

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202000213 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.06.30(51) Int. Cl. C22B 3/06 (2006.01)  
C25C 1/18 (2006.01)  
C25C 1/12 (2006.01)  
C25C 1/06 (2006.01)  
C25C 1/16 (2006.01)(22) Дата подачи заявки  
2020.07.22

## (54) СПОСОБ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

(31) 1901378

(72) Изобретатель:

(32) 2019.12.23

Гайбуллаева Зумрат Хабибовна,

(33) TJ

Насымов Голибшо Такдирович,

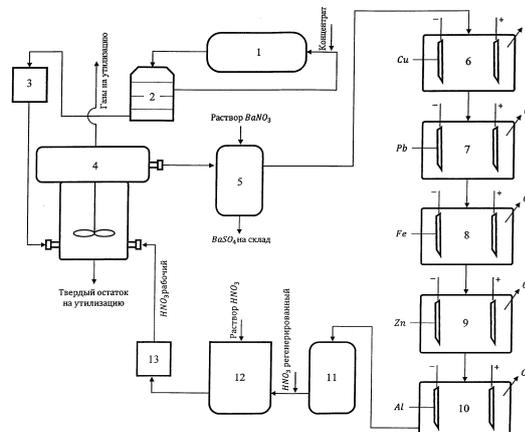
(96) 202000006 (TJ) 2020.07.22

Шарифов Абдумумин (TJ)

(71) Заявитель:

ГАЙБУЛЛАЕВА ЗУМРАТ  
ХАБИБОВНА (TJ)

(57) Изобретение относится к цветной металлургии, а именно к способам переработки галенитсодержащих концентратов, и может быть использовано для производства свинца, цинка, меди, железа, алюминия и других сопутствующих веществ состава свинцового концентрата. Цель изобретения - переработки галенитсодержащего концентрата до получения чистых металлов его состава и эффективное использование всех попутных продуктов выщелачивания концентрата. Поставленная цель достигается заявленным способом азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, включающим предварительный помол, фракционирование и электроосаждение металлов, причём выщелачивание галенитсодержащего концентрата осуществляют, после прохождения через дозатор-I, в нижней ступени двухступенчатого реактора при  $t=45-65^{\circ}\text{C}$  раствором азотной кислоты, путем перемешивания до полного растворения минералов концентрата в растворе азотной кислоты, образующуюся при выщелачивании концентрата смесь газов из сероводорода и оксидов азота выводят из реактора на утилизацию, раствор продуктов выщелачивания концентрата через мембранную перегородку реактора с верхнего уровня нижней ступени реактора выводят в осадитель сульфат-иона, осуществляют осаждение сульфат-иона эквивалентным количеством нитрата бария с образованием сульфата бария и азотной кислоты, причём твердый сульфат бария выводят из осадителя сульфат-иона, а очищенный от сульфат-иона и насыщенный азотной кислотой раствор нитратных солей металлов подают в электролизёры с графитовым анодом и металлическими катодами, где на одноимённых металлических катодах электролизёров осуществляют электроосаждение металлов, а на анодах выделяют газообразный кислород, с последнего электролизёра выводят оставшийся маточный раствор кислоты, очищают его от примесей, доводят до начальной концентрации и через дозатор-II отправляют по циклу в нижнюю ступень реактора.



A1

202000213

202000213

A1

## СПОСОБ АЗОТНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ГАЛЕНИТСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

МПК: С 25 С 1/00; С 25 С 1/12;  
С 25 С 1/18; С 25 С 1/06; С 25 С  
1/16; С 25 С 3/06

Изобретение относится к цветной металлургии, а именно, к способам переработки галенитсодержащих концентратов и может быть использовано для производства свинца, цинка, меди, железа, алюминия и других сопутствующих веществ состава свинцового концентрата.

Известен способ переработки галенитсодержащего концентрата при котором проводят восстановительную шахтную плавку предварительно агломерированного свинцового концентрата в присутствии кокса и воздуха. При этом, примеси с большим сродством к кислороду при плавке образуют шлаки, а с малым сродством к кислороду- восстанавливаются до металла и растворяются в свинце [1].

Недостатком известного способа является его многостадийность осуществления, в которых свинец частично переходит в различные продукты, переработка которых производится по специальным технологическим схемам, что осложняет процесс извлечения свинца из концентрата. Способ является энергоёмким, при его осуществление образуется большое количество газов, которое не утилизируется, что имеет серьёзное экологическое последствие на окружающую среду.

Известен способ извлечения свинца из полиметаллических сульфидных концентратов, согласно которому свинец выщелачивают из галенитсодержащего полиметаллического Кони- Мансурского концентрата при температуре 45-65°C, концентрации кислоты 0.5-3.0М в течении 70-90 мин [2].

Данный способ позволяет переработать полиметаллический галенитсодержащий концентрат до образования нитратных и сульфатных солей металлов, серной кислоты с сопутствующими газами (сероводород и оксиды азота), однако полностью не обеспечивает получение чистых металлов из свинцового концентрата, не утилизирует образующиеся сопутствующие

продукты требует проведения дополнительной переработки нитратных соединений свинца и других металлов.

Наиболее близким к заявленному изобретению является способом азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, включающий предварительный помол концентрата, фракционирование и электроосаждение свинца из азотнокислых электролитов, где при температуре 25-55°C и плотности тока 100-500А/м<sup>2</sup> на свинцовом катоде получен свинец, а на титановом аноде- диоксид свинца[3].

Недостатком способа является то, что из продуктов выщелачивания свинцовых концентратов электроосаждением выделяется только свинец в виде металла и оксидной формы, а остальные продукты выщелачивания галенитсодержащего концентрата не перерабатываются.

**Цель изобретение-** переработка галенитсодержащего концентрата до получения чистых металлов его состава и эффективное использование всех попутных продуктов выщелачивания концентрата.

Поставленная цель достигается заявленным способом азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, включающий предварительный помол, фракционирование и электроосаждение металлов, при чем выщелачивание галенитсодержащего концентрата осуществляют, после прохождения через дозатор-I, в нижней ступени двухступенчатого реактора при t=45-65°C раствором азотной кислоты, путем перемешивания до полного растворения минералов концентрата в растворе азотной кислоты, образующийся при выщелачивании концентрата смесь газов из сероводорода и оксидов азота выводят из реактора на утилизацию, раствор продуктов выщелачивания концентрата через мембранную перегородку реактора с верхнего уровня нижней ступени реактора выводят в осадитель сульфат-иона, осуществляют осаждение сульфат-иона эквивалентным количеством нитрата бария с образованием сульфата бария и азотной кислоты, причем твердый сульфат бария выводят из осадителя сульфат-иона, а очищенный от сульфат-иона и насыщенный азотной кислотой раствор нитратных солей металлов

подают в электролизёры с графитовым анодом и металлическими катодами, где на одноимённых металлических катодах электролизёров осуществляют электроосаждение металлов, а на анодах выделяют газообразный кислород, с последнего электролизёра выводят оставшийся маточный раствор кислоты, очищают его от примесей, доводят до начальной концентрации и через дозатор-II отправляют по циклу в нижнюю ступень реактора.

На рисунке представлена принципиальная технологическая схема предлагаемого способа азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, утилизации попутных продуктов выщелачивания и электроосаждения металлов, который осуществляется следующим образом. Концентрат подают в мельницу 1 и подвергают помолу до определённых степеней помола и на ситах 2 осуществляют фракционирование его частиц. Фракцию частиц с средним размером 63 мкм через дозатор 3 подают в нижнюю ступень реактора 4 для выщелачивания, а крупные фракции частиц возвращают в мельницу для дополнительного помола. В нижнюю ступень реактора 4 подают рабочий раствор азотной кислоты определённой концентрации и осуществляют турбулентное перемешивание смеси концентрата и раствора кислоты до растворения минералов состава концентрата в кислоте. Ступени реактора отделены друг от друга мембранной перегородкой или мембранным фильтром. При перемешивании смеси концентрата и раствора кислоты выдерживают турбулентный режим, чтобы интенсифицировать процесс растворения минералов концентрата в растворе кислоты с образованием нитратных соединений. По мере удаления от центра перемешивания, в верхних слоях устанавливается ламинарный режим с однородным составом раствора продуктов выщелачивания минералов состава галенитсодержащего концентрата.

Из реактора выводят смесь газов, образующихся при реакциях азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата. Смесь газов утилизируется по соответствующим технологиям для получения химических продуктов.

С верхней части нижней ступени реактора через мембранный фильтр высасывают раствор продуктов выщелачивания концентрата. Мембранный фильтр, предотвращая прохождению нерастворившихся частиц концентрата, обеспечивает однородную консистенцию раствора продуктов выщелачивания концентрата.

Из нижней части реактора выводят оставшийся твердый остаток выщелачивания галенитсодержащего концентрата и утилизируют его. Твердый остаток азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата в основном состоит из кремнезёма.

Раствор выщелачивания минералов галенитсодержащего концентрата состоит из смеси серной кислоты, нитратных и сульфатных солей металлов. Для выделения нитратных солей металлов от сульфат-иона раствор подают в осадитель сульфат-иона 5, куда подают также эквивалентное количество нитрата бария количеству сульфат-иона и осуществляют реакции взаимодействия сульфат-иона с образованием сульфата бария в виде твердого осадка и азотной кислоты. Сульфат бария отделяют от раствора и выводят из осадителя сульфат-иона.

Очищенный от сульфат-иона и насыщенный азотной кислотой раствор нитратных солей металлов последовательно подают в электролизёры 6-10 с графитовым анодом и металлическими катодами. Каждый электролизёр предназначен для выделения определенного металла, поэтому его катод сделан из одноименного металла, который выделяется электроосаждением на данном катоде. Электроосаждение металлов осуществляется по принципу: первым выделяется металл с наибольшим электродным потенциалом, и так последовательно согласно порядку уменьшения значений электродного потенциала осуществляется осаждение металлов на соответствующих электролизёрах с одноименными металлическими катодами. В последнем электролизёре на катоде осаждается металл с самым наименьшим электродным потенциалом.

Электродные потенциалы выделяемых металлов согласно [4]

расположены в следующем порядке:  $\text{Cu} = +0.34 \text{ В}$ ,  $\text{Pb} = -0.126 \text{ В}$ ,  $\text{Fe} = -0.44 \text{ В}$ ,  $\text{Zn} = -0,76 \text{ В}$  и  $\text{Al} = -1.66 \text{ В}$ . Согласно значениям электродного потенциала восстановление катионов из раствора азотнокислотного выщелачивания свинцового концентрата проходит на катоде в следующей последовательности:  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$   $\text{Al}$ .

При электролизе раствора продуктов выщелачивания галенитсодержащего концентрата параллельно осаждению металлов на катодах на графитовом аноде образуется газообразный кислород. Взаимодействием ионов водорода  $\text{H}^+$  и нитрата  $\text{NO}_3^-$  образуется азотная кислота, которая в добавок к имеющему количеству кислоты в растворе усиливает электролитическую среду процессов осаждения металлов на катодах и выделения кислорода на анодах электролизёров.

Из последнего электролизёра маточный раствор азотной кислоты выводят в сосуд 11, очищают от примесей и в концентрате 12 добавлением свежей порции кислоты доводят его концентрацию и расхода до рабочих показателей, далее раствор азотной кислоты через дозатор-П 13 возвращают в реактор выщелачивания концентрата 4.

В Таблице приведен материальный баланс способа азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, утилизации попутных продуктов и электроосаждение металлов.

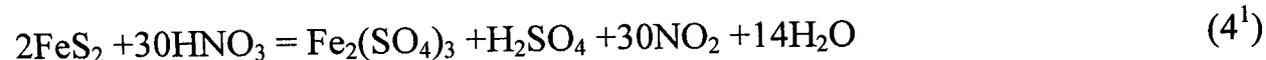
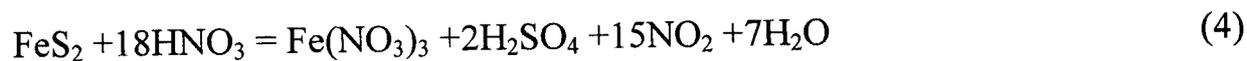
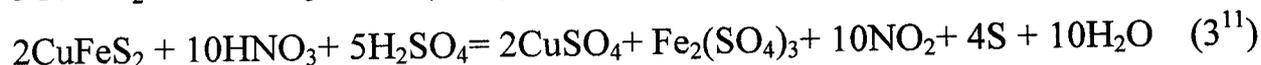
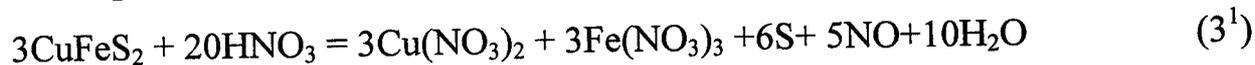
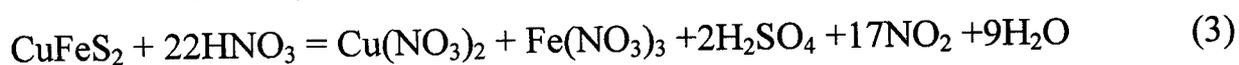
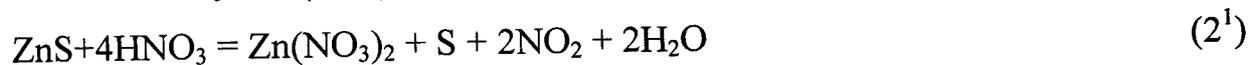
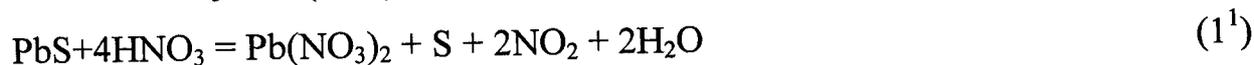
Теоретически при электроосаждение нитратных солей при выщелачивание 1000 кг галенитсодержащего концентрата вышеуказанного состава на соответствующих катодах электролизёров образуются:  $\text{Cu}$ -17.44 кг,  $\text{Pb}$ -398.43кг,  $\text{Fe}$ -177.0 кг,  $\text{Zn}$ -34.25 кг,  $\text{Al}$ -11.1кг, всего- 638.22 кг присутствующих в составе концентрата металлов

### **Пример.**

Для осуществления способа в качестве исходного сырья использован галенитсодержащий концентрат из месторождения Кони Мансур (Таджикистан) следующего состава, масс. %:  $\text{PbS}$ -46.0,  $\text{ZnS}$ -5.1,  $\text{CuFeS}_2$ -5.04,

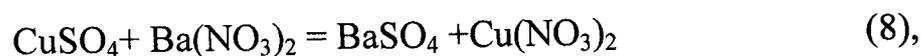
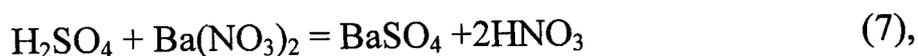
FeS<sub>2</sub>-34.64, SiO<sub>2</sub>-7.12, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.1. В 1000 кг концентрата данного состава количества отдельных минералов составляют, кг: PbS-460.0, ZnS-51.0, CuFeS<sub>2</sub>-50.4, FeS<sub>2</sub>-346.4, SiO<sub>2</sub>-71.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-21.0.

При выщелачивание вышеприведённого состава галенитсодержащего концентрата раствором азотной кислоты возможно протекание нижеследующих характеристических химических реакции:



Образуется твердо-жидко-газовая смесь продуктов. При этом, нитратные соли металлов, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> переходят в раствор, а H<sub>2</sub>S, NO и NO<sub>2</sub> выделяются как газовая смесь, SiO<sub>2</sub> остаётся нерастворимым в кислоте в виде твердого остатка. Из данной смеси газов отводят для утилизации, а в раствор добавляют нитрат бария Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> для осаждения сульфат иона.

При взаимодействии Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с сульфатсодержащими веществами состава раствора протекают реакции

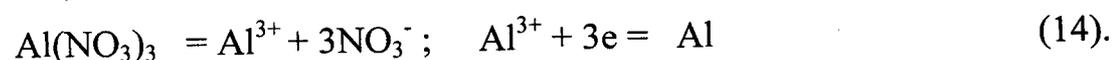
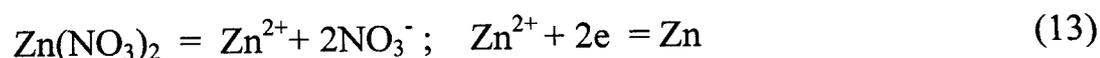
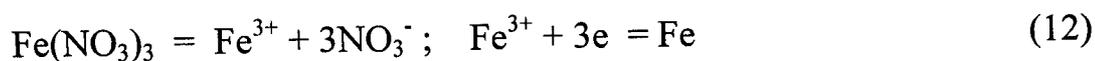
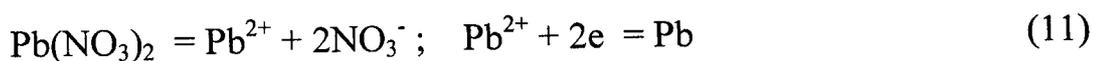
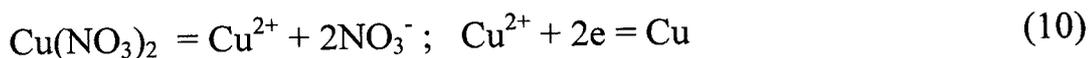


Сульфат бария BaSO<sub>4</sub> выпадает в осадок, его отделяют от раствора фильтрованием. Для осаждения сульфат-иона 1 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> расходуется 2,7 кг

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , но при этом образуются 2,4 кг  $\text{BaSO}_4$  и 1,3 кг  $\text{HNO}_3$ . Кислота используется в технологическом цикле, а  $\text{BaSO}_4$  является ценным химическим веществом.

Осуществление реакции (7-8) для удаления сульфат-иона из раствора нитратных соединений при переработке галенитсодержащего концентрата приемливо и по экономическим, и по технологическим соображениям, поскольку  $\text{BaSO}_4$  выпадает в осадок, что его можно будет легко выделить от раствора нитратных солей. Образующаяся при этом азотная кислота также используется в самом производстве, а сульфат бария находит широкое применение в качестве белого пигмента и других назначений.

При электроосаждении нитратов металлов протекают нижеследующие реакции электролиза нитратных солей:



Также протекает электролиз воды с образованием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ :



Катион  $\text{H}^+$  взаимодействует с анионом  $\text{NO}_3^-$  с образованием азотной кислоты:



На графитовом аноде разряжаются гидроксильные ионы и выделяется кислород:



На образование данного количества металлов расходуется 165.55 кг  $\text{H}_2\text{O}$ , при этом попутно также образуются 129.33 кг  $\text{O}_2$  и 1018.4 кг азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ . В итоге, после электролизёров образуются: металлы-638.22 кг; кислород-145.37 кг; азотная кислота-1814.5 кг; вода-273.75 кг. Азотная кислота

после очистки и доведения её концентрации возвращается в реактор для выщелачивания галенитсодержащего концентрата.

Предложенный способ азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата является безотходным, расход азотной кислоты до половины обеспечивается за счёт её образования при осаждении сульфат-иона и электролизе нитратных солей. Способ позволяет получить металлы состава концентрата, сульфат бария, кислород, сероводород и оксиды азота, которые являются важными химическими веществами с широкими назначениями.

#### Используемая литература:

1. Тяжелые цветные металлы и сплавы. Справочник, т.1, изд. ЦНИИЭИцветмета, Москва, 1999, с.379.
2. Малый патент РТ № 863, 19.01.2017, Бюл. №132
3. Электроэкстракция свинца из азотнокислых электролитов/ Астапчук С.В.// Дисс.. к.х.н., Красноярск, 2007, 126с.
4. [www/powerinfo.ru/potentials](http://www/powerinfo.ru/potentials).

Таблица

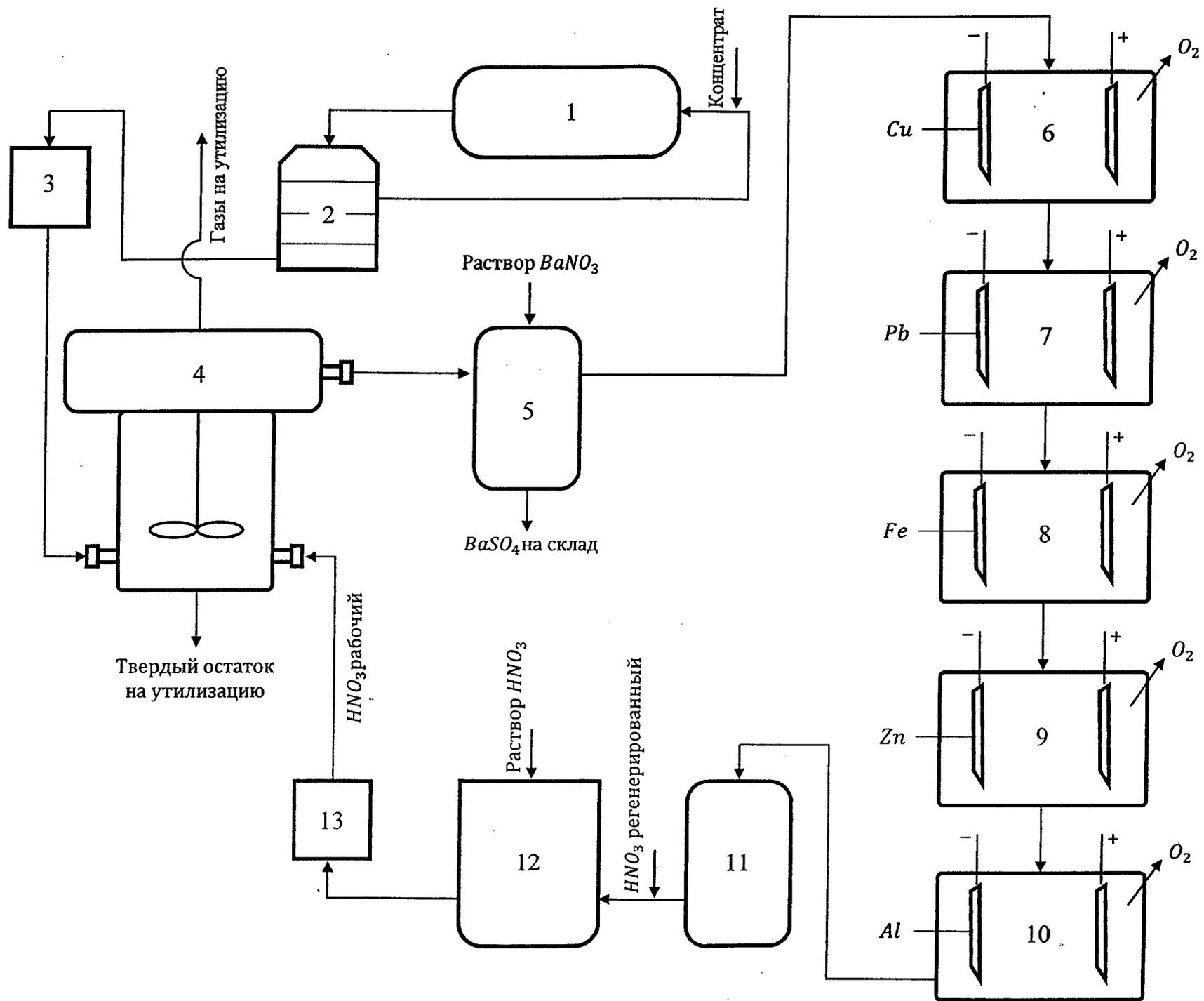
Материальный баланс способа азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, утилизации попутных продуктов и электроосаждение металлов.

№ п/п	Расход материалов		№ п/п	Образование продуктов	
	Вид материала	Кг		Вид продукта	Кг
1	галенитсодержащий концентрат	1000	1	металлы	638.22
2	азотная кислота	4040.6	2	сероводород	83.3
3	нитрат бария	1652.1	3	оксиды азота	2206.6
			4	кремнезём	71.2
			5	сульфат бария	1475.8
			6	кислород	129.33
			7	азотная кислота	1814.5
			8	вода	273.75
ВСЕГО		6692.7	ВСЕГО		6692,7

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ азотнокислотного выщелачивания галенитсодержащего концентрата, включающий предварительный помол, фракционирование и электроосаждение металлов, отличающийся тем, что выщелачивание галенитсодержащего концентрата осуществляют, после прохождения через дозатор-I, в нижней ступени двухступенчатого реактора при  $t=45-65^{\circ}\text{C}$  раствором азотной кислоты, путем перемешивания до полного растворения минералов концентрата в растворе азотной кислоты, образующийся при выщелачивании концентрата смесь газов из сероводорода и оксидов азота выводят из реактора на утилизацию, раствор продуктов выщелачивания концентрата через мембранную перегородку реактора с верхнего уровня нижней ступени реактора выводят в осадитель сульфат-иона, осуществляют осаждение сульфат-иона эквивалентным количеством нитрата бария с образованием сульфата бария и азотной кислоты, причем твердый сульфат бария выводят из осадителя сульфат-иона, а очищенный от сульфат-иона и насыщенный азотной кислотой раствор нитратных солей металлов подают в электролизёры с графитовым анодом и металлическими катодами, где на одноимённых металлических катодах электролизёров осуществляют электроосаждение металлов, а на анодах выделяют газообразный кислород, с последнего электролизёра выводят оставшийся маточный раствор кислоты, очищают его от примесей, доводят до начальной концентрации и через дозатор-II отправляют по циклу в нижнюю ступень реактора.

Рисунок



**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202000213**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

см. дополнительный лист

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)  
C22B 3/00, 3/04, 3/06, 3/20, 13/00, C25C 1/00, 1/02, 1/12, 1/16, 1/18

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	JP 2008081799 A (NIKKO KINZOKU KK) 10.04.2008	1
A	SU 864810 A1 (ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ) 10.09.1999	1
A	RU 2111270 C1 (ИНТЕК ПТИ ЛТД.) 20.05.1998	1
A	CN 101230470 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 30.07.2008	1
A	WO 1997/016230 A1 (DRINKARD METALOX, INC.) 09.05.1997	1

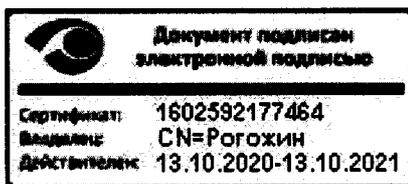
последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:  
«А» - документ, определяющий общий уровень техники  
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке  
«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее  
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.  
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения  
«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности  
«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории  
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом  
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **15/12/2020**

Уполномоченное лицо:  
Начальник Управления экспертизы



Д.Ю. Рогожин

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(дополнительный лист)

Номер евразийской заявки:

**202000213**

**КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (продолжение графы А)**

***C22B 3/06 (2006.01)***

***C25C 1/18 (2006.01)***

***C25C 1/12 (2006.01)***

***C25C 1/06 (2006.01)***

***C25C 1/16 (2006.01)***