопасность использования указанных схем по сравнению с пи-

рометаллургическими процессами. Однако для полного ответа на вопросы, решение которых необходимо для внедрения разработанных технологических схем в практику, требуется проведение испытаний в укрупненных масштабах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Тяжелые цветные металлы и сплавы: Справочник, т. 1, изд. ЦНИИЭИцветмета, Москва, 1999, с. 379.
- 2 Конференция по современным технологиям добычи и производства цветных металлов: Тез. докл., изд. ВНИИцветмета, Усть-Каменогорск, 2004, 200 с.
- 3 Д. М. Чижиков, Металлургия тяжелых цветных металлов, Изд-во АН СССР, Москва-Ленинград, 1948, 1056 с.
- 4 Пат. 1485909 США, 1924.
- 5 Пат. 18576 Японии, 1970.
- 6 U. C. Tainton, *Eng. Mining J.*, 119 (1925) 112.
- 7 А. Л. Цефт, Гидрометаллургические методы переработки полиметаллического сырья, Наука, Алма-Ата, 1976, 332 с.
- 8 S. Yuy *et al.*, *Hydrometallurgy*, 10, 32 (1983) 243.
- 9 F. A. Forward, H. Warren, *Metallurgical Reviews*, 5 (1960) 137.
- 10 С. И. Тарабаев, В. Д. Будон, К. Т. Матвеева, Н. А. Милютина, *Изв. АН КазССР. Сер. горного дела, стройматериалов*, 4, 15 (1957) 59.
- 11 С. И. Тарабаев, Н. А. Милютина, Там же, 6 (1956) 76.
- 12 Пат. 3929597 США, 1973.
- 13 Пат. 3961941 США, 1974.
- 14 Пат. 79842 Японии, 1955.
- 15 Report of Investigations Bureau of Mines U.S., *US Dep. Inter.*, 166 (1976) 1–18.
- 16 R. Kammel, F. Nilmen, *Erzmetall*, 32, 9 (1979) 389.
- 17 Н. С. Фортунатов, Комплексная переработка сульфидных руд, Изд. АН УССР, Киев, 1959, 184 с.
- 18 V. Aravamuthan, N. Balasubramanian, *Indian Inds.*, 6, 6 (1962) 5–15.
- 19 Report of Investigations Bureau of Mines U.S., *US Dep. Inter.*, 7913 (1974) 1–8.
- 20 Report of Investigations Bureau of Mines U.S., *Ibid.*, 105 (1976) 1–17.
- 21 J. E. Dutrizac, MacDonal, *Minerals Sci. Engng.*, 6, 2 (1974) 59.
- 22 T. F. Wong, Ferric Chloride Leach-Electrolysis Process for Production of Lead, Lead – Zinc – Tin “80”, Las-Vegas, 1980 pp. 445–494.
- 23 Пат. 2240956 Франции.
- 24 T. Andersen, Y. H. Bøe, T. Danielssen, P. M. Finne, Production of Base Metals from Complex Concentrates by Ferric Chloride Route in a Small, Continuous Plant, Complex Sulfide Ores. Rap. Conf., Rome-London, 1980, pp. 186–192.
- 25 В. З. Клец, Р. М. Выгода, А. П. Сериков, Выщелачивание в солях железа полиметаллических сульфидных концентратов и продуктов, Тр. Иркут. политехн. ин-та, 1963, вып. 18, с. 26–30.
- 26 А. Л. Цефт, А. Д. Абланов и др., Переработка сульфидных полиметаллических руд растворами хлорного железа, В сб.: Гидрометаллургия цветных металлов, Наука, Алма-Ата, 1965, с. 41–47.

- 27 Г. Г. Запевалов, Р. М. Выгода, Выщелачивание полиметаллических штейнов растворами кислот и хлорного железа, Тр. Иркут. политехн. ин-та, 1963, вып. 18, с. 92–99.
- 28 Пат. 4276084 США, 1979.
- 29 Y. Bjarling, *Metall*, 19/20 (1954) 781.
- 30 F. A. Forward, H. Veltman, F. Vizsolyi, Int. Proc. Congress, London, April 6–9, 1960, p. 40.
- 31 Л. С. Гецкин, И. И. Яцук, А. П. Пантелеева, *Цв. металлы*, 5 (1965) 20.
- 32 П. П. Байбородов, Г. А. Цыганов, С. Ж. Абдураимов, С. Ишанходжаев, Инф. сообщ. Ин-та химии АН УзбССР, 1974, № 120.
- 33 В. Г. Тронеv, С. М. Бондин, *Докл. АН СССР*, 23 (1959).
- 34 G. Bratt, *Proc. Austral. Inst. Min. Metall*, 253 (1975) 3.
- 35 С. Г. Струнников, Изыскание гидрометаллургического способа переработки свинцовых концентратов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук, изд. ВКТУ, Усть-Каменогорск, 1999, 26 с.
- 36 А. с. 1061482 СССР, 1982.
- 37 А. с. 1096951 СССР, 1984.