



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 109 077** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК<sup>6</sup> **C 22 B 19/04, 5/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 93036741/02, 28.10.1991

(30) Приоритет: 14.11.1990 AU PK 3335  
12.03.1991 AU PK 5041

(46) Дата публикации: 20.04.1998

(56) Ссылки: Заявка EP 0192459, кл. C 22 B 19/02,  
1986. GB, заявка 1274287, кл. C 22 B 19/04,  
1972.

(86) Заявка PCT:  
AU 91/00497 (28.10.91)

(71) Заявитель:  
Минпрок Текнолоджи Пти Лтд. (AU)

(72) Изобретатель: Кевин Альфред Фоо[AU],  
Родни Ллойд Леонард[US], Джон Грэхэм  
Веллок[GB], Ричард Зигмунд Целмер[CA]

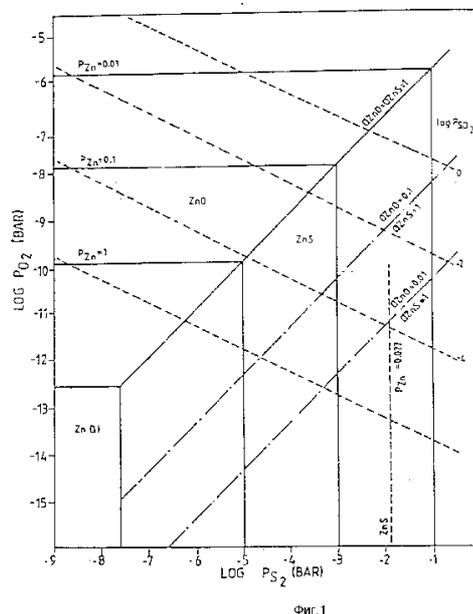
(73) Патентообладатель:  
Минпрок Текнолоджи Пти Лтд. (AU)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ СУЛЬФИДА ЦИНКА ИЛИ ДРУГИХ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, СПОСОБ ЧАСТИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД ЦИНКА, СУЛЬФИД ЦИНКА И СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА, СПОСОБ ОБРАБОТКИ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО СУЛЬФИД ЦИНКА И СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА

(57) Реферат:

Способы могут быть использованы в цветной металлургии при обработке материалов, содержащих цинк. В способе обработки сульфида цинка или других цинксоодержащих материалов вместе с минералом, содержащим сульфид железа, исходное сырье подвергают обработке при температуре 1250 - 1400°C и парциальном давлении кислорода в диапазоне  $10^{-7}$  -  $10^{-12}$  бар с получением ванны расплава штейна, однородно смешанного в ванне с фазой шлака, из которой удаляют и транспортируют с помощью газа-носителя, вводимого в ванну образованные пары цинка, серы, окислов серы и сульфида цинка, при этом из сульфида железа генерируют часть FeO. Предложены также способ частичного окисления материалов, содержащих оксид цинка, сульфид цинка и сульфид железа, и способ обработки исходного материала, содержащего сульфид цинка и сульфид железа. Способы позволяют получить более высококачественные продукты при более низких затратах и меньшей

продолжительности процесса. 3 с.п. ф-лы, 17 з.п.ф-лы, 1 табл., 3 ил.



RU 2109077 C1

RU 2109077 C1



Изобретение относится к прямому сульфидированию паров цинка, а более конкретно к обработке материалов, содержащих цинк.

Сульфид цинка, например сфалерит, часто является сырьем для получения металлического цинка или оксида цинка и для получения оксида цинка обычно обжигается в окислительной среде. Если в этом минерале присутствует сульфид меди  $Cu_2S$  или сульфид железа  $FeS$  или  $FeS_2$ , производство высококачественного оксида цинка из продукта обжига не представляется возможным. В этом случае образование железа в виде феррита цинка усложняет последующее извлечение посредством выщелачивания высококачественного оксида цинка.

В известных альтернативных способах получения цинка из сульфидных минералов, например сфалерита, используют давление процесса выщелачивания, например процесс Шеррит-Коминко. Однако и в этих случаях они проблематичны в присутствии железа из-за образования ярозита в вытекающем потоке. Присутствие меди в каком-либо значительном количестве также усложняет последующее извлечение цинка.

Другим пирометаллургическим способом получения оксида цинка является способ получения с помощью паров из шлаков, источниками которых часто являются процессы плавки свинца. В этом случае оксид цинка получают путем восстановления цинка в шлаке при высокой температуре до паров цинка посредством добавления в расплав шлака углерода, монооксида углерода, метана или другого восстанавливающего агента. Этот способ является очень энергоемким и может быть использован только тогда, когда цинк присутствует в шлаке в виде металла или оксида. Пример этого известного процесса описывается в заявке на патент Австралии 61527/86 (Пиротехнические ресурсы NL and Ausmelt Pty Ltd).

В другом способе получения оксида цинка используют печь Вейлца, в котором исходный материал, содержащий цинк, проходит с коксом через высокотемпературную печь, в которой имеет место восстановление оксида цинка до паров цинка. Пары цинка покидают печь и далее вниз по течению процесса окисляются до оксида цинка. С помощью этого способа нельзя получить высококачественный оксид цинка из-за физического захвата и переноса других материалов вместе с парами цинка.

В другом известном способе используют обработку свинцового комплекса сульфидных руд или концентратов с помощью восстановления паров. В способе, предложенном в заявке на патент Австралии AU-p-79186/87/CSIRO, используют добавление исходного материала в ванну расплава штейна, покрытого слоем шлака, перемешивание и нагрев ванны и добавление в ванну восстановителя. Добавление в ванну восстановителя не является необходимым и желательным с точки зрения лишнего используемого реагента и манипулирования излишним тепловыми нагрузками в оборудовании ниже по течению процесса. Кроме того, скорости получения с помощью способа CSIRO относительно малы, а стоимость получения велика, и неясно, может

ли этот способ быть использован при отсутствии значительных количеств свинца.

Известно, что олово может быть эффективно получено из шлаков и низкокачественных концентратов олова с помощью испарения, используя сульфидирование, при котором к исходному материалу добавляют серу в виде пирита  $FeS_2$ . Этот процесс основан на высокой летучести олова в виде его сульфида. Также известно, что для сульфидирования паров олова может быть использован сфалерит (сульфид цинка). Однако он нечасто является желательным, образующим пары агентом, поскольку олово и цинк трудно разделяются и в конечном продукте обнаруживают цинк. Ближайшим аналогом способа обработки сульфида цинка или других цинксодержащих материалов и способа обработки исходного материала, содержащего сульфид цинка и сульфид железа, является способ обработки цинксодержащих сульфидных руд и концентратов, содержащих сульфид железа, в котором для извлечения цинка осуществляют частичную десульфуризацию сульфида цинка до оксидной формы, при этом железо поддерживают в двухвалентном состоянии, чтобы предотвратить образование ферритов и сульфатов основного металла (заявка EP 0192459, кл. С 22 В 19/02, 1986).

Ближайшим аналогом способа частичного окисления материалов, содержащих оксид цинка, сульфид цинка и сульфид железа, является способ раскрытый в патенте GB 1274287, кл. С 22 В 19/04, 1972. Способ заключается в инжестировании минерального продукта, содержащего в качестве основных металлических компонентов цинк, медь, железо или их смесь, тонкоизмельченного флюса, кислородсодержащего газа и, необязательно, топлива, в ванну с расплавленным шлаком для получения парообразной смеси из газа-восстановителя, восстанавливающихся компонентов упомянутого минерального продукта, а также неиспарившейся части материалов.

Объектом настоящего изобретения является обеспечение нового способа обработки сульфида цинка или других исходных материалов, содержащих цинк, лишённого указанных недостатков.

Другим объектом изобретения является обеспечение способа частичного окисления материалов, содержащих оксид цинка, сульфид цинка и сульфид железа.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает способ обработки исходного материала, содержащего сульфид цинка и сульфид железа.

Из ссылок на термодинамику, например, Кубашевского и Эванса, очевидна недостаточность информации о свойствах сульфида цинка как в жидком, так и газообразном состоянии.

Представляется, что жидкое состояние чистого сульфида цинка не имеет места в диапазоне давлений, используемых обычно при пирометаллургической обработке. Однако можно получить жидкие штейны железа ( $FeS$ ), содержащие значительные количества сульфида цинка. В настоящее время мы установили, что путем поддержания перемешиваемой системы штейн/шлак, содержащей сульфид железа, причем при достаточной температуре, сульфид железа

штейна однородно перемешивается с фазой шлака, цинк может очень удовлетворительно образовывать пары без использования добавки восстановителя.

Неясно, будет ли сульфид цинка, который испаряется из расплава однородно перемешиваемых штейна и шлама, разделяться на пары цинка и серы, или сульфид цинка объединится в виде паров. Поскольку сульфид железа сам не испаряется значительно, можно использовать этот способ для выполнения очень эффективного отделения цинка от железа. Чтобы оксид цинка, который обладает высокой тугоплавкостью, не образовывался в расплаве ванны в процессе образования паров, должны поддерживаться определенные условия проведения процесса, например, температура и парциальное давление кислорода. С другой стороны, часть сульфида железа можно окислять либо с помощью кислорода, либо воздуха от сгорания или из других окисных материалов в нагрузке. Однако важно поддерживать достаточное количество сульфида в ванне для регулирования парциального давления кислорода, так как это есть механизм, который ведет к прямому выделению паров цинка или паров сульфида цинка без необходимости операции восстановления.

При преобразовании доли железа в его оксид в расплаве ванны освобождается некоторое тепло, а присутствие таким образом полученного FeO часто является выгодным для плавкости фазы шлака, который образуется в ванне вместе со штейном.

Весь процесс требует ввода энергии, поскольку он является эндотермичным, которая может быть получена из ряда источников, например, кокса, угля, углерода, метана, нефти или другого углеводородного топлива или даже в некоторых случаях из частичного сгорания пирита без источника углеродистого топлива. Однако, в отличие от обжига сульфида цинка, этот процесс не полностью экзотермичен, но дает конечный продукт, в котором отделение от железа значительно лучше, чем может быть достигнуто посредством способа обжига. По сравнению с образованием паров цинка из шлаков, который является восстановительным процессом, для этого нового способа требуется существенно меньше энергии.

Способ реализации этого процесса требует использования высокой температуры, предпочтительно температуры в диапазоне 1250-1400°C, а предпочтительнее всего приблизительно 1300°C. Способ настоящего изобретения требует дополнительного использования газовой фазы (газа-носителя), который может проходить через штейн железа для выполнения удаления сульфида цинка.

Настоящий способ предпочтительно реализуют путем использования погруженной системы сгорания или какого-либо дутья через погруженные фурмы, обеспечивая достаточное количество тепла для плавления из системы сгорания или другого источника. Для реализации этого способа возможны различные варианты воплощения печи. Они включают в себя следующие:

1. Подаваемая сверху погружаемая трубка

подачи продуктов горения.

2. Печь с верхним обогревом с фурменным дутьем (сбоку или снизу) или пористой заглушкой.

3. Поворотный конвертер или TBRC (поворотный конвертер с верхней продувкой).

4. Электрическая печь с фурмами, трубкой или пористой заглушкой.

5. Плазменная печь с фурами, трубкой или пористой заглушкой.

Исходный материал может быть в виде куска, гранул или тонкоизмельченного продукта и может вводиться в печь с помощью обрасывания или впрыскивания через систему сгорания или с помощью отдельной трубки.

Для погруженной системы сгорания сама трубка работает предпочтительно в режиме обогащения кислородом, по меньшей мере, с содержанием 40 об.% кислорода в воздухе. Это уменьшает потребление топлива и массоперенос отходящего газа для сведения к минимуму уноса частиц. С другой стороны, может быть использован небогащенный воздух.

Как упоминалось выше, топливом может быть кокс, уголь, природный газ, нефть или отходы материалов вместе с воздухом (или обогащенным кислородом воздухом), достаточным для обеспечения адекватного тепла, вводимого в ванну для получения требуемого диапазона рабочих температур. В случае отсутствия ископаемого топлива в качестве альтернативного решения может быть приложена электрическая энергия. Поддерживается окислительный или восстановительный потенциал газа, являющийся более или менее несущественным, обеспечиваемый непрерывной подачей сульфидного материала, и для избежания окислительных условий в ванну загружают достаточное количество сульфида. Другими словами, общее парциальное давление регулируется наличием в ванне однородно перемешиваемых штейна и шлака и предпочтительно должно быть в диапазоне 10<sup>-7</sup>-10<sup>-12</sup> бар.

Мы обнаружили, что правильный выбор рабочих условий самым лучшим образом производится на базе рассмотрения таких параметров, как потребление топлива, породные примеси и содержание обрабатываемого исходного материала. Установлено, что способ настоящего изобретения работает удовлетворительно, например, при парциальном давлении кислорода в диапазоне 10<sup>-8</sup> бар или в области 10<sup>-9</sup> бар. Понятно, что окончательный выбор может быть сделан оптимизацией конкретного исходного материала.

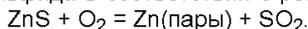
Окись кремния, имеющаяся в минеральном исходном материале, эффективно флюсуется путем образования FeO, и получаемый шлак растворяет окислы алюминия, железа и магния. Таким образом, требуемое отношение воздух/кислород вычисляются на основе условия обеспечения кислорода для сгорания и получения части FeO, например, для формирования 2FeO•SiO<sub>2</sub> в качестве фазы шлака. С помощью этого способа возможно эффективное разделение железа и цинка.

В соответствии с настоящим

изобретением пары сульфида цинка или цинк и сера в качестве разделенных атомарных веществ в газообразном состоянии могут быть затем окислены до двуокиси серы и оксида цинка путем добавления воздуха. В этой точке значительное количество тепла реакций может быть получено в системе регенерации отходящего тепла. Одним из преимуществ способа настоящего изобретения является то, что оборудование управления эмиссией сводится к минимуму, особенно для систем, где штейн железа спродукта из печи не имеет определенной величины, поскольку только 70-80% серы, представленной в системе исходного материала, окисляется до двуокиси серы. Это уменьшает систему получения двуокиси серы по сравнению с эквивалентным способом обжига.

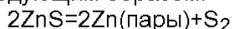
Если в дополнение к сульфиду железа и цинку в исходном материале присутствует медь, в печи может быть получен штейн меди. Испарение меди мало по сравнению с фазой штейна и поэтому приводит к очень низкому содержанию меди в оксиде цинка. Этот штейн меди склонен и к удержанию драгоценных металлов, например золота и серебра, которые позднее могут быть получены из этой фракции.

Настоящее изобретение также обеспечивает альтернативный способ трассировки мелких частиц исходного материала, которые мгновенно испаряются в свободной зоне (над расплавом). Частично цинк испаряется посредством подачи части кислорода, требуемого для сгорания сульфида в соответствии с реакцией:



Подача газа-носителя с регулируемым содержанием кислорода необходима, чтобы привести кислород в контактирование с частицами сульфида цинка и для удаления и транспортирования полученных паров цинка от поверхности частиц, посредством чего гарантируется то, что оксид цинка не образуется сначала на самих частицах, скорее пары цинка могут быть сожжены до оксида в отдельной камере догорания далее по ходу системы трубопровода. Другой функцией газа-носителя является обеспечение теплом для увеличения температуры порошковых материалов до той величины, когда легко протекает указанная выше реакция.

Дополнительная часть цинка испаряется непосредственно из частиц сульфида цинка следующим образом:

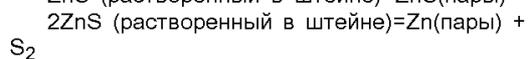


или



Испарение цинка с помощью этих реакций не требует подачи кислорода к частицам, но требует достаточного объема газа-носителя для транспортирования полученных паров из зон реакции.

Необходимо также обеспечить газ-носитель для очистки ванны расплава, чтобы убрать не полностью прореагировавший цинк или сульфид цинка в фазе штейна в соответствии с:



Достижение завершения реакций мгновенного испарения является функцией размера частиц и времени пребывания в

свободном пространстве. Присутствие железа, которое остается в качестве жидкого сульфида железа и попадает в ванну, ограничивает завершение процесса. Таким образом, либо какое-либо топливо и воздух/кислород, либо специально вводимый газ-носитель, добавляемый в ванну, могут действовать в качестве газа-носителя.

Для проведения процесса реакции мгновенного испарения требуется введение топлива или другого источника энергии с целью поддержания температуры плавания в пределах ограниченного рабочего режима при 1250-1400°C. Если от пламени к ванне путем излучения передается недостаточно тепла, дополнительное его количество вводят в расплав путем погруженного сгорания, вводом электрической энергии или посредством отдельного источника тепла над расплавом.

Как только пары цинка и пары серы или пары сульфида цинка покидают ванну, для преобразования сульфида цинка в окись и двуокись серы может быть выполнено окисление. Оно может быть проведено во второй зоне камеры или свободной зоне той же печи или в независимой реакционной зоне, в которую добавляют регулируемое количество воздуха. Выбор зависит от технологических требований и от необходимости предотвращения обратного смешивания кислорода и воздуха из зоны окисления с атмосферой зоны парообразования в печи. Количество воздуха, которое должно быть добавлено, может быть вычислено непосредственно из стехиометрии взаимодействия для образования двуокиси серы и оксида цинка в качестве конечных продуктов. Некоторое количество дополнительного воздуха может быть необходимо для ограничения конечной температуры процесса горения до кондиционирования и охлаждения газа для захвата получаемого оксида цинка.

Термодинамика этой системы показывает, что парциальные давления кислорода, превышающие 0,1 бар, и температуры менее 950°C будут благоприятствовать образованию сульфата цинка, который нежелателен, если конечный продукт должен иметь минимальное содержание серы, и который часто приводит к проблемам, связанным с образованием пыли, или к засорению газового трубопровода. Таким образом, для максимального образования оксида цинка, а не сульфата, предпочтительно добавлять только достаточно воздуха, чтобы с избытком гарантировать требования окисления для взаимодействия с целью избежания понижения температуры газа ниже 950 °C. Быстрое охлаждение от этой температуры с помощью сбросового тепла котла струй воды или косвенного теплообменника исключает какую-либо значительную сульфатизацию продукта.

На фиг. 1 - графическое представление основ термодинамики образования паров цинка, оксида цинка и сульфида цинка при 1300°C; на фиг. 2 - графическое представление основ термодинамики образования паров цинка, оксида цинка и сульфида цинка при температуре 1350°C; на фиг. 3 - последовательность операций способа в соответствии с одним

предпочтительным вариантом воплощения настоящего изобретения.

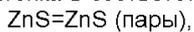
Способ настоящего изобретения может обладать преимуществом транспортирования и удаления паров цинка и паров серы с помощью продуктов сгорания. Таким образом, продукты сгорания могут действовать в качестве газа-носителя. На фиг. 1 и фиг. 2 показаны доминирующие графические зависимости, отображающие основы термодинамики образования паров цинка, оксида цинка и сульфида цинка при температурах 1300°C и 1350°C. Допуская отделение цинка от серы, скорость парообразования сульфида из этой ванны является функцией парциального давления паров цинка при рабочей температуре и приближения к равновесию, достигнутому в газе-носителе.

Для предпочтительных рабочих условий, например, парциального давления кислорода приблизительно  $10^{-8}$  бар, из приведенных графиков можно видеть, что парциальное давление паров цинка в этом случае составляет приблизительно 0,1 бар и значительно увеличивается при увеличении температуры. Производство парциального давления и молярной величины потока газа дает скорость парообразования. На скорость парообразования также оказывает влияние локальная температура на границе раздела газ-расплав и величина области поверхности раздела.

Испарение цинка с помощью механизма окисления требует регулируемого количества кислорода, подаваемого к сульфиду цинка, посредством чего достигается высокое давление паров цинка.

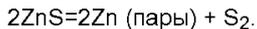
Кислород, как правило, подают в субстехиометрическом отношении.

Параллельно с окислительным испарением цинка имеет место прямая возгонка в соответствии с:



или диссоциативная возгонка в

соответствии с:



Процесс окисления - испарения и возгонка начинаются в тот период, когда частицы или затвердевшие материалы (например гранулы), содержащие сульфид цинка, контактируют с горячими газами в свободном пространстве печи. При контактировании с ванной печи однородно перемешиваемых шлака и штейна частично прореагировавшие исходные материалы продолжают взаимодействовать и образовывать пары цинка.

Существенным условием быстрого преобразования паров цинка в исходный материал с целью повышения температуры, предпочтительно до приблизительно 1300°C, при которой равновесное давление паров цинка составляет примерно 0,1 бар, является тепловой поток и поддержание эндотермических реакций, в результате которых получают пары цинка. Высокая скорость теплопередачи в значительной степени обеспечивается путем контактирования исходного материалы с перемешиваемой ванной шлака и штейна, которое воздействует как конвективная теплопередающая среда. При перемешивании ванны с помощью, например, дутьевой формы или трубки, однородно

смешиваются фазы штейна и шлака, частицы исходного материала подвергаются воздействию кислородсодержащего или инертного газа, и обеспечивается непрерывное контактирование и обновление газа-носителя для транспортирования полученных паров цинка от взаимодействующих частиц.

Образование шлака обеспечивает среду для удаления железа и некоторых примесей их исходного материала.

Третий процессом, с помощью которого получают цинк, является удаляющее воздействие газа-носителя, контактирующего с сульфидом цинка, растворенным в фазе штейна. Очевидно, что приближение к равновесию растворенного цинка в фазе штейна с газом-носителем благоприятствуется с помощью любого способа, где достигается хороший массоперенос между газом и жидким расплавом. Поэтому это позволяет отдавать предпочтение процессам, в которых используют трубки или формы в погруженном состоянии, где продукты горения и расплав плюс исходный материал находятся во внутреннем контактировании.

Присутствие жидкого штейна, содержащего сульфид железа, является существенным для регулирования и ограничения накопления оксида цинка в фазе шлака. На разделительной поверхности штейн - шлак кислородный потенциал устанавливают с помощью композиций двух жидких фаз и оставляют относительно постоянным в процессе хода плавки, пока имеются в наличии обе фазы штейна и шлака. Очищающее воздействие шлака на штейн увеличивается с помощью тех же условий, которые способствуют выделению паров цинка, т.е. однородным смешиванием штейна и шлама, которое может быть достигнуто посредством хорошего перемешивания с целью образования большой площади контактирования разделительной поверхности. Поэтому следует, что хотя имеются в наличии обе фазы - штейн и шлак, они однородно перемешиваются в виде эмульсии шлак/штейн и не участвуют в процессе работы способа настоящего изобретения в виде отдельных слоев при шлаке, покрывающем ванну расплавленного штейна.

Для регулирования чистоты продукта, когда ZnO является требуемым конечным продуктом, предпочтительно минимизировать унос исходного материала, штейна или шлака в отходящий газ. Поддержание достаточной температуры и минимизация скорости массопереноса для ограничения уноса являются предпочтительными при использовании обогащения кислородом. Представляется, что для этого способа обогащения воздушного дутья кислородом 40 об.% (т.е.  $\text{O}_2$ ) ( $\text{O}_2+\text{N}_2=0,4$ ) или выше является точкой экономической целесообразности. В большинстве случаев могут быть изысканы ситуации, когда уровень кислорода может быть снижен до 35%.

На фиг. 3 показан типичный способ, на котором указано следующее.

Исходный материал вводится в реактор непосредственно посредством предотвращения нерегулируемого доступа воздуха с помощью запирающего воздушного

клапана или двойной дроссельной заслонки 2. Трубка 3 предусмотрена для введения смеси горения винтового конвейера 1. В этой точке предусматривается устройство (в этом случае природного газа (метана) и обогащенного кислородом воздуха (40 об. % кислорода) погружением под расплав 4. Сам реактор имеет хромомagneзитовую или подобную футеровку 5 материала изолирующей забутовки 6. Он охлаждается водой 7 в зоне взаимодействия. Отверстия 8 предусматриваются для выпуска шлака и штейна из системы или опорожнения реактора в конце процесса. Область свободной зоны сгорания 9 обеспечивает достаточно пространства для освобождения любых брызг жидкого шлака или штейна, создаваемых действием трубки до того, как газы покинут выпускной канал 10. Механизм 11 предусмотрен для перемещения трубки в расплав и из расплава так, чтобы могло быть отрегулировано контактирование.

В этом случае для трубки предусматривается контур косвенного охлаждения 12, чтобы она могла работать в широком диапазоне режимов ввода топлива - воздух/кислород для удовлетворения требований процесса. Возможны другие типы трубок, включающие в себя непосредственно охлаждаемые воздухом или покрытые тугоплавким материалом, или фурмы, проходящие через боковые стенки или даже через основание реактора. Их детали не представляют важности для изложения принципа способа. Отходящие газы, покидающие реактор, проходят камеру догорания 13. Для завершения взаимодействия и частичного быстрого охлаждения газа через трубопровод 14 вводят воздух. В этом месте сульфат цинка или пары металлического цинка и серы преобразуют в оксид цинка и двуокись серы. Отходящий газ может быть обработан с помощью ряда способов охлаждения, кондиционирования и сбора полученного оксида цинка, всегда связанных с требованиями парциального давления кислорода, температуры и длительность пребывания для минимизации образования сульфата (если он нежелателен при последующей обработке).

На фиг. 3 также показаны камеры быстрого охлаждения 15, в которой для охлаждения газов до 220 °С перед захватом оксида цинка в рукавном фильтре 17 используют распылители воды 16. Затем отходящий газ из рукавного фильтра может поступать в систему очистки 18 для удаления двуокиси серы с помощью любого очистительного агента, например, извести или гидроксида натрия. Для увеличения экономической эффективности газ может быть пропущен через установку получения серной кислоты. Возможны (не показаны) альтернативные способы регенерации сбросного тепла, которые включают в себя котел сбросного тепла или другие виды косвенного теплообменника для регенерации тепла.

В одном варианте воплощения способа используется исходный материал, который является тонко измельченным порошком с частицами P<sub>80</sub> размером 45 мкм, который в основном содержат пирротин и марматит (FeS, ZnFeS), и халькопирит (CuFeS<sub>2</sub>).

Приближенный состав:

Zn - 40,41%  
 Sn (общий) - 0,16%  
 Sn (растворимый) - 0,14%  
 Ag - 132 г/т  
 Fe - 20,0%  
 Cu - 0,51%  
 Pb - 0,10%  
 In - 300 г/т  
 S - 31,87%  
 SiO<sub>2</sub> - 6,8%

Работая при 1600K (1327 °C) можно получить пар, имеющий состав, %:

Zn - 76,6  
 Sn - 0,3  
 Pb - 0,2  
 Cu - 0,1  
 Ag - 56,0

Этот материал при 95,3% ZnO с целью обогащения требует только очень небольшой гидрометаллургической очистки.

Анализ полученного штейна, %:

Fe - 49,8  
 Cu - 3,1  
 Zn - 13,6  
 S - 33,5

Анализ шлака, %:

FeO - 63,5  
 Zn - 9,3  
 SiO<sub>2</sub> - 27,4

На 1000 кг исходного материала получают примерно: 470 кг паров; 240 кг шлака; 160 кг штейна.

В таблице 1 показано примерно общее распределение металлов и серы в различных фракциях.

81% серы в исходном материале, которая является паром и преобразуется в двуокись серы, может быть регенерировано в серную кислоту.

Условием процесса, требуемого в самом реакторе, является восстановительная газовая фаза, которая может быть получена обеспечением примерно 90% стехиометрического отношения воздух/кислород для полного сгорания топлива и химического взаимодействия. Требуемый ввод топлива основан на обеспечении достаточной тепловой энергии для поддержания расплава при температуре, приблизительно равной 1300 °C. При содержании 40 об. % кислорода в воздухе потребление топлива соответствует приблизительно 134 кг метана (CH<sub>4</sub>) на 1000 кг исходного материала при приведенном выше составе, содержащем 10% влаги. Сравнивая это с парами из шлаков, где цинк представлен в виде оксида цинка, требуется примерно 1500-2000 кг CH<sub>4</sub> или кокса на тонну полученного цинка. В противоположность этому количество топлива, требуемого для нового способа в соответствии с настоящим изобретением, составляет 420 кг на тонну получаемого цинка в виде оксида цинка.

Из приведенных выше данных очевидно, что в парах полученного цинка содержится небольшое количество железа или меди. Кроме того, как только сульфид цинка окисляется до ZnO, производится примерно 520 кг SiO<sub>2</sub> на тонну исходного материала в отличие от обжига материалов сульфида цинка, которые будут давать приблизительно 600 кг SiO<sub>2</sub> на тонну исходного материала.

Таким образом, емкость очистки с помощью извести или установки получения кислоты отчасти уменьшается по сравнению с требованиями способа обжига.

В приведенном примере не требуется флюсов для окисления пиритина до FeO с целью образования фаялитового шлака. Присутствие штейна железа, однородно смешанного со шлаком, гарантирует хорошие свойства жидкотекучести. Таким образом, можно избежать обычных флюсов, связанных с плавкой, или испарения жидкого шлака с высоким содержанием ZnO.

В другом примере настоящего изобретения можно взять содержащий серу материал, например пирит или халькопирит (т.е. систему, основанную либо на штейне железа, либо на штейне меди), и ввести вторичные материалы, например пыль электродуговой печи (которые в соответствии со стандартами ЕРА являются опасными отходами), и использовать этот способ для эффективного отделения цинка от меди и железа. Окисная природа такой дымоходной пыли требует некоторого дополнительного количества восстановителя для гарантии того, чтобы оксид цинка сначала восстанавливался до паров цинка. Большую часть требуемой восстановительной энергии можно обеспечивать с помощью содержания серы в пирите или халькопирите, который одновременно подают в реактор. Однако свинец, кадмий или олово, имеющиеся в исходном материале, также будут входить в состав паров из ректора.

Возможен ряд других применений этого способа, например (для смешанных шлаков цинка) содержащей цинк дымоходной пыли, медноцинковых концентратов и свинцовоцинковых концентратов.

Сульфидирующая среда должна быть обеспечена либо с помощью пирита, либо с помощью серы, имеющейся в исходном материале, а парциальное давление кислорода массы расплава должно поддерживаться в диапазоне  $10^{-7}$  -  $10^{-11}$  бар. Тогда способ может воздействовать на разделение цинка, олова и свинца, которые предпочтительно являются парами при регенерации из меди и железа, которые поддерживаются в фазе штейна или, в случае железа, также в шлаке. Для материалов отходов, например, ярозита или плюмбоярозита, где имеется как высокое содержание свинца, так и цинка, так же как железо, серебро может быть частично регенерировано до фазы штейна, а частично до паров в зависимости от условий и может также быть получен фаялитовый шлак, в значительной степени свободный от драгоценных металлов. Подобным образом золото, представленное в ярозите, регенерируется до штейна с высоким содержанием железа или меди, и последующее разделение вне печи или в печи выполняют в периодическом режиме, при этом штейн может быть удален для регенерации золота, серебра и меди, если эти металлы представлены в исходном материале.

Другим применением способа является обработка исходных материалов цинк - свинец, содержащих железо и произвольно медь, например, концентраты и дымоходную пыль для воздействия на отделение

полученных паров смешанного оксида цинк - свинец от железа и меди. С другой стороны, продуктами этой операции может быть слиток свинца и/или содержащий свинец штейн и богатый окислом цинка шлак так же, как пары смешанного оксида цинк - свинец.

### Формула изобретения:

1. Способ обработки материала цинка или других цинксодержащих материалов вместе с минералом или соединением, содержащим сульфид железа, включающий отделение цинка от железа, отличающийся тем, что исходное сырье подвергают обработке при  $1250 - 1400^{\circ}\text{C}$  и парциальном давлении кислорода  $10^{-7} - 10^{-12}$  бар с получением ванны расплава штейна, образованного из минерала или соединения, содержащего по крайней мере сульфид железа и однородно смешанного в ванне с фазой шлака, из которой удаляют и транспортируют с помощью газа носителя, вводимого в ванну, образованные пары цинка, серы, окислов серы и сульфида цинка, при этом из сульфида железа генерируют часть FeO.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что пары цинка удаляют и транспортируют окислительным испарением или прямой возгонкой, которые стимулируют посредством высоких скоростей теплопередачи и массопереноса, полученных за счет перемешивания расплава ванны и твердых исходных материалов, содержащихся в ней, с помощью введения в ванну газа, со скоростью, достаточной для обеспечения высокой степени перемешивания и транспортирования паров цинка, серы, окислов серы и сульфида цинка.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что газ-носитель содержит продукты сгорания топлива, используемого при реализации способа.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходное сырье подвергают обработке при парциальном давлении кислорода  $10^{-8}$  бар.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходное сырье подвергают обработке при парциальном давлении кислорода  $10^{-9}$  бар.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходное сырье подвергают обработке при  $1300 - 1350^{\circ}\text{C}$ .

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что ванна расплава находится в вертикальном цилиндрическом сосуде, при этом исходное сырье подают в свободное пространство сосуда, а газы вводят через трубку, погруженную в расплав для поддержания высокой степени перемешивания ванны расплава.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что в качестве сосуда используют сосуд с огнеупорной футеровкой, выбранный из группы, состоящей из печи для сжигания топлива, электродуговой печи или плазменной печи, конвертера или другой камеры с огнеупорной футеровкой, в котором температуру поддерживают или путем подвода электрической энергии, или при сжигании ископаемого топлива и/или отходов, используя или верхнюю копьевидную подачу, пористые заглушки, установленные внизу или сбоку, фурмы или сопла, и смесь восстановительного газа или продукты сгорания воздуха, кислорода и топлива, и средства для введения исходного сырья или в

свободное пространство сосуда, или непосредственно в ванну, или инъекцией в погруженную часть.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного материала используют феррит цинка, марматит, каламин, халькопирит, и для превращения части железа, содержащегося в исходном сырье, применяют воздух и кислород с суммарным содержанием кислорода, равным 35% и более.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве исходного цинксодержащего материала используют колошниковую пыль, осажденную в дымоходе электродуговой печи, которую подают вместе с пиритом или халькопиритом и, необязательно, восстановителем.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходный цинксодержащий материал является по существу самофлюсующимся материалом, при этом в случае необходимости для улучшения физико-химических и химических свойств шлака добавляют флюсующие компоненты.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что пары цинка и серы или сульфида цинка подвергают окислению путем введения воздуха или другого источника кислорода при температуре выше 950°C, парциальном давлении кислорода менее чем 0,1 бар в сосуд, являющийся составной частью указанного реакционного сосуда или отдельной камерой дожигания, из которой отходящие газы быстро закачивают путем охлаждения струями воды для минимального образования в полученном оксиде цинка сульфата.

13. Способ частичного окисления материалов, содержащих оксид цинка, сульфид цинка и сульфид железа в свободном пространстве печи, включающий подачу окислительного газа, воздуха и/или кислорода, отличающийся тем, что исходное сырье подвергают обработке при 1250 - 1400 °C и парциальном давлении кислорода  $10^{-8}$  -  $10^{-12}$  бар, стехиометрическом недостатке воздуха и/или кислорода с получением ванны расплава штейна, барботируемой газом-носителем, подаваемым сверху с помощью трубки или

фурменного дутья или сопла, из которой удаляют пары продукта, при этом из сульфида железа генерируют часть FeO.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что исходное сырье обрабатывают при 1300°C.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что в качестве окислительного газа используют смесь кислорода и воздуха с содержанием кислорода по меньшей мере 35%, предпочтительно 40%.

16. Способ по п.3, отличающийся тем, что газ-носитель вводят ниже поверхности ванны расплава.

17. Способ по п.13, отличающийся тем, что полученные пары продукта затем окисляют путем добавления воздуха или другого источника кислорода с получением оксида цинка.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что полученные пары продукта окисляют при температуре, превышающей 1000°C, парциальном давлении кислорода менее 0,1 бар в сосуде, являющемся составной частью реакционного сосуда или отдельной камерой дожигания, из которой отходящие газы быстро закачивают путем охлаждения струями воды для минимального образования в полученном оксиде цинка сульфата.

19. Способ обработки исходного материала, содержащего сульфид цинка и сульфид железа, включающий отделение цинка от железа, отличающийся тем, что исходное сырье обрабатывают при 1300°C, парциальном давлении кислорода  $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  бар с получением ванны расплава штейна, однородно смешанного с фазой шлака, из которой удаляют и транспортируют с помощью газа-носителя, вводимого в ванну, пары продукта, из которых выделяют цинк в виде оксида цинка, при этом из сульфида железа генерируют часть FeO.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что цинк в виде окиси цинка выделяют из паров путем окисления или воздухом, или другим источником кислорода при парциальном давлении кислорода менее 0,1 бар и температуре, превышающей 1000°C.

Приоритет по пунктам:

14.11.90 по пп.1, 3 - 5, 7, 8, 10, 13 и 15.

12.03.91 по пп.2, 6, 9, 11, 12, 14 и 16 - 20.

50

55

60

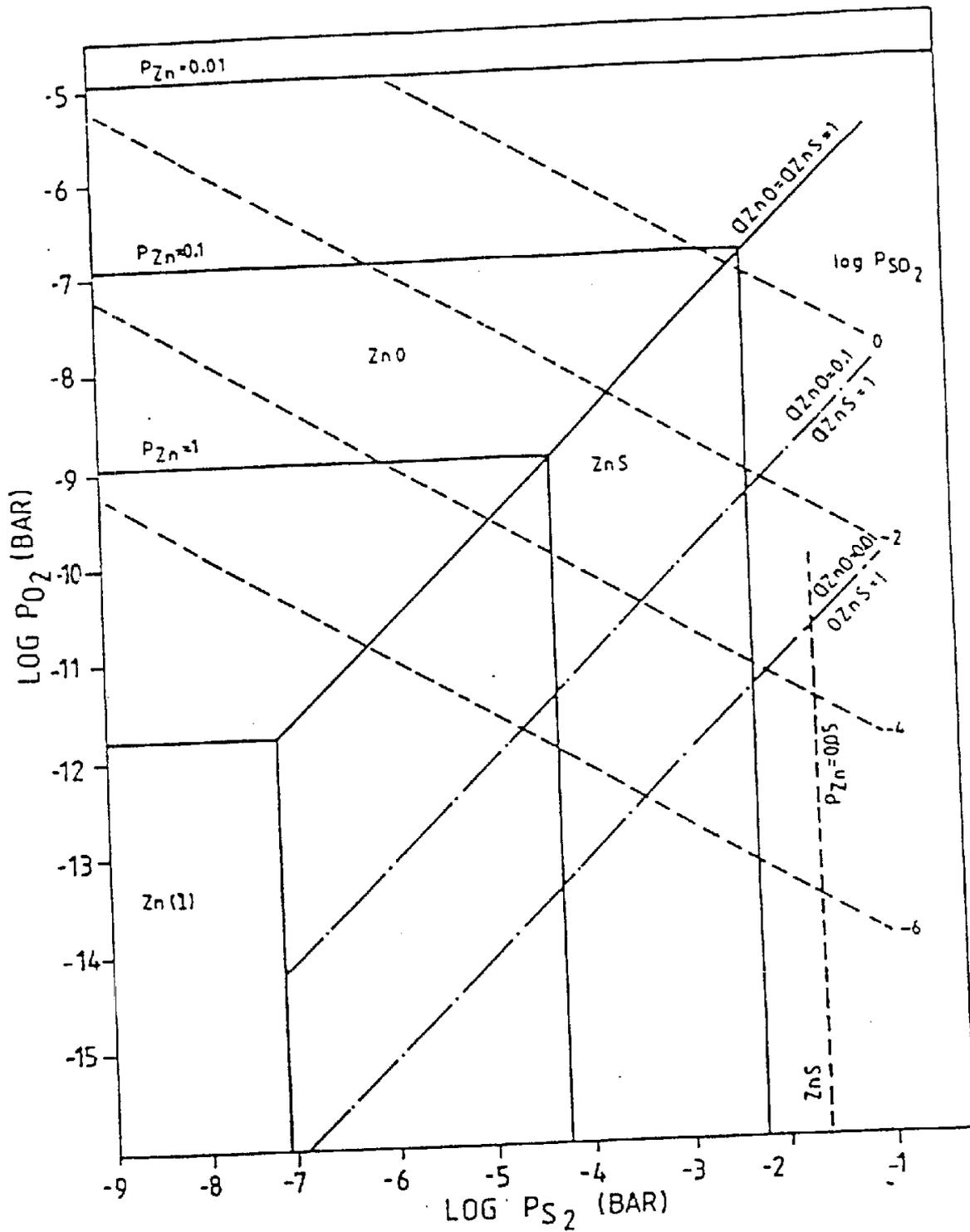
Таблица 1

Газ	Шлак	Штейн	Пары	
Zn	6	5	89	-
Fe	59	40	1	-
Cu	4	96	следы	-
Pb	следы	1	99	-
In	-	10	90	-
Sn	1	следы	99	-
Ag	-	80	20	-
SiO <sub>2</sub>	98	1	1	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	-	-	-
MgO	100	-	-	-
	1	17	следы	82

RU 2109077 C1

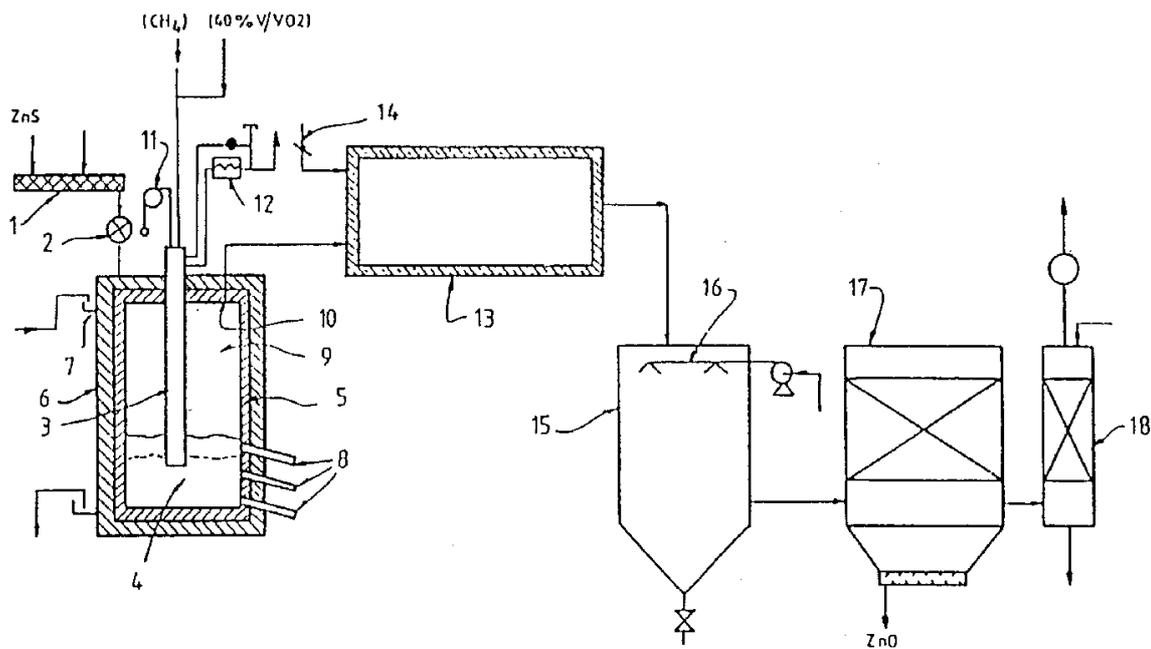
RU 2109077 C1

RU 2109077 C1



Фиг.2

RU 2109077 C1



Фиг.3