

(19) C2 (11) 88928 (13) UA

(98) а/с 3, м. Київ, 03037

(85) 2007-05-21

(74) Петров Андрій Володимирович, (UA)

(45) [2009-12-10]

(43) [2007-08-27]

(24) 2009-12-10

(22) 2005-10-20

(12) Патент України (на 20 р.)

(21) а200705553

(46) 2022-01-05

(86) 2005-10-20 PCT/IB2005/003128

(30) 2004/8533 2004-10-21 ZA 2005/2363 2005-03-22 ZA 2005/7744 2005-09-26 ZA

(54) СПОСІБ ВИЛУГОВУВАННЯ ЦІННИХ МЕТАЛІВ З РУДИ В ПРИСУТНОСТІ ХЛОРИСТОВОДНЕВОЇ КИСЛОТИ СПОСОБ Выщелачивания ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ из РУДЫ В ПРИСУТСТВИИ соляной кислоты METHOD for leaching precious metals from ore in the presence of hydrochloric acid

(56) Заявка UA а200610990, пріор. 18.03.2004, публ. 15.11.2006 1 US 5571308 A, 05.11.1996 2 US 2584700 A, 05.02.1952 2 US 461573 1 A, 07.10.1986 2

(71) ЗА АНГЛО ОПЕРЕЙШЕНС ЛІМІТЕД ЗА АНГЛО ОПЕРЕЙШЕНС ЛІМІТЕД ЗА ANGLO OPERATIONS LIMITED

(72) NL Сміт Ян Т'єєрд NL Сміт Ян Т'єєрд NL Smit Jan Tjeerd ЗА Стейл Йоханн Ду Тоїт ЗА Стейли Йоханн Ду Тоїт ЗА Steyl Johann Du Toit

(73) ЗА АНГЛО ОПЕРЕЙШЕНС ЛІМІТЕД ЗА АНГЛО ОПЕРЕЙШЕНС ЛІМІТЕД ЗА ANGLO OPERATIONS LIMITED

Способ выщелачивания ценного металла из руды, содержащей указанный ценный металл. Способ включает следующие стадии: выщелачивание руды в присутствии соляной кислоты с образованием растворимого хлорида металла в растворе для выщелачивания, добавление диоксида серы в раствор для выщелачивания, добычу сульфата металла или сульфита металла из раствора для выщелачивания и регенерацию хлористоводородной кислоты. В качестве руды может быть использована оксидная руда цветного металла, такая как оксидная цинковая руда, латеритовая никелевая руда, такая как сапролит или лимонит, сульфидная руда или титановая руда. Ценный металл обычно выбирают из группы, включающей Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, металлы платиновой группы и золото. Металлом в составе сульфата металла или сульфита металла может быть ценный металл или менее ценный металл, такой как магний. Регенерированную хлористоводородную кислоту направляют в рециркуляционную систему в процесс выщелачивания.

Спосіб вилугування цінного металу з руди, яка містить зазначений цінний метал. Спосіб включає наступні стадії: вилугування руди в присутності хлористоводневої кислоти з утворенням розчинного хлориду металу в розчині для вилугування, додавання діоксиду сірки в розчин для вилугування, видобування сульфату металу або сульфіту металу з розчину для вилугування та регенерацію хлористоводневої кислоти. Як руда може бути використана оксидна руда кольорового металу, така як оксидна цинкова руда, латеритна нікелева руда, така як сапроліт або лімоніт, сульфідна руда або титанова руда. Цінний метал звичайно вибирають із групи, яка включає Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, метали платинової групи та золото. Металом у складі сульфату металу або сульфіту металу може бути цінний метал або менш цінний метал, такий як магній. Регеновану хлористоводневу кислоту направляють у рециркуляційну систему в процес вилугування.

A process for leaching precious metal from an ore containing precious metal. The process includes the following steps: leaching the ore in the presence of hydrochloric acid with the formation a soluble metal-chloride salt in a leach solution; adding sulphur dioxide to the leach solution; recovering a metal-sulphate or metal-sulphite salt from the leach solution; and regenerating hydrochloric acid. The oxidic nonferrous metal ore may be used as the ore, such as a zinc oxide ore; a lateritic nickel ore, such as a saprolitic or limonitic ore; a sulphide ore or a titanium ore. The precious metal is typically selected from the group consisting of Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, platinum group metals and gold. The metal in the metal-sulphate or sulphite salt may be the precious metal, or may be a metal of less value than the precious metal, such as magnesium. The regenerated hydrochloric acid is recycled within the leaching process.

1. Спосіб вилуговування цінного металу з руди, що містить вказаний цінний метал, у якому здійснюють вилуговування руди в присутності хлористоводневої кислоти з утворенням хлориду металу, розчинного в розчині для вилуговування, додають діоксид сірки в розчин для вилуговування в присутності тривалентного заліза з утворенням сульфату або сульфіту металу та одночасною регенерацією хлористоводневої кислоти, та видобувають цінний метал з розчину для вилуговування; де цінний метал вибирають з групи, що містить Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, Ag, метали платинової групи та золото.
2. Спосіб за п. 1, у якому сульфат металу або сульфід металу характеризується формулою $MeSO_x \cdot yH_2O$, де Me означає метал, x дорівнює 3 або 4, а y дорівнює 0 або більше.
3. Спосіб за будь-яким з пп. 1 або 2, у якому джерелом металу в складі сульфату металу або сульфіту металу головним чином є руда.
4. Спосіб за п. 2, у якому значення y становить від 0 до 3.
5. Спосіб за п. 4, у якому y дорівнює 0.
6. Спосіб за п. 4, у якому y дорівнює 1.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому тривалентне залізо утворюють шляхом додавання до розчину для вилуговування окисника для окислення двовалентного заліза з руди.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому рудою переважно є оксидна або силікатна руда, що містить основний метал.
9. Спосіб за п. 8, у якому рудою є оксидна цинкова руда.
10. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, у якому рудою є латеритна нікелева руда.
11. Спосіб за п. 10, у якому латеритною рудою є сапролітова або лімонітова руда.
12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, у якому рудою є сульфідна руда.
13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, у якому рудою є титанова руда.
14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, у якому рудою є алюмінієва руда.
15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому сульфат металу або сульфід металу осаджують із розчину для вилуговування.
16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, у якому сульфат металу або сульфід металу видобувають із розчину для вилуговування методом кристалізації з упарюванням.
17. Спосіб за будь-яким з пп. 1-16, у якому металом у складі сульфату металу або сульфіту металу є магній.
18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому сульфат металу або сульфід металу додатково обробляють в умовах, у яких утворюється діоксид сірки або триоксид сірки, або їх суміш.
19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому цінний метал видобувають незалежно від солі металу, яка утворюється при додаванні діоксиду сірки.
20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому регенованою хлористоводневою кислотою є надазеотропна кислота.
21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому розчин хлориду металу являє собою лужний розчин.
22. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому сульфатом металу або сульфідом металу є сульфат лужного металу або сульфід лужного металу.
23. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому регеновану хлористоводневу кислоту рециркулюють в процес вилуговування.
24. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому хлористоводнева кислота, призначена для вилуговування руди, є присутньою у складі сольового розчину.
25. Спосіб за п. 24, у якому як сольовий розчин використовують від приблизно 10% до

приблизно 90% насичений розчин хлориду магнію, від приблизно 10% до приблизно 90% насичений розчин хлориду цинку або від приблизно 10% до приблизно 90% насичений розчин хлориду іншого металу.

26. Спосіб за п. 24, у якому як сольовий розчин використовують від приблизно 25% до приблизно 40% насичений розчин хлориду магнію, від приблизно 25% до приблизно 40% насичений розчин хлориду цинку або від приблизно 25% до приблизно 40% насичений розчин хлориду іншого металу.

27. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому сульфат металу або сульфід металу використовують для одержання оксиду металу.

28. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому сульфат металу або сульфід металу піддають термічному розкладанню для одержання оксиду металу та діоксиду сірки, оксиду металу та триоксиду сірки або оксиду металу та суміші діоксиду сірки та триоксиду сірки.

29. Спосіб за п. 27 або 28, у якому оксид металу вибирають із групи, яка включає оксид магнію, оксид цинку, оксид заліза та оксид алюмінію.

30. Спосіб за п. 28, у якому діоксид сірки, триоксид сірки або їх суміш використовують для одержання сірчаної кислоти, яку у свою чергу повертають у процес вилуговування для регенерації хлористоводневої кислоти.

31. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому цінний метал вилуговують з руди при температурі від приблизно кімнатної температури до приблизно температури кипіння розчину хлориду металу для вилуговування.

32. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому концентрація діоксиду сірки в розчині становить принаймні 30%.

33. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому додатково використовують каталізатор для прискорення реакції процесу.

34. Спосіб за п. 33, у якому каталізатор вибирають із групи, яка включає мідь у розчині, графіт або вугілля.

Даний винахід стосується способу обробки сольовим розчином хлориду, при якому відбувається накопичення або регенерація соляної кислоти, та способу вилуговування металів з руди хлоридним розчином. Спосіб є економічним і прийнятним з екологічної точки зору гідрометалургійним процесом для видобування цінних металів з руд або концентратів.

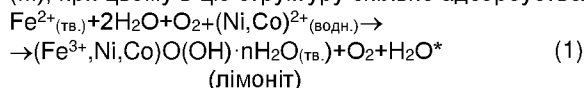
Відоме використання відносно концентрованих сольових хлоридних розчинів як середовища для вилуговування неблагородних металів, один з останніх варіантів включає спосіб гідравлічного видобування міді Оутокумпу, описаний у ряді патентів, таких як WO 2003/35916, WP 2003/89675 та ін. Відомо, що хлоридні сольові розчини високої іонної сили в основному забезпечують більш швидке та більше повне вилуговування у порівнянні зі звичайним відносно розведеним сульфатним середовищем. Однак видобування розчинених цінних матеріалів з таких сольових розчинів являє собою трудомісткий процес і виключає стандартну електролітичну обробку.

Протягом багатьох років дослідження в багатьох установах були спрямовані на застосування соляної кислоти (хлоридного середовища) для вилуговування нікелю з латеритних руд, насамперед, слід згадати роботи в цій галузі, проведені в університеті ім. Н.М. Райса у м.Лідс (N.M. Rice of Leeds University (див. Rice, 1989). При обробці обох типів руди, типового силікату (серпентину) і оксидної руди (лімоніту), спостерігалися оптимальні кінетичні параметри, що свідчило про можливість застосування зазначеної системи для вилуговування цінних металів, таких як нікель, з ряду матеріалів типу латеритів. Особливий інтерес являє швидка кінетика (1год.) вилуговування при високій температурі, звичайно більше 80°C, в 4М розчині соляної кислоти. Була розроблена концептуальна схема (Rice і Strong, 1974) з використанням вилуговування соляною кислотою для солюбілізації цінних кобальту та нікелю, які потім видаляли екстракцією розчинником з наступним гідролізом і одержували у вигляді гідроксиду нікелю (з використанням магнезії як нейтралізуючого агента), відповідно. Основними компонентами, які вносять вклад у споживання дорогої соляної кислоти, є домішки, такі як залізо та магній. Хлорид заліза видаляють із розчину екстракцією розчинником і обробкою на стадії випалу з розпиленням, при цьому утворюється стійкий гематит і регенерується соляна кислота, яка направляється в рециркуляційну систему на стадію вилуговування. Аналогічним чином, хлорид магнію обробляють на стадії випалу з розпиленням, при цьому утворюється магнезія (яку використовують як комерційний побічний продукт і/або використовують як нейтралізуючий агент) і регенерується соляна кислота (повертається в рециркуляційну систему на стадію вилуговування).

Встановлено, що приблизно 70% всесвітніх природних запасів нікелю міститься в латеритній руді. У цей час тільки приблизно 40% нікелю, що випускається в промисловості, екстрагують із латеритних руд і передбачається, що до 2012 року ця величина зросте приблизно до 50% (розрахунки Dalví та ін., 2004). Таким чином у даний час існує необхідність у розробці нового процесу для видобування нікелю та кобальту з латеритних родовищ, які характеризуються значно більш низькими експлуатаційними характеристиками й насамперед більш низькими капітальними витратами в порівнянні із сучасними технологіями. Більше того, з урахуванням запасів у майбутньому та росту потреби в нікелі приблизно на 4% (залежно від різних факторів) потреба у виробництві нікелю буде становити 40000-45000 тонн на рік нікелю, що випускається у промисловості, щоб задовольнити потреби (розрахунки Dalví та ін., 2004). Навіть якщо використовувати додаткову розробку нових джерел (запасів) невеликих сульфідних родовищ, основні проекти, що передбачають нові способи розробки латеритів (такі, як проекти з кислотного вилуговування при високому тиску Goro і Ravensthorpe, нові ливарні печі, такі як печі Kopiambo, і нові способи гідрометалургійної сульфідної обробки, такі як спосіб "Voisey's Bay"), всі ці способи не зможуть задовольнити потреби.

Геологія та мінералогія

Економічність обробки латериту в значній мірі залежить від якості та складу оброблюваної руди. Латеритні родовища нікелю включають два основні шари (горизонти), тобто лімонітовий (гідратовані оксиди заліза) поверхневий матеріал (низький вміст нікелю та магнію, високий вміст заліза) і більш глибокий шар сапролітовий (гідросилікати магнію) матеріал (високий вміст нікелю та магнію, низький вміст заліза). Зазначені шари утворюються при ерозії вихідної скельної породи, яка у свою чергу утворюється із закристалізованого розплаву породи у формі мінералів Fe-Mg-Si-O. Вихідна скельна порода містить Ni (~0<2%) і Co, тому що ці метали можуть замінити Fe і Mg (однакова валентність і радіус іонів) у кристалічній ґратці зазначених силікатів. Первинні серпентинові мінерали, Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄, утворюються з вихідної породи в процесі серпентинізації при підвищених температурі та тиску (у присутності води під поверхнею землі). Цей процес приводить до природного збагачення нікелю (<0,5% Ni). Як спільний продукт у зазначеному процесі серпентинізації утворюється також магнетит, що є крім деяких вихідних скельних порід (таких як олівін), основним джерелом Fe у процесі ерозії. Латеритизація відбувається, якщо первинний серпентин (вміст якого залежить від ступеня серпентинізації) і асоційовані залишки вихідної породи (насамперед мінерали, такі як олівін) піддаються тривалій ерозії, насамперед у вологих тропічних регіонах (так називаний процес латеритизації) на поверхні землі або в прилеглих шарах. У процесі латеритизації Ni та Co концентруються в 3-30 разів у порівнянні з вихідною породою. Процес латеритизації є динамічним, а глибинний розріз в основному являє собою моментальний знімок, причому в самому нижньому шарі знаходиться порівняно недавно змінена порода, тобто поверхнева вода (підкислюється при розчиненні CO₂ і органічних кислот) розчиняє та вилуговує Ni, Mg, Si, Fe (у вигляді Fe²⁺) і Al (щоб знизити рухливість), у міру того, як вода просочується через глибинний розріз. У поверхневих шарах залізо швидко окиснюється й осаджується у вигляді аморфного гідроксиду заліза (III), при цьому в цю структуру спільно адсорбується Ni (звичайно 1,5% Ni) і практично весь Co:



* - Зазначений процес є нерівноважною реакцією, що свідчить про складності процесу осадження в природі. Fe²⁺ вилуговується та розчиняється в окиснювальних умовах з обох типів оксидів заліза, таких як магнетит, магеміт і т.п., і силікатів Mg(Fe), таких як олівін і ортопіроксен. Тверда речовина (зазначена праворуч), яка знову утворилася, ймовірно включає осаджений гідроксид заліза (Fe(OH)₃) у вигляді

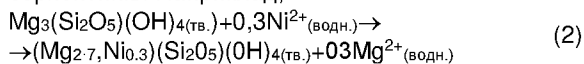
проміжної фази.

Згодом кристалічність матеріалу поліпшується й утворюється перша форма гетиту (основний компонент оксидних відкладень) і поступово перетворюється (з верхніх шарів до нижніх) у найбільш стабільну природну форму, тобто в гематит. У кристалічній ґратці гематиту у вологому в окиснювальному Ni-латеритному навколишньому середовищі не можуть накопичуватися Ni і Co, при цьому знижується його якість і утворюється верхня кора, так названий ферикрет (шар, який першим видаляється при розробці латеритних відкладень). Важливо відзначити, що Ni і насамперед Co також у значній мірі адсорбуються мінералами оксидів/гідроксидів Mn (в основному утворюються у формі жил або поверхневих відкладень на інших мінералах). Родовище Goro у Новій Каледонії та родовище Moa Bay на Кубі є прикладами відкладень, які в основному включають зазначений тип лімонітової зони в глибинному розрізі.

Множина лімонітових родовищ утворюється, коли надлишковий вільний кремній (у складі вихідної породи) повторно осаджується після його вилуговування з Mg-силікатної структури (серпентин, олівін і т.п.) у вигляді мікросталічного халцедонового кварцу. Звичайно зазначені процеси відбуваються за рахунок змін Eh і/або pH у глибинному розрізі. Мікросталічний халцедоновий кварц у більшості випадків повторно кристалізується в більш кристалічну фазу кварцу, при цьому утворюються вільні індивідуальні частинки кварцу від малого до великого розміру (прикладом руди такого типу є силікатні родовища Ravensthorpe та Jacare, тобто руди такого типу піддаються збагаченню з використанням фізичного видалення великих частинок кварцу).

У більш м'яких умовах ерозії, наприклад, в умовах більш сухого або холодного клімату, або в умовах обмеженого руху ґрунтових вод (поганий дренаж), ступінь вилуговування знижується й із кристалічної структури серпентину й олівіну в основному вилуговується магній. У результаті спостерігається одночасне збагачення інших менш рухливих компонентів мінералів, наприклад, Fe і Si, що приводить до перетворення первинних серпентину й олівіну в смектичні глини. Fe²⁺ також є менш рухомим, ніж Mg²⁺ і в такий спосіб заміщає Mg у кристалічній структурі знову утвореної смектичної глини. Таким чином зазначені глини Mg, Fe розрізняються за складом від збагачених магнієм сепіолітів до збагачених залізом нонтронітів. Поклади глини (якщо вони присутні) звичайно знаходяться між лімонітовою і сапролітовою зонами. Мінерали смектичної глини також фіксують Ni (більш ніж 1,5% Ni) у кристалічній ґратці, де нікель заміщає іони Fe²⁺ і Mg²⁺ у міжшарових положеннях. Для утворення смектичної глини потрібен доступ до кремнію, який є присутнім у вигляді включень мікросталічного халцедонового кварцу в глині. Прикладом такого родовища є поклади Murrin, які містять у глибинному розрізі перемежовані смектичні зони.

Незалежно від присутності або відсутності шару смектичної глини залишкові Ni, Mg, Fe і Si переходять у розчин. У міру зниження рівня ґрунтових вод їх pH зростає за рахунок реакцій з невивітраним скельним ґрунтом. Поблизу латеритної материкової скельної породи зі зміненою поверхнею поділу утворюються збагачені нікелем (більше 20% Ni) гідратовані Mg-силікатні мінерали (відомі як гарнієрити). Нікель повторно осаджується при більш лужних pH у порівнянні з магнієм, що приводить до збагачення нікелем Mg-силікатів, у результаті утворюються так названі гарнієрити (збагачені нікелем гідратовані Mg-силікати). Гарнієрити найпоширеніші в тектонічно активних шарах, таких як Нова Каледонія, і рідше зустрічаються в кратонних регіонах, таких як Бразилія або Західна Австралія. Вміст нікелю у вихідній скельній породі (ґрунті) у значній мірі визначає вміст нікелю в латеритних рудах, що утворюються. Між материковим ґрунтом або шаром гарнієриту (якщо він присутній) і шаром лімоніту або глини (якщо він присутній) розташовується перехідна зона, яка містить значно змінений магній-силікатний матеріал, названий сапролітовою зоною, тобто містить мінерали філосилікатної групи, які утворюються з первинного серпентину й вихідної скельної породи. При ерозії несерпентинізованої вихідної породи може також утворитися мікросталічний халцедоновий кварц, який залягає в найбільш проникних геологічних структурах, таких як зони поперечного зсуву, розламів, жил і тріщин. Згодом Fe і, насамперед, Ni (звичайно 2-3% Ni) заміщують Mg з утворенням вторинних "змінених" серпентинів. Наприклад,



Щоб зрушити рівновагу реакції вправо, необхідно, щоб концентрація нікелю в проникаючих ґрунтових водах була ненабагато вище, ніж у твердій фазі.

Нікель починає замінювати магній переважно в ділянках більш слабких зв'язків у структурі серпентину, тобто в положенні OH-зв'язків тетраедричної структури (так названий шар бруциту).

І, нарешті, у результаті нерівномірної ерозії (у розрізі) латеритного горизонту, а також за рахунок нерівномірної розробки окремі зразки руди, наприклад, сапроліт, можуть містити різні кількості інших руд, наприклад, лімоніт і/або глину. Таким чином, руда як сировина характеризується надзвичайно мінливим мінералогічним складом й пов'язаними з ним характеристиками переробки.

Основні джерела латеритного нікелю в усьому світі містять руди лімонітового типу й у меншому ступені руди сапролітового типу (Monhemius, 1987 і Elias, 2002).

Існуючі процеси

Слід знову зазначити, що при переробці нікелевої руди високої якості найбільш доцільною є економічність будь-якого використаного процесу. Важливою стадією переробки по можливості є збагачення. На жаль обидва типи руд, лімоніт і сапроліт із труднощами піддаються збагаченню, тому що Ni гомогенно змішаний з мінералами гетитом і магнієм-силікатом, відповідно. Існує певна можливість збагачення, але тільки якщо є присутнім крупний безрудний матеріал. Відсівання такого великого матеріалу можливо тільки, якщо він характеризується низьким вмістом Ni, такого як великий кварц, магнезит (MgCO₃) і силікат магнію й т.п.

Процес плавлення (Фіг.1)

На Фіг.1 показана схема переробки сапроліту методом плавлення. Руда містить 20-50% вільної води й на першій стадії її видаляють висушуванням. Потім руду прожарюють для видалення структурованої води з наступним відновленням Ni і Fe до металів у печі в суміші з коксом або вугіллям. Mg, Si і т.п. утворюють шлак, що дозволяє видалити рідкий розплавлений сплав Ni-Fe. Потім потрібне рафінування (переплав) для

видалення залишкових S, C і Si: при додаванні вапна утворює шлак CaS, а при окиснюванні повітрям відбувається перетворення C на газоподібний CO і Si в оксидний шлак. Якщо одержують феро-нікель, то незначну кількість Fe окиснюють у шлак, тому що феронікель використовують для виробництва нержавіючої сталі. При використанні способу виробництва штейну потрібне додавання S у піч для випалу у відновлювальних умовах. При цьому відбувається взаємодія з металевим Ni і (небажана) взаємодія з Fe з утворенням сульфідів. Зазначений матеріал потім плавлять, при цьому оксиди утворюють шлак, а сульфід утворюють штейн. Нарешті, через конвертор продувають повітря для окиснювання основної кількості Fe до шлаку. Особливості способу:

- температура плавлення шлаку залежить від SiO_2/MgO і FeO;
- і мінливість руди по складу необхідно усереднювати, щоб забезпечувати зазначену якість цільової сировини (розробка й усереднення руди збільшують витрати);
- економічні граничні показники якості рудної сировини для проектів "коричневого поля" (браунфілд - реконструкція старих підприємств) з низькою вартістю становлять приблизно 1,7% Ni, а для проектів "коричневого поля" з високою вартістю приблизно 2,1% Ni (Dalvi та ін., 2004), тобто процес обмежує показники матеріалів, які можна використовувати як цільову руду;
- до недоліків процесу плавлення відносяться високі капіталовкладення й енергетичні витрати, отже економічність процесу в значній мірі залежить від регіональних цін на енергоресурси;
- хоча видобування Ni є досить високим (~90%), вихід Co як побічного продукту або занадто малий або повністю відсутній, по-перше завдяки низькому вмісту Co у сапролітових рудах і по-друге за рахунок низького видобування (-50%), (Dalvi та ін., 2004).

Процес Карона (Фіг.2)

Спочатку руду висушують у роторній печі та випалюють у відновних умовах (звичайно як відновник використовують нафтове паливо). Ni і Co селективно відновлюються при приблизно 700°C до металів (приблизно 10% Fe частково відновлюється). Якщо вміст силікатів у сировині є підвищеним (за рахунок переробки великої кількості сапролітової руди), то відбувається повторна кристалізація форстериту (аморфного Mg-силікату) (який із труднощами відновлюється при 700°C) і при цьому відбувається захоплення Ni, тобто нікель не піддається вилугуванню. Аналогічним чином більш високі температури відновлення й надлишкове відновлення приводять до підвищеної можливості утворення тугоплавкої фази (при вилугуванні в системі аміак-карбонат амонію), тобто процес зводиться до кінетики залежно від видобування Ni і Co. Після охолодження сплав вилугують в атмосфері повітря в окислювальних умовах (повітря) у розчині аміак-карбонат амонію (pH~10). Вилужені Ni (Co) і Fe утворюють надзвичайно міцні амінокомплекси в розчині. Іон заліза (II) окиснюється до заліза (III) і гідролізується у вигляді желатинізованого гідроксиду заліза (Co спільно осаджується з гідроксидом заліза й значна частина не піддається відновленню). Після розділення системи рідина-тверда речовина, деяка кількість Ni і весь Co осаджуються у вигляді сульфідів у присутності газоподібного H_2S (Co є менш розчинним у порівнянні з Ni, але за рахунок високого співвідношення Ni:Co відбувається часткове осадження Ni). Розчин Ni (який не містить Co) потім упарюють з паром, при цьому утворюється основний карбонат Ni (тверда фаза) і CO_2 і аміак у газоподібній фазі. CO_2 і аміак регенерують для повторного використання при абсорбції водою з утворенням розчину аміаку-карбонату амонію. Кек карбонату нікелю або використовують як комерційний продукт, або піддають подальшій переробці з використанням множини методів кінцевої обробки для видобування Ni з карбонатів або з розчину. Ni і Co регенерують екстракцією розчинником або основний карбонат випалюють у роторній печі з утворенням NiO (продукт із низьким ступенем очищення). В іншому варіанті кек знову розчиняють у розчині сульфату амонію з утворенням сульфату нікель-амонію, який потім відновлюють до металевого нікелю в присутності газоподібного водню (див. Monhemius, 1987).

Особливості процесу:

- хоча цей спосіб можна використовувати для переробки великого числа деяких типів сапролітів (у порівнянні з методом кислотного вилугування при високому тиску), підвищений вміст Mg і силікатної форми підвищують кількість форстериту, що приводить до збільшення втрат нікелю;
- хоча основна кількість реагентів (аміак і CO_2) надходять у рециркуляційну систему процесу, спостерігаються значні втрати (насамперед за рахунок вилугування магнію, тобто утворення карбонату Mg-амонію), крім того, потрібні допоміжні реагенти для одержання продукту з відносно високим ступенем очищення;
- більше 60% сумарної споживаної енергії використовується на попередніх стадіях процесу (висушування вологої руди та відновний випал), у той час як на стадіях кінцевої обробки знову використовуються методи гідрометалургійної обробки, тобто процес із енергетичної точки зору є вкрай неефективним;
- фільтрація є неефективною у зв'язку з желеподібною природою осадженого гідроксиду заліза;
- низький вихід видобування для обох процесів: пірометалургійного (утворення форстериту) і гідрометалургійного (співосадження Co і блокування вилугуваних частинок за рахунок осадження Fe) процесів, загальний вихід Ni становить приблизно 75% і Co 50%.

Не слід очікувати, що зазначену технологію можна використовувати для розробки нових проектів у зв'язку з низьким видобуванням цінних металів і застосуванням сировини низької якості (переважно лімонітові руди), крім того, зазначені процеси вимагають високих витрат на енергію та реагенти (див. Dalvi та ін., 2004)

Процес кислотного вилугування при високому тиску (HPAL) (Фіг.3)

У металургії процес HPAL вважається відносно простим, на першій стадії використовують розкладання при високій температурі більше 245°C. Одержану суспензію нейтралізують вапном і декантують у протитечії, потім видаляють домішки й осаджують Ni і Co у вигляді сульфідів (H_2S) або гідроксидів (вапно), або безпосередньо видобувають Ni і Co екстракцією розчинником (схема Goro). Необов'язкові подальше очищення та розділення включають повторне розчинення (якщо при осадженні одержують тверду речовину) і очищення з використанням екстракції розчинником або селективного осадження. І нарешті, метал регенерують електролізом або відновленням воднем, або оксид нікелю одержують із використанням пірогідролізу (хлориди

використовують у вигляді SX або IX, у відмінності від хлоридів для процесу вилугування). Особливості процесу:

- цей спосіб можна використовувати для великого числа типів руди в порівнянні зі способом плавлення завдяки включенню лімонітового методу (запаси лімонітової руди вдвічі перевищують запаси сапролітової руди), але процес у значній мірі залежить від вмісту загальних поглиначів кислоти, тобто Al (із глини) і, насамперед, Mg (<4%);

- висока корозія, насамперед, якщо присутні хлориди (солі у воді), корозійну стійкість можна підвищити при використанні сплавів Ti високої якості, що приводить до збільшення вартості процесу;

- високі капіталовкладення за рахунок застосування устаткування під тиском і відповідних конструкційних матеріалів;

- витрати на реагенти є надзвичайно високими у зв'язку з поглиначами кислоти (Mg, Al) і необхідністю підтримувати рівень кислоти (за рахунок утворення бісульфатів), а також у зв'язку з необхідністю нейтралізації вапном (звичайно потрібне додавання 250-400кг/т кислоти, де нижня межа зазначена для переробки лімонітової руди з низьким вмістом Mg);

- проблеми при використанні автоклавів у зв'язку з утворенням накипу, що приводить до простоїв устаткування, насамперед при переробці сировини з підвищеним вмістом Mg і Al.

Розрахунки (Dalvi та ін., 2004) показали, що економічність способу HPAL у значній мірі залежить від якості сировини, тобто розрахована нижня межа якості сировини для нових проектів становить 1,3% Ni, без урахування компенсації за рахунок середнього споживання кислоти (див. проект Ambatory у Мадагаскарі) або при використанні найближчих джерел дешевої кислоти (наприклад, стадія плавлення сульфідів).

На Фіг.4 ілюструється неефективність процесу HPAL з урахуванням використовуваних реагентів. Установлено, що основною причиною споживання кислоти є Mg, причому усунути цей недолік можна тільки за рахунок переробки рудної сировини з низьким вмістом Mg (руда лімонітового типу). Крім того, приблизно половина вартості пов'язана з необхідністю заповнювати рівень реагентів (для компенсації утворення бісульфатів при даній температурі), які в дійсності не використовуються для вилугування. "Додаткову" кислоту потрібно також додавати для нейтралізації після вилугування під тиском. Чим вище густина пульпи (суспензії), тим у меншому ступені витрати на реагенти впливають на абсолютну вартість (вартість/фунти Ni). Однак, існує межа максимальної густини пульпи у зв'язку з обмеженнями за в'язкістю.

Альтернативні процеси з використанням сульфатів

У цей час у промисловості існує тенденція розробки та проектування ефективних способів атмосферного вилугування (ALP), насамперед у зв'язку зі зниженими капіталовкладеннями, а також для переробки як лімонітів, так і сапролітів. Звичайно лімонітову руду вилугують при високій залишковій концентрації кислоти, у той час як сапролітову руду (з більш високою здатністю до нейтралізації) потім використовують для нейтралізації залишкової кислоти та кислоти, що утворюється при гідролізі Fe. Комбінацію процесів HPAL і ALP використовували для розробки так названого способу кислотного вилугування при підвищеному тиску (EPAL), що у цей час використовують у проекті Ravensthorpe у Західній Австралії. Схеми процесів ALP і EPAL показані на Фіг.5.

Сутність процесів, представлених на Фіг.5, запатентована фірмою AMAX в 1970р.р. У способі AMAX пропонується також випал для часткового відновлення сапролітової руди, тобто для підвищення її здатності до нейтралізації, при цьому відбувається часткове видобування Ni. У процесі, описаному на Фіг.5, можна використовувати рециркуляцію будь-якого невилуженого нікелю із залишку (з якого вже видобута основна кількість Mg) у процес HPAL (Monhemius, 1987).

Особливості процесу:

- атмосферне вилугування характеризується низькою кінетикою, яку, однак, можна в значній мірі компенсувати низькими капіталовкладеннями, тобто за рахунок відносно дешевої тривалості обробки (у порівнянні із процесом HPAL);

- навіть якщо система атмосферного вилугування є ефективною при видаленні Fe (у процесі нейтралізації/гідролізу сапроліту), все ще спостерігаються значні втрати кислоти за рахунок надлишкового вилугування Mg (однак ці витрати можна частково компенсувати за рахунок додаткової енергії, одержаної при додатковому спалюванні сірки, а також за рахунок додаткового доходу при продажу нікелю);

- процес EPAL характеризується більшими енерговитратами та більшими капіталовкладеннями в порівнянні із процесом HPAL;

- при використанні атмосферного сульфатного процесу з незамкнутою системою виникають значні проблеми з утилізації $MgSO_4$, насамперед у зв'язку з постійно зростаючими обмеженнями охорони навколишнього середовища (насамперед при переробці рудної сировини з високим вмістом Mg).

В цілому процес EPAL характеризується мінімальним ризиком, тому що на стадії HPAL забезпечується високий вихід екстракції Ni та Co, і в той же час утворюються стійкі залишки Fe. Стадія кислотного вилугування характеризується мінімальними вимогами для нейтралізації й у той же час забезпечується додаткове видобування нікелю. Однак основні недоліки цього способу полягають у високих капіталовкладеннях та проблемі з Mg. При використанні процесу кислотного вилугування в повному обсязі в сульфатному середовищі потрібні надзвичайно агресивні (сильна кислота) умови вилугування, щоб забезпечити високий вихід екстракції Ni та Co. Такі умови у свою чергу викликають значні обмеження для нейтралізації при переробці сапролітового матеріалу, що приводить до значних втрат сульфатів за рахунок магнію в розчині й можливо у вигляді ярозиту в залишку. Високе споживання реагентів (якщо відсутні доступні джерела дешевих реагентів) і обмеження з охорони навколишнього середовища зводять до мінімуму економічність процесу. З цієї причини були розроблені альтернативні способи для рішення проблем з Mg. В одному з таких способів, запропонованих фірмою American Climax Inc. (попередня назва фірми AMAX), використовують кристалізацію без упарювання в автоклаві при 190-250°C для осадження сульфатів у вигляді моногідратів. Оскільки цей процес вимагає використання додаткового й дорогого автоклава, був запропонований процес SURAL (Sulzer, Швейцарія, регенерація Шульца з кислотним вилугуванням), у якій

використовують кристалізацію з упарюванням, при цьому одержують епсоміт ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Зазначений сульфат потім піддають термічному розкладанню з утворенням SO_2 (який перетворюють на сірчану кислоту на заводі з виробництва кислоти та направляють у рециркуляційну систему процесу HPAL) і нейтралізуючий агент, магнезю (MgO), яку направляють у рециркуляційну систему процесу (див. Monhemius, 1987). Недавно запатентований фірмою Skye Resources процес атмосферного кислотного вилуговування практично ідентичний процесу SURAL за винятком того, що стадія первинного вилуговування також є атмосферною. Крім того, процес фірми Skye характеризується менш гідратованою формою сульфату магнію, тобто після стадії кристалізації з упарюванням утворюється сульфат магнію із двома-трьома молекулами гідратної води (див. Hatch Feasibility Study, 2005). Процеси SURAL/Skye показані на Фіг.6. Особливості процесу:

- заміна витрат на реагенти на витрати на енергію/паливо є ефективною або неефективною залежно від регіону;

- кристалізація сульфату магнію із чистого розчину сульфату при упарюванні вимагає значних енерговитрат (високі енерговитрати при упарюванні), які перевищують кількість енергії для підтримання нормального водного балансу (що має особливе значення при збільшенні вимог до якості первинної рудної сировини).

Нові пропозиції процесів з використанням хлоридного середовища

Атмосферний процес хлоридно-кислотного вилуговування показаний на Фіг.6 (так називаний процес Jaguar, розроблений канадською фірмою з розвідки та розробки родовищ нікелю Jaguar Nickel Inc.). Цей процес включає стадію атмосферного вилуговування в розчині хлористоводневої кислоти, який містить високий вихідний рівень $MgCl_2$. Передбачається, що активність протону значно підвищується при збільшенні концентрації хлориду магнію у вихідному розчині (дослідження системи $HCl-MgCl_2-H_2O$ описані в статті Bates та ін., (1970), а також у статті Jansz (1983)). Вилуговування можна проводити у дві стадії, на першій стадії вилуговують Ni і Co у розчин, а на другій стадії контролюють видалення Fe . Припускають, що додаткова перевага гідролізу Fe із сольового розчину полягає в низькій активності води у сольових розчинах, що приводить до прискорення реакції дегідратування. У принципі гематит може утворюватися при атмосферній температурі, в іншому випадку (чиста сульфатна система) потрібно застосування автоклава, експлуатованого при значно більш високій температурі. Після видобування цінних металів розчин упарюють для забезпечення водного балансу й одержаний сольовий розчин хлориду магнію надходить у рециркуляційну систему на стадію вилуговування. Відвідний (з випарника) рідкий потік піддають пірогідролізу (див. реакцію на Фіг.7) і одержують магнезю (яку частково направляють у рециркуляційну систему як внутрішній нейтралізуючий агент) і газоподібний HCl . HCl потім конденсують і направляють у рециркуляційну систему в реактор для атмосферного вилуговування.

Концепція системи для сольового вилуговування латеритної руди та регенерації основної кількості кислоти з використанням пірогідролізу хлориду магнію вперше була запропонована Райсом і Стронгом (Rice and Strong, 1974), які запропонували використовувати екстракцію розчинником для видалення $FeCl_3$ із системи, потім стадію випалу з розпиленням для утворення стійкого гематиту та для регенерації еквівалентної кількості соляної кислоти. Як стверджується, спосіб Jaguar включає економічний підхід для обробки домішок заліза. Спосіб проводять при високій вихідній концентрації солі (розчин $MgCl_2$), що дозволяє здійснювати гідроліз заліза при контрольованій кислотності при $80-105^\circ C$. Однак економічні проблеми процесу Jaguar стають очевидними через значну кількість енергії, затрачуваної при упарюванні надлишку води з концентрованого розчину хлориду магнію перед пірогідролізом і після нього, що не порівнянн з економією при регенерації реагентів. Чим вище якість магнієвого матеріалу для вилуговування, тим більше води витрачається на стадії пірогідролізу в абсолютних одиницях, тобто на 1 кг оброблюваної руди (див. Фіг.8). Процес Jaguar швидко стає неефективним з погляду водного балансу, тому що при необхідності додавати додаткову кількість води в систему для поглинання великої кількості магнію зазначена кількість знову упарюється в процесі пірогідролізу. Аналогічно процесу Jaguar "негативний вплив" на водний баланс, пов'язаний з високим вихідним вмістом магнію в руді, спостерігається й у процесі Skye, але в меншому ступені (у цьому випадку для запобігання передчасної кристалізації сульфату в інших елементах системи), але за винятком того, що додана "додаткова" вода буде розподілена з відносною ефективністю в багатокорпусному випарнику/кристалізаторі й тільки гідратна вода із сульфату магнію буде впливати на високотемпературну (дорогу) стадію термічного розкладання. Чим нижче ступінь гідратування сульфату магнію, що утворюється, тим у меншому ступені вміст магнію в сировині впливає на ступінь упарювання на високотемпературній стадії регенерації реагенту (див. Фіг.8). Чим крутіше крива залежності (на Фіг.8), тим у меншому ступені додатково видобутий нікель (при переробці сапролітової руди високої якості) буде підвищувати вартість упарювання води в процесі високотемпературної регенерації реагенту.

Регенерація тепла також є низькоефективним процесом і ускладнюється в реакторах для пірогідролізу (Steinbach and Baerhold, 2002 і Adham and Lee, 2002). У цьому процесі потрібні рідкі матеріали, тому що хлористоводнева кислота конденсується у випарнику з нагріванням теплом, що відходить, при теплообміні. В іншому варіанті, якщо хлористоводневу кислоту видаляють на першій стадії, то спостерігаються втрати тепла для регенерації. Інший важливий фактор полягає у тому, що деякі домішки, такі як хлориди кальцію та натрію, не піддаються пірогідролізу й відповідну еквівалентну кількість хлоридів потрібно замінити на дорогі додаткові хлористоводневу кислоту або хлорид магнію. Слід також враховувати, що загальна ефективність реакції пірогідролізу значно нижча 100%.

Особливості процесу із замкнутою системою та з використанням пірогідролізу (процес Jaguar):

- пірогідроліз є доцільним при відносно низьких температурах ($\sim 500^\circ C$), але регенерація тепла утруднена (високі капіталовкладення) і відносно неефективна;

- процес Jaguar стає неекономічним при переробці латеритних руд з високим вмістом магнію, тобто зазначений процес призначений тільки для переробки лімонітових руд;

- домішки, такі як кальцій і натрій, не піддаються пірогідролізу й виникає необхідність у заміні еквівалентної кількості хлоридів на дорогі додаткові хлористоводневу кислоту або хлорид магнію.

Процес Jaguar не забезпечує поглинання значних кількостей магнію й тому є неконкурентноздатним у відношенні широко розповсюджених атмосферних процесів з використанням сульфатів, таких як процес Skye. Порівняно недавно був запропонований хлоридний процес (Myes та ін., 2005), призначений для виключення пірогідролізу, тобто для регенерації хлористоводневої кислоти за рахунок осадження сульфатів сірчаною кислотою (хімічна реакція представлена на Фіг.9). Принцип зазначеного процесу полягає у використанні хімічної осадкової кристалізації дешевою сірчаною кислотою з метою регенерації дорогої хлористоводневої кислоти на відміну від пірогідролізу. У процесі Intec використовують перетворення $\text{CaCl}_2/\text{SO}_4$. Принцип цього процесу аналогічний процесу Jaguar, але за винятком того, що тільки з рідкого відвідного потоку видаляють залізо й видобування Ni/Co проводять у присутності вапна. Потім з одержаного розчину осаджують магній у присутності вапна з утворенням магнезії (MgO). У ході всіх трьох операцій в основному відбувається заміна хлоридну катіона на еквівалентну кількість хлориду кальцію. Загальну кількість хлористоводневої кислоти, споживаної в системі, регенерують при додаванні сірчаної кислоти, що приводить до осадження сульфату кальцію (з низькою розчинністю). Регенована хлористоводнева кислота повертається через рециркуляційну систему в процес атмосферного вилуговування. Сірчана кислота та вапно у свою чергу можна регенерувати на стадії термічного розкладання сульфату кальцію. Однак проста термодинамічна модель реакції термічного розкладання (з використанням процесу HSC) виявляє деякі труднощі (див. Фіг.10).

Хоча концепція регенерації сірчаної кислоти та вапна становить інтерес, для термічного розкладання сульфатів потрібна висока температура, тобто потрібне споживання значної кількості енергії. При цьому можливе утворення надзвичайно вогнетривкого нереакційноздатного типу вапна. Крім того, у процесі термічного розкладання утворюється проміжна тверда фаза, що являє додаткові проблеми.

Особливості процесу із замкнутою системою та з використанням осадження сульфату кальцію (при додаванні сірчаної кислоти для регенерації хлористоводневої кислоти) (процес Intec):

- у зазначеному процесі одержують побічні продукти, що реалізуються (товарні), басаніт ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) і магнезія (MgO), однак виникають труднощі при очищенні побічних продуктів такого типу;
- малоімовірною є можливість економічної регенерації сірчаної кислоти та вапна методом термічного розкладання сульфату кальцію, реакції термічного розкладання відбуваються через утворення складних проміжних продуктів, продукт із вапна є вогнетривким, а процес вимагає великої кількості енергії;
- чим вище вміст магнію в рудній сировині, тим більше потрібно сірчаної кислоти та вапна, що приводить до зниження економічності при переробці сапролітової руди.

Таким чином існує необхідність у більш ефективному економічному процесі вилуговування для видобування цінних металів. Насамперед, існує необхідність у способі накопичення або регенерації хлористоводневої кислоти в хлоридному сольовому розчині для вилуговування, при цьому потрібно виключити необхідність упарювання великих кількостей води, яке потрібно при використанні пірогідролізу. Всі використовувані додаткові реагенти повинні бути недорогими, і повинна існувати можливість регенерації основних реагентів, використаних у процесі.

Стислий виклад суті винаходу

У першому варіанті здійснення даного винаходу пропонується спосіб вилуговування цінного металу з руди, яка містить зазначений цінний метал, що включає наступні стадії:

вилуговування руди в присутності хлористоводневої кислоти з утворенням хлориду металу в розчині для вилуговування,

додавання сірчаної кислоти в розчин для вилуговування, видобування сульфату металу з розчину для вилуговування й одночасна регенерація хлористоводневої кислоти. Сульфат металу характеризується формулою $\text{MeSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, де Me означає метал, а

у дорівнює 0 або більше, наприклад, від 0 до 3, більш краще 0 або 1.

Джерелом металу в сульфаті металу переважно є руда.

Рудою переважно є оксидна або силікатна металовмісна руда, така як оксидна цинкова руда.

Рудою може також бути латеритна нікелева руда, така як сапролітова або лімонітова руда.

В іншому варіанті рудою є сульфідна, титанова або алюмінієва руда.

Сульфат металу осаджують із розчину для вилуговування або видобувають із розчину для вилуговування кристалізацією при упарюванні.

Цінний метал вибирають із групи, яка включає Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, метали платинової групи та золото.

Металом у складі сульфату металу може бути цінний метал, і спосіб, крім того, включає стадію розкладання сульфату металу для видобування цінного металу.

В іншому варіанті металом у складі сульфату металу є менш цінний метал на відміну від цінного металу, такий як магній.

Сульфат металу можна обробляти в умовах, при яких утворюється діоксид сірки, триоксид сірки або їх суміш.

Цінний метал може бути видобутий незалежно від солі металу, яка утворюється при додаванні сірчаної кислоти.

Регенована хлористоводнева кислота може являти собою над-азеотропну кислоту.

Як розчин хлориду металу може бути використаний розчин солі лужного металу і/або аналогічним чином як сульфат металу використовують сульфат лужного металу.

Регенована хлористоводнева кислота може далі направлятися в рециркуляційну систему в процес вилуговування. Хлористоводневу кислоту, призначену для вилуговування руди, використовують у складі сольового розчину, наприклад, у вигляді від приблизно 10% до приблизно 90% насиченого розчину хлориду магнію, від приблизно 10% до приблизно 90% насиченого розчину хлориду цинку або від приблизно 10% до приблизно 90% насиченого розчину хлориду іншого металу. Більш краще, як сольовий розчин

використовувати від приблизно 25% до приблизно 40% насиченого розчину хлориду магнію, від приблизно 25% до приблизно 40% насиченого розчину хлориду цинку або від приблизно 25% до приблизно 40% насиченого розчину хлориду іншого металу. Ще більш краще як сольовий розчин використовувати приблизно 30% насичений розчин хлориду магнію, приблизно 30% насичений розчин хлориду цинку або приблизно 30% насичений розчин хлориду іншого металу.

Сульфат металу можна використовувати для одержання оксиду металу. Наприклад, сульфат металу піддають термічному розкладанню з утворенням оксиду металу та діоксиду сірки, триоксиду сірки або їх суміші. Оксид металу вибирають із групи, яка включає оксид магнію, оксид цинку, оксид заліза й оксид алюмінію. Діоксид сірки, триоксид сірки або їх суміш можна використовувати для одержання сірчаної кислоти, яку у свою чергу повертають у процес вилуговування для регенерації хлористоводневої кислоти.

Цінний метал вилуговують з руди при температурі від приблизно кімнатної температури до приблизно температури кипіння розчину хлориду металу для вилуговування.

Один або більше цінних металів, таких як кобальт, нікель, метали платинової групи, золото, срібло і/або мідь, можна селективно виділяти з розчину до утворення сульфату металу.

Домішки заліза і/або інші залишкові домішки, що утворюються після солюбілізації руди, видаляють із руди, наприклад, екстракцією розчинником з наступним пірогідролізом або гідролізом.

Концентрація сірчаної кислоти становить принаймні 30%, наприклад, приблизно 98%.

У другому варіанті здійснення даного винаходу пропонується спосіб вилуговування цінного металу з руди, що містить зазначений цінний метал, який включає наступні стадії:

вилуговування руди в присутності хлористоводневої кислоти з утворенням розчинного в розчині для вилуговування хлориду металу,

додавання діоксиду сірки в розчин для вилуговування, видобування сульфату металу або сульфіту металу з руди та одночасної регенерації хлористоводневої кислоти.

Сульфат металу або сульфіт металу характеризується формулою $MeSO_x \cdot yH_2O$, де Me означає метал, х дорівнює 3 або 4, а у дорівнює 0 або більше, наприклад, від 0 до 3, переважно 0 або 1.

Джерелом металу в складі сульфату металу або сульфіту металу переважно є руда.

Спосіб, крім того, включає стадію додавання окисника в розчин для вилуговування для окиснювання іонів двовалентного заліза до іонів тривалентного заліза.

Як руду використовують в основному оксидну або силікатну руду, яка містить метал, таку як оксидну цинкову руду.

Як руду використовують латеритну нікелеву руду, таку як сапротил або лімоніт.

В іншому варіанті як руду використовують сульфідну, титанову або алюмінієву руду.

Сульфат металу або сульфіт металу осаджують із розчину для вилуговування або регенерують із розчину для вилуговування кристалізацією при упарюванні.

Цінні метали вибирають із групи, яка включає Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, метали платинової групи та золото.

У способі можна використовувати каталізатор для прискорення реакції. Придатними каталізаторами є мідь у розчині, графіт або вугілля.

Як метал у складі сульфату металу або сульфіту металу представлений цінний метал, і спосіб, крім того, включає стадію розкладання сульфату металу або сульфіту металу для видобування цінного металу.

Як метал у складі сульфату металу або сульфіту металу може бути менш цінний метал, такий як магній.

Сульфат металу або сульфіт металу обробляють в умовах, у яких утворюється діоксид сірки, триоксид сірки або їх суміш.

Цінний метал можна видобувати незалежно від солі металу, яка утворюється при додаванні діоксиду сірки.

Регенованою хлористоводневою кислотою може бути над-азеотропна кислота.

Магній може бути видобутий з розчину для вилуговування перед додаванням діоксиду сірки і замінений на різні іони металу, такі як кальцій або свинець. Після видалення магнію та додавання діоксиду сірки утворюється сіль металу, наприклад проміжний сульфіт або сульфат. Проміжним сульфітом або сульфатом може бути сульфат кальцію, сульфіт кальцію, сульфат свинцю або сульфіт свинцю.

Як розчин хлориду металу може бути використаний лужний розчин.

Як сульфат металу або сульфіт металу може бути використаний сульфат лужного металу або сульфіт лужного металу.

Регенована хлористоводнева кислота може бути спрямована в рециркуляційну систему в процес вилуговування.

Хлористоводнева кислота, використана для вилуговування, може входити до складу сольового розчину, наприклад, у вигляді від приблизно 10% до приблизно 90% насиченого розчину хлориду магнію, від приблизно 10% до приблизно 90% насиченого розчину хлориду цинку або від приблизно 10% до приблизно 90% насиченого розчину хлориду іншого металу. Більш краще, як сольовий розчин використовують від приблизно 25% до приблизно 40% насиченого розчину хлориду магнію, від приблизно 25% до приблизно 40% насиченого розчину хлориду цинку або від приблизно 25% до приблизно 40% насиченого розчину хлориду іншого металу. Ще більш краще як сольовий розчин використовують приблизно 30% насичений розчин хлориду магнію, приблизно 30% насичений розчин хлориду цинку або приблизно 30% насичений розчин хлориду іншого металу.

Сульфат металу або сульфіт металу можна використовувати для одержання оксиду металу. Наприклад, сульфат металу або сульфіт металу піддають термічному розкладанню з утворенням оксиду металу та діоксиду сірки. Оксид металу вибирають із групи, яка включає оксид магнію, оксид цинку, оксид заліза або оксид алюмінію. Діоксид сірки можна використовувати для одержання сірчаної кислоти, яку у свою чергу можна використовувати в процесі вилуговування для регенерації хлористоводневої кислоти.

Проміжні сульфат або сульфід можуть бути піддані термічному розкладанню з утворенням оксиду металу, такого як оксид кальцію, і діоксиду сірки, триоксиду сірки або їх суміші. Діоксид сірки, триоксид сірки або їх суміш можна використовувати повторно для висалювання сульфатів або сульфідів з розчину для вилуговування та регенерації хлористоводневої кислоти.

Цінний метал вилуговують з руди при температурі від приблизно кімнатної температури до приблизно температури кипіння розчину хлориду металу для вилуговування.

Один або більше цінних металів, таких як кобальт, нікель, метали платинової групи, золото, срібло і/або мідь, селективно видаляють із розчину перед утворенням сульфату металу або сульфіду металу.

Домішки заліза і/або інші домішки, які утворюються після солюбілізації руди, можуть бути частково або повністю видобуті з розчину для вилуговування, наприклад, екстракцією розчинником з наступним пірогідролізом або гідролізом.

Концентрація сірчаної кислоти може становити принаймні 30%, наприклад, приблизно 98%.

Нижче винахід більш докладно розглянутий з посиланням на прикладені креслення, на яких показано:

Фіг.1 - принципова схема переробки сапроліту методом плавлення;

Фіг.2 - принципова схема кращої переробки лімоніту з використанням процесу Карона;

Фіг.3 - принципова схема переробки лімоніту (а також смектиту) з використанням процесу HPAL;

Фіг.4 - енерговитрати та поточні витрати для експлуатації процесу HPAL;

Фіг.5 - схеми процесів атмосферного вилуговування (ALP) і HPAL-ALP (EPAL);

Фіг.6 - принцип процесів Sural/Skye: кристалізація сульфату магнію та регенерація вихідних реагентів;

Фіг.7 - принцип процесу Jaguar: первинна регенерація реагентів з використанням пірогідролізу хлориду магнію;

Фіг.8 - порівняння (гіпотетичне) кількості упареної води в процесі пірогідролізу розчину хлориду магнію та у процесі термічного розкладання кристалічних сульфатів магнію;

Фіг.9 - принцип процесу Intec: первинна регенерація реагентів з використанням осадження сульфату кальцію;

Фіг.10 - термічне розкладання сульфату кальцію, див. модель процесу HSC;

Фіг.11 - принцип способу за даним винаходом: регенерація реагентів з використанням осадження та термічного розкладання сульфату магнію;

Фіг.12 - розчинність сульфату магнію залежно від зміни кількості хлориду магнію (див. модель AspenPlus);

Фіг.13 - активність іонів водню в розчині 0,5мол./кг HCl залежно від концентрації хлориду магнію та температури;

Фіг.14 - молярність іонів водню в розчинах: від 0 до 1мол./кг HCl і 2,5мол./кг MgCb і від 0 до 0,5мол./кг H₂SO₄ і 2,5мол./кг MgSO₄, відповідно, залежно від температури;

Фіг.15 - термічне розкладання сульфату магнію, див. модель HSC;

Фіг.16 - кристали сульфату магнію, осадженого із сольового розчину при різній температурі;

Фіг.17 - принципова схема способу за винаходом;

Фіг.18 - схема 1 способу за винаходом;

Фіг.19 - схема 2 способу за винаходом;

Фіг.20 - екстракція нікелю із сапролітових зразків;

Фіг.21 - екстракція кобальту із сапролітових зразків;

Фіг.22 - профілі екстракції всіх металів із сапроліту з використанням сольового розчину високої концентрації

Фіг.23 - екстракція нікелю з лімонітових зразків;

Фіг.24 - екстракція кобальту з лімонітових зразків;

Фіг.25 - профілі екстракції всіх металів з лімоніту з використанням сольового розчину високої концентрації;

Фіг.26 - екстракція нікелю із сілікатно-лімонітових зразків;

Фіг.27 - екстракція кобальту із сілікатно-лімонітових зразків;

Фіг.28 - профілі екстракції всіх металів із силікатного лімоніту з використанням сольового розчину високої концентрації;

Фіг.29 - вплив MgCl₄ на екстракцію нікелю;

Фіг.30 - фотографія типових кристалів (сканувальний електронний мікроскоп);

Фіг.31 - реактор з масляним обігрівом, на вставці зображений шприц для додавання реагентів;

Фіг.32 - спосіб переробки сульфідної руди;

Фіг.33 - хлоридний і сульфатний замкнуті цикли в інтегрованому процесі переробки сульфідної руди;

Фіг.34 - лабораторна установка для неокиснювального атмосферного вилуговування;

Фіг.35 - кінетика вилуговування в неокиснювальних умовах у присутності HCl при 90°C (+38-75мкм);

Фіг.36 - рентгеноструктурний аналіз (порошкова рентгенограма) кристалічного продукту.

Спосіб за даним винаходом являє новий загальний підхід з оптимізації реагентів і енерговитрат. Вихідний реагент, тобто HCl, регенерують, при цьому виключається необхідність у нейтралізації розчинів перед кристалізацією, одержаних після вилуговування, або необхідність у додаванні в систему свіжих реагентів. Ефективність даного підходу збільшується при використанні концентрованих сольових розчинів, що забезпечує додаткові переваги: 1) утворення дегідратованого кристалічного продукту, тобто зниження енерговитрат при термічному розкладанні (регенерація реагентів), 2) утворення дегідратованих стабільних продуктів гідролізу Fe (таких як гематит) при температурі навколишнього середовища, 3) швидка кінетика вилуговування внаслідок високої активності протонів і 4) вилуговування та видобування важливих побічних продуктів (наприклад, Pb, Ag).

Спосіб за даним винаходом призначений для вилуговування одного або більшої кількості цінних металів у розчині, який містить хлористоводневу кислоту, з якого цінний метал видобувають (регенерують) у вигляді твердого сульфату або сульфіду, при цьому відбувається одночасна регенерація хлористоводневої кислоти в розчині.

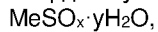
Цінний метал вилуговують з металовмісного матеріалу, який є сульфідним або несольфідним матеріалом. Наприклад, матеріал може бути метало-оксидною рудою, такою як оксидна цинкова руда, латеритною нікелевою рудою, такою як сапролітова або лімонітова руда, сульфідною рудою, алюмінієвою рудою або титановою рудою. Спочатку цінний метал утворює розчинний хлорид металу, потім утворюється твердий сульфат або сульфід.

Цінні метали переважно вибирають із групи, яка включає Zn, Cu, Ti, Al, Cr, Ni, Co, Mn, Fe, Pb, Na, K, Ca, метали платинової групи та золото.

Розчин хлориду металу може бути лужним розчином і/або сульфат металу є сульфатом лужного металу.

Сірчану кислоту звичайно при концентрації принаймні 30% (наприклад, приблизно 98%) або діоксид сірки додають у розчин, який містить вилужений цінний метал, при цьому одержують твердий сульфат або сульфід металу, який потім видобувають. У такому випадку для регенерації дорогого реагенту (хлористоводневої кислоти) використовують відносно дешевий реагент (сірчану кислоту або діоксид сірки), що приводить до значної економії засобів.

Твердий сульфат металу або твердий сульфід металу звичайно характеризується формулою:



де Me означає метал,

x дорівнює 3 або 4, і

y дорівнює 0 або більше, наприклад, від 0 до 3 і більш краще 0 або 1.

Розчин, який містить хлористоводневу кислоту, звичайно є сольовим розчином (тобто, хлоридним розчином), таким як приблизно від 10% до приблизно 90% насичений розчин хлориду магнію, приблизно від 10% до приблизно 90% насичений розчин хлориду цинку або приблизно від 10% до приблизно 90% насичений розчин хлориду іншого металу. Більш краще, якщо як сольовий розчин використовують приблизно від 25% до приблизно 40% насичений розчин хлориду магнію, приблизно від 25% до приблизно 40% насичений розчин хлориду цинку або приблизно від 25% до приблизно 40% насичений розчин хлориду іншого металу. Ще більш краще, якщо як сольовий розчин використовують 30% насичений розчин хлориду магнію, 30% насичений розчин хлориду цинку або розчин хлориду іншого металу або лужного металу. Вміст металу або лужного металу в сольовому розчині звичайно вибирають залежно від поглиначів кислоти, присутніх у розчині для вилуговування, а їх концентрації в більшості випадків вибирають таким чином, щоб забезпечити значне розходження в розчинності хлоридів і сульфатів.

Метал, який утворює катіон у складі хлориду і який являє собою основний компонент сольового розчину (середовище для вилуговування), переважно вибирають із основних катіонів, які поглинають кислоту та присутні у руді, яка призначена для вилуговування.

Концентрацію хлориду металу звичайно вибирають із урахуванням наступних цілей:

позитивний вплив на процес вилуговування, як описано, наприклад, для процесу Jaguar,

забезпечення вилуговування металу з руди, не перевищуючи розчинності хлориду металу в умовах вилуговування (в іншому варіанті, додають воду щоб виключити втрати хлориду у твердій фазі),

прискорення осадження відповідного сульфату або сульфіту - тобто концентрація металу є надлишковою відносно розчинності сульфату або сульфіту,

вплив на ступінь гідратації сульфату або сульфіту, що випав в осад, щоб ступінь гідратації одержаних солей була нижче в порівнянні з можливим ступенем гідратації солей, одержаних з нейтрального розчину сульфату або сульфіту, і

не перевищувати межі розчинності, необхідні на інших стадіях процесу. У цьому випадку потрібні різні робочі температури на різних стадіях процесу (в іншому варіанті, щоб не перевищити меж розчинності, на певних стадіях процесу додають воду).

Вихідну концентрацію хлористоводневої кислоти вибирають таким чином, щоб забезпечити високий ступінь вилуговування металу й одночасно відповідати вимогам поглинання кислоти рудою. Встановлено, що вилуговування при кінцевому рН0,5 або менше приводить до збільшення виходу видобування металу до величини більш ніж 80%. Однак зазначена величина залежить від природи руди, і спеціалістам у даній галузі техніки є очевидним, що задовільний ступінь вилуговування можна забезпечити при використанні інших матеріалів при більших величинах кінцевої рН, на відміну від досліджених у даному винаході.

Сірчану кислоту або діоксид сірки звичайно додають у розчин у достатній кількості, щоб сила регенованої хлористоводневої кислоти перевищувала концентрацію азеотропу, яка визначається розчинністю хлориду металу або хлориду лужного металу, у порівнянні із силою хлористоводневої кислоти, що утворюється після осадження у вигляді сульфату або сульфіту. Сольовий розчин характеризується низькою вихідною концентрацією, яка підсумовується з додатковою концентрацією хлориду металу в ході процесу вилуговування. Бажана кількість доданої сірчаної кислоти або діоксиду сірки в зазначений розчин повинна незначно перевищувати кількість, необхідну для компенсації концентрації кислотно-сольового розчину до вихідної величини. Інакше кажучи, вихідну незначну концентрацію хлориду металу не слід знижувати в процесі кристалізації відповідного сульфату або сульфіту. В іншому варіанті розчин після вилуговування розділяють на фракції, і тільки одну з них використовують для осадження сульфату або сульфіту, при цьому осадження відбувається залежно від розчинності, у той час як вихідний рівень хлориду не змінюється в інших необроблених фракціях.

Процес також включає стадію кристалізації для одержання кристалів сульфату металу або сульфіту металу з низьким вмістом гідратної води. В іншому варіанті для зниження витрат на зазначені реагенти для проведення зазначеної хімічної кристалізації використовують кристалізацію з упаруванням (у межах або при невеликому перевищенні стандартного водного балансу). Такий варіант стає можливим за рахунок одночасного впливу вихідної концентрації солі в розчині на ступінь осадження солі при упаруванні води. Більше того, спільне осадження Ni у межах кристалічної структури солі магнію звичайно переважає при кристалізації при низьких температурах. Тенденція Ni до спільної кристалізації значно знижується при проведенні хімічної кристалізації при температурі, близької до температури кипіння розчину при

температурі та тиску). Передбачається, що з використанням зазначеного способу можна одержати оксид магнію з високим ступенем чистоти, який можна використовувати як комерційний продукт і/або як нейтралізуючий агент. В іншому варіанті, якщо втрати нікелю є неприпустимими, то нікель видаляють перед кристалізацією з використанням хімічних методів, наприклад, іонного обміну, екстракції розчинником, дифузійного насичення (цементування), осадження й т.п. Крім того, відносно дорого хлористоводневу кислоту регенерують із використанням сірчаної кислоти або діоксиду сірки, які є відносно дешевими та доступними реагентами.

Пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ у сольовій системі відіграє надзвичайно важливу роль у безпосередньому використанні діоксиду сірки для осадження сульфату або сульфіту. У відсутності іона тривалентного заліза здатність розчину абсорбувати діоксид сірки надзвичайно мала в розчинах з високою вихідною концентрацією солі, тобто абсорбція в даній системі неефективна. Однак у присутності іонів тривалентного заліза відбувається безпосередня абсорбція газу розчином за рахунок реакції відновлення тривалентного заліза у двовалентне. Зазначена реакція супроводжується змінами в розчині, які, у свою чергу, приводять до кращого висалювання сульфату або сульфіту магнію.

Спосіб за даним винаходом, описаний у даному контексті, показаний на Фіг.11 і заснований на низькій розчинності сульфату магнію в розчині в присутності великих кількостей хлориду магнію у вихідному розчині. Додавання сірчаної кислоти в насичений розчин для вилуговування (PLS) приводить до осадження сульфату при одночасній регенерації хлористоводневої кислоти, яку повертають у рециркуляційну систему для повторного використання на стадії вилуговування в атмосферних умовах. На Фіг.12 показана передбачувана зміна розчинності сульфату магнію при підвищенні вихідного вмісту хлориду при використанні комерційного програмного забезпечення AspenPlus, призначеного для моделювання процесів.

Осаджений сульфат магнію у свою чергу піддається термічному розкладанню з утворенням магnezії (оксиду магнію) (для використання як нейтралізуючого агента) і газоподібного діоксиду сірки. Газоподібний діоксид сірки перетворюють на сірчану кислоту на установці для регенерації кислоти й повторно використовують на стадії хімічного осадження сульфату.

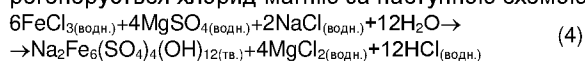
Крім зміни температури та вмісту води, важливим параметром у схемі процесу є концентрація сольового розчину. І навпаки, у процесі з використанням сульфату, такому як процес Skye, ступенями свободи є тільки температура та вміст води. У цьому випадку необхідно додавати більшу кількість води для запобігання небажаній кристалізації в потоці, і, отже, існує необхідність видалення більших кількостей води (на кг обробленої руди) для досягнення необхідного рівня кристалізації з упарюванням. Важливість такого "негативного" ефекту води значно підвищується при підвищенні вмісту магнію в руді. Навпаки, у даному винаході пропонується стадія хімічної кристалізації, а не процес упарювання. Таким чином водний баланс не залежить від вмісту магнію в рудній сировині. Крім того, внаслідок високої вихідної концентрації солі в способі за даним винаходом виникає одночасний ефект у процесі упарювання, який знаходиться у строгій залежності від водного балансу, що приводить до осадження більшої кількості сульфату магнію. Зазначений ефект компенсує неефективність хімічного осадження (внаслідок небажаної розчинності), при цьому не потрібно значно збільшувати витрати на енергію пари. Отже, система на основі змішаного хлорид-сульфатного електроліту підвищує експлуатаційну гнучкість процесу в порівнянні із простим процесом із закритою системою з використанням сульфату (див. спосіб Skye).

У цьому випадку пригнічується розчинність сульфату в системі при підтримці високої вихідної концентрації хлориду в системі. У той же час висока вихідна концентрація хлориду приводить до високої активності протонів і низької активності води. На Фіг.13 показаний тривимірний графік залежності активності протонів від температури та концентрації хлориду магнію.

Дана модель була розроблена спеціально для оцінки активності окремих іонів H^+ в електролітній системі $\text{HCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. На Фіг.13 показано, що активність окремих іонів H^+ (яка є важливим параметром, хоча не єдиним, який визначає швидкість руйнування латериту з метою видобування Ni) підвищується при додаванні вихідної солі, такої як MgCl_2 . При 65°C і в присутності 1M HCl спостерігається десятикратне зростання такої активності. На жаль спостережуваний ефект значно знижується при підвищенні температури. Отже, існує два протилежних ефекти: з метою забезпечення високої активності H^+ вилуговування слід проводити при зниженій температурі, і з іншого боку з метою перевищити бар'єр енергії активації на границі поділу тверда речовина/рідина вилуговування слід проводити при підвищеній температурі. Проте, при проведенні вилуговування, наприклад, при 85°C , активність H^+ підвищується практично у два рази в порівнянні з активністю в чистій системі $\text{HCl-H}_2\text{O}$. Цей факт становить особливий інтерес, тому що аналогічна "агресивність" протонів не реалізується в чистій сульфатній системі.

На Фіг.14 показано, що при порівнянні двох систем в електролітній системі хлористоводнева кислота/хлорид магнію спостерігається значно більше висока концентрація протонів у порівнянні з еквівалентною концентрацією сірчаної кислоти в системі магній/сульфат. Основна причина спостережуваного ефекту полягає в специфічності різних іонів в електроліті: зв'язок $\text{H}^+\text{-Cl}^-$ є слабким, у той час як зв'язок $\text{H}^+\text{-SO}_4^{2-}$ є сильним й "захоплює" велику частину протонів з утворенням бісульфатного комплексу, HSO_4^- . Тенденція до утворення бісульфатного іона приводить до відносно слабкості сірчаної кислоти, насамперед при високих концентраціях сульфату магнію та високій температурі.

Спосіб за даним винаходом, насамперед, призначений для обробки в присутності домішок, таких як натрій і кальцій, на відміну від чистого хлоридного способу, наприклад, способу Jaguar. У системі за даним винаходом повинна бути присутньою достатня кількість сульфату для утворення ярозиту натрію, з якого регенерується хлорид магнію за наступною схемою:



Дійсно, кращою є присутність достатньої кількості сульфату в умовах зазначеної вище реакції для заміщення всієї кількості витраченого хлориду в системі. При необхідності в систему додають невелику кількість хлориду натрію для забезпечення циркуляції достатньої кількості іонів натрію на стадії видалення

заліза. Невелика кількість хлориду кальцію в розчині осаджується з утворенням нерозчинного сульфату кальцію при додаванні сірчаної кислоти на стадії хімічної кристалізації. Незважаючи на те, що сульфат кальцію не розкладається одночасно із сульфатом магнію, розщодження можна компенсувати при спалюванні еквівалентної кількості елементарної сірки. Таким чином, крім ефективної обробки основних домішок у системі, втрати хлориду й сульфату компенсуються при додаванні дешевих реагентів, таких як хлорид натрію й елементарна сірка, відповідно. Відносно інших домішок, марганець легко видаляється в присутності надлишкової кількості SO_2 (для окиснювання в присутності SO_2/O_2 до MnO_2), без необхідності спеціальних витрат на його видалення. З погляду охорони навколишнього середовища та з економічної точки зору важливим є відсутність рідких відвідних потоків.

При прожарюванні осадженого магнієвого продукту для розкладання ідеального продукту в реакторі із псевдозрідженим шаром (900-1200°C) потрібно 1,5-4 моль води на 1 моль магнію. Зазначена методика описана в патенті US 4096235, який у повному обсязі включений у даний опис як посилання. Часткове регідратування моногідрату (для одержання продукту з оптимальним ступенем гідратування для термічного розкладання) досягається при контролі часу контактування кристалічного продукту осадження із придатним водним середовищем. Методика регенерації сірчаної кислоти з діоксиду сірки, що утворюється при прожарюванні сульфату/сульфіту, є відомою й дозволяє повторно використовувати сірчану кислоту, якщо це виправдано з економічної точки зору.

Основна перевага використання сульфату/сульфіту магнію для розкладання до оксиду магнію полягає у тому, що потрібні значно менші енерговитрати (у порівнянні з пірогідролізом розчину хлориду магнію, як описано в способі Jaguar) у зв'язку з видаленням води, тобто тільки гідратної води. Таким чином одержують оксид магнію високої якості для використання як комерційного продукту.

Термічне розкладання сульфату магнію є відносно простим процесом. На Фіг.15 показана хімічна модель HSC для термічного розкладання в присутності вуглецю як відновника. Кінетика термічного розкладання, навіть при 800°C, є дуже швидкою, так як осаджуваний сульфат магнію утворює надзвичайно тонкі дисперсні частинки (<10 мкм). На Фіг.16 показано, що осадження при низькій температурі (65°C) приводить до утворення голкоподібних частинок гексагідрату й надзвичайно тонких дисперсних частинок моногідрату. Осадження із сольових розчинів при більш високих температурах (110°C) приводить до утворення тільки моногідрату, тобто кізериту ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Таким чином можна припустити, що енергія термічного розкладання в способі за винаходом нижче енергії за способом Skye, у якому принаймні 2 молекули гідратної води присутні в осадженій солі. Будь-яка кількість хлориду магнію, асоційованого з невеликими частинками, піддається пірогідролізу з утворенням газоподібного HCl, який можна направляти в рециркуляційну систему. Типовий склад осадженого сульфату (за експериментальними даними) включає: 17,1% Mg, <0,05% Fe, 0,1% Ni, <0,05% Co, 2% Cl, з урахуванням балансу сульфатів і води. Вміст нікелю в осадженій солі залежить від температури: його вміст збільшується при зниженні температури кристалізації.

Використовують більш дешеві джерела палива, такі як важке нафтове паливо (HFO) і насамперед вугілля низької якості. Будь-яка кількість сірки в складі вугілля окиснюється з утворенням SO_2 і, отже, приводить до зниження витрат на додавання додаткових реагентів, які містять сірку.

Як було згадано вище, основна перевага при експлуатації хлоридної системи полягає в тенденції до дегідратування твердої фази в рівновазі із сольовим розчином. Крім утворення кізериту (моногідрату) або навіть безводної солі при кристалізації, при гідролізі заліза в атмосферних умовах утворюється гематит. Він є кращим продуктом гідролізу не тільки з погляду охорони навколишнього середовища, але й характеризується поліпшеними характеристиками осадження та фільтрації в порівнянні з більш гелеподібним або гідратованими осадами, які утворюються в чистій сульфатній системі. Спостережуване явище приводить також до утворення твердофазового кеку з меншим вмістом вологи й, отже, до зниження втрат цінних реагентів у системі.

Іншим важливим фактором є тенденція нікелю та кобальту спільно абсорбуватися в кристалічній структурі гідроксиду заліза (III) і гетиту, у той час як (аналогічно природним процесам) гематит практично не здатний спільно абсорбувати зазначені сполуки. Краще осадження гематиту із сольового розчину насамперед досягається при контрольованому осадженні в умовах надлишкового насичення при додаванні затравки для кристалізації гематиту в процесі гідролізу заліза (див. статтю Riveros and Dutrizac, 1997).

Принципова схема процесу показана на Фіг.17. Використання рециркуляційної системи в реакторі при атмосферному тиску дозволяє максимально збільшити час контактування хлористоводневої кислоти та звести до мінімуму витрати на реагенти для нейтралізації (внутрішнє рециркуляційне завантаження магнію на 1 одиницю маси оброблюваної руди) у системі. Нейтралізують тільки відвідний потік для гідролізу заліза й потім для видобування нікелю й кобальту при осадженні в процесі гідролізу. Після стадії нейтралізації використовують одну стадію упарювання для компенсації водного балансу. При хімічній кристалізації в розщепленому потоці основної рециркуляційної системи відбувається регенерація еквівалентної кількості споживаної хлористоводневої кислоти + втрати із системи. Осаджений сульфат прожарюють із утворенням газоподібного SO_2 і оксиду магнію. Газоподібний SO_2 перетворюють на сірчану кислоту на установці з виробництва сірчаної кислоти й повертають у кристалізатор, у той час як частину оксиду магнію направляють у рециркуляційну систему для внутрішньої нейтралізації. Надлишок одержаного оксиду магнію використовують як комерційний продукт.

Важливою особливістю даного винаходу є відносна незалежність від вмісту магнію в рудній сировині, як показано на Фіг.8. Якщо утворюється кек моногідрату на стадії регенерації (термічне розкладання сульфату магнію), потрібно лише незначне упарювання або його зовсім виключають із системи, що дозволяє обробляти сапролітові руди високої якості і є значною перевагою відносно поточних витрат в абсолютних величинах за рахунок високої вартості нікелю. Нижче наведений перелік всіх необхідних критеріїв, яким задовольняє спосіб за даним винаходом.

Основні експлуатаційні критерії

Зниження капіталовкладень у порівнянні із процесами HPAL і плавлення Smelting:

- при експлуатації гідрометалургійної установки не потрібний високий тиск, а при експлуатації

пірометалургійної установки використовуються тільки середні температури,
- незважаючи на те, що при використанні хлоридного середовища потрібні спеціальні корозійностійкі матеріали, всі стадії проводять в атмосферних умовах.

Зниження витрат на реагенти в порівнянні із процесом Smelting:

- при додаванні відновника в систему, термічне розкладання дегідратованого сульфату магнію (або такого, що містить незначну кількість гідратної води) досягається при температурі менш ніж 800°C,
- кількість енергії, що відходить на стадії розкладання при високій температурі, повністю витрачається на нагрівання в гідрометалургійній системі з використанням випарника на вторинних енергоресурсах,
- використовують низькоякісне вугілля, що містить сірку як відновник та паливо для безпосереднього спалювання в печі для термічного розкладання.

Зниження витрат на реагенти в порівнянні із процесом HPAL:

- при термічному розкладанні сульфату магнію відбувається регенерація сульфату (на установці для одержання сірчаної кислоти) і нейтралізуючого агента (оксид магнію),
- додавання додаткової сірки обмежено стандартними втратами із замкнутої системи, які компенсуються при спалюванні додаткової кількості сірки (недорогий реагент),
- додавання додаткового хлориду обмежено стандартними втратами із замкнутої системи, які компенсуються додаванням недорогого хлориду, такого як хлорид натрію,
- домішки, такі як натрій та кальцій, видаляють на стадії видалення сульфату (ярозиту натрію й сульфату кальцію, відповідно), тобто не потрібне використання відвідних потоків.

Вихід видобування нікелю та кобальту порівнянні із процесом HPAL:

- більш висока активність протонів і, отже, більш агресивна система для вилуговування (у порівнянні з умовами обробки руди при атмосферному тиску в чистій сульфатній системі),
- незважаючи на те, що кінетика процесу є більш повільною в порівнянні із процесом HPAL, цей недолік компенсується за рахунок збільшення розмірів реакторів для вилуговування в атмосферних умовах, тобто час контактування реагентів стає відносно дешевим.

Розділення рідина/тверда фаза і стабільність залишку:

- продукти гідролізу заліза, осаджені в присутності хлоридів, характеризуються поліпшеними властивостями при осадженні та фільтрації.

Охорона навколишнього середовища:

- у хлоридній системі при атмосферному підвищеному тиску утворюються дегідратовані продукти гідролізу заліза, такі як гематит (стійкий в умовах навколишнього середовища),
- сульфат магнію розкладається при підвищеній температурі, що задовольняє вимогам, пропонованим до кислоти й нейтралізуючого агента у внутрішній системі,
- використовують замкнуту систему, тобто відсутні відвідні потоки в навколишнє середовище.

Збільшення доходу від продажу нікелю, одержаного з множини різних типів руди:

- незалежність від вмісту магнію дозволяє обробляти одночасно лімонітові та сапролітові руди, що підвищує доходи від продажу.

Дві принципові схеми, розроблені з урахуванням балансу маса/енергія, показані на Фіг.18 і 19. На Фіг.18 представлена загальна схема 1. Вихідну сіль за даним винаходом використовують для зниження розчинності сульфату магнію. Кристалізацію при випарюванні, без перевищення нормального водного балансу, використовують для зниження витрат на стадії хімічного осадження, тобто для компенсації неефективності стадії хімічної кристалізації за рахунок утворення бісульфату. На схемі на Фіг.18 показано, що можна ефективно виключити необхідність випарювання води, залежно від зміни вмісту магнію в рудній сировині. На Фіг.19 показаний інший варіант схеми, з урахуванням неефективності хімічної кристалізації в середовищі з високим вмістом кислоти за рахунок утворення бісульфату. На цій схемі показаний найбільш несприятливий варіант із погляду регенерації реагентів.

1. Динамічна характеристика мінералів

Зразки латеритної руди досліджували на динамічну стійкість. Відбирали 3 зразки руди для подальших досліджень впливу сольового розчину з високою вихідною концентрацією солі та діоксиду сірки. Дослідження проводили при високій концентрації твердих речовин (30%) і кислоти (концентрація сірчаної кислоти становить 2018кг/т, хлористоводневої - 1500кг/т, в обох випадках - 41,2кг Н⁺/т).

Для досліджень використовували сапролітову, залізовмісну та силікатну руди Jacare (Бразилія). Вихідний склад компонентів у зразках показаний у таблиці 1.

Таблиця 1

Вихідний склад компонентів у використаних зразках

Зразок	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Si	Cr	Mn
Сапроліт Jacare	1,60%	0,07%	12,81%	17,43%	0,61%	17,06%	0,72%	0,24%
Залізовмісна руда Jacare	1,14%	0,17%	42,23%	0,63%	1,25%	10,00%	2,38%	0,85%
Силікатна руда Jacare	1,25%	0,22%	22,42%	2,35%	2,30%	20,92%	1,09%	0,92%

Кожний зразок досліджували в наступних умовах:

1. Вилуговування в присутності хлористоводневої кислоти (1500кг/т)
2. Вилуговування в присутності сірчаної кислоти (2018кг/т)
3. Вилуговування в присутності хлористоводневої кислоти в сольовому розчині високої концентрації (1500кг/т HCl, 2M MgCl₂)
4. Вилуговування в присутності хлористоводневої кислоти та SO₂ у сольовому розчині високої концентрації (1500кг/т HCl, 2M MgCl₂, 20кг/т SO₂)

Дослідження проводили в скляному реакторі об'ємом 2л, оснащеному масляною сорочкою, через яку циркулює масло з термостата з визначеною температурою. Всі дослідження проводили при 85°C і на першій стадії одержували пульпу з 300г руди у вигляді 30% суспензії (тверда речовина/тверда речовина +вода) у воді. Завись суспендують з використанням мішалки зі сталевим покриттям і знімними поліпропіленовими лопатями. Кислоту додавали 10 порціями з інтервалом протягом 1год. Зразок суспензії об'ємом 40мл відбирали при завершенні кожного інтервалу (для визначення виходу екстракції металів). У вихідну суспензію додавали гексагідрат хлориду магнію, у той час як безводний хлорид магнію додавали в суміші з кислотою для забезпечення постійного рівня хлориду магнію в ході досліджень у сольовому розчині високої концентрації. При необхідності додавання діоксиду сірки контролювали з використанням масового витратоміра Бронхорста.

а. Результати досліджень сапролітової руди

На Фіг.20 та 21 показана ефективність екстракції нікелю та кобальту, спостережувана при дослідженні сапролітової руди, відповідно. У хлоридному середовищі спостерігаються більш високі виходи екстракції обох металів незалежно від того, чи пов'язана висока активність кислоти з іонами хлориду або з утворенням бісульфатного комплексу в сульфатному середовищі. Підвищення ефективності екстракції приблизно на 10% спостерігається при використанні вихідного сольового розчину в порівнянні з вилугуванням тільки в хлористоводневій кислоті. Додавання діоксиду сірки не впливає на ефективність екстракції нікелю, хоча й приводить до деякого поліпшення ефективності екстракції кобальту.

На Фіг.22 показаний профіль екстракції всіх металів у сольовому розчині з високою концентрацією. При додаванні невеликих кількостей кислоти із сапроліту вибірково екстрагується нікель, потім марганець і магній. Вибірковість зменшується зі збільшенням кількості доданої кислоти до 26кг Н⁺/т, додавання кислоти більше 26кг Н⁺/т не впливає на профіль екстракції.

б. Результати досліджень залізвмісної руди Jасаре

На Фіг.23-25 показані результати дослідження лімонітових руд. Одержані результати екстракції нікелю аналогічні результатам досліджень сапролітової руди. Однак у випадку лімонітової руди спостерігається значне збільшення ефективності екстракції в хлоридному середовищі та значні розходження в результатах екстракції хлористоводневою кислотою та сірчаною кислотою. Як і у випадку сапролітової руди, спостерігається 10% збільшення ефективності екстракції в сольовому середовищі при відсутності впливу діоксиду сірки. Збільшення ефективності екстракції Со спостерігається при додаванні діоксиду сірки в сольовий розчин. На Фіг.25 показана незначна селективність у сольовому розчині з високою вихідною концентрацією солі. Профіль екстракції практично не змінюється при додаванні кислоти більше 26 Н⁺/т.

в. Результати досліджень силікатної руди Jасаре

Профілі екстракції нікелю та кобальту показані на Фіг.26-28. Одержані результати аналогічні результатам досліджень залізвмісної руди.

Результати оцінки динамічної характеристики мінералів:

Значне збільшення ефективності екстракції нікелю спостерігається при заміні сірчаної кислоти на хлористоводневу кислоту в сольовій системі. Аналогічні результати одержані у випадку кобальту.

Додавання діоксиду сірки приводить до збільшення ефективності тільки при екстракції кобальту

Ефективність екстракції нікелю із силікатної руди Jасаре корелює з ефективністю екстракції заліза, магнію та марганцю залежно від вмісту нікелю в лімонітовій, магній-силікатній фазах і у фазі гідроксиду марганцю, відповідно.

Ефективність екстракції кобальту із силікатної руди Jасаре корелює тільки з ефективністю екстракції марганцю й не залежить від розподілення кобальту в різних фазах.

2. Характеристика кристалізації

У даний час відомо мало даних про розчинність солей магнію в кислотній хлорид-сульфатній або хлорид-сульфатній водних системах. Така інформація необхідна для визначення умов експлуатації та інтеграції різних вузлів системи. Основні параметри включають:

- температуру,
- концентрацію кислоти,
- концентрацію хлориду та
- концентрацію сульфату/сульфіту.

Спочатку вибирають менш складну двофазову систему на основі сульфату, тобто система не містить газоподібної фази. Вихідні розчини одержують при постійній концентрації хлориду магнію й різних концентрацій сульфату магнію. При підвищеній температурі додають сірчану кислоту до початку утворення осаду. В одержаному розчині визначають вміст Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ і вільної кислоти, і одержану кількість використовують для розрахунку вмісту сполуки магнію та сульфату, у той час як у твердій речовині визначають вміст Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁺.

Характеристика кристалів

Інтегрована схема включає обмеження відносно експлуатаційних умов кристалізатора та властивостей твердих речовин, що утворюються. Найбільш важливі характеристики кристалів, які необхідно визначати кількісно, представлені нижче:

Розподілення частинок за розмірами: для одержання псевдозріженого шару на повітрі необхідне вузьке розподілення частинок за розмірами з досить великим середнім розміром. Інакше продукт піддається термічному розкладанню в роторній печі для випалювання.

Кристалогідратна вода: потрібна мінімальна ступінь гідратації.

Включення рідини: витоки маточного розчину необхідно звести до мінімуму.

Фільтраційна здатність: здатність до фільтрування є залежним параметром і поліпшується при виконанні наведених вище критеріїв.

Передбачається, що характеристики кристалів, одержаних у лабораторному масштабі (у статичному режимі) відрізняються від кристалів, одержаних у реакторі в безперервному режимі.

Кристали, одержані в лабораторному масштабі (статичний режим) звичайно є дрібнодисперсними

(частинки розміром 10 мкм утворюють агломерати), як показано на Фіг.30. За результатами хімічного аналізу молярне співвідношення магній/сульфат дорівнює приблизно 1 (~17% Mg+ ~67% SO₄), а вміст хлориду становить менше 2%. Кристали, показані на Фіг.30, одержують при 110°C при додаванні концентрованої сірчаної кислоти в розчин 6 моль/кг MgCl₂. Одержані таким способом кристали значно менше для аналізу окремих кристалів (мінімальний розмір повинен становити 50мкм), однак дані, одержані з використанням хімічного аналізу й рентгено-структурного аналізу (порошкова рентгенограма), свідчать про відповідність основної маси продукту кізериту (MgSO₄·H₂O).

3. Дослідження в системі із замкнутим циклом

Дослідження в системі із замкнутим циклом використовують для оцінки взаємного впливу вилуговування та кристалізації, які є двома основними стадіями способу за даним винаходом. Стадію нейтралізації використовують для контролю накопичення заліза та нікелю в розчині для рециркуляційної системи. Кожний цикл включає послідовність стадій вилуговування, нейтралізації та кристалізації з використанням на кожній стадії розчину, одержаного на попередній стадії. Послідовність стадій повторюють декілька разів для досягнення рівноваги.

Розходження в розчинності сульфату магнію в розчині для вилуговування в порівнянні з розчином для кристалізації є достатнім для розподілення всього додаткового магнію, що потрапляє в систему. Єдиною можливістю виведення магнію із системи є кристалізація. Розходження в розчинності збільшується внаслідок різної температури кристалізації (110°C) і температури вилуговування (85°C).

Дослідження сапролітової руди Jасаре проводять у замкнутому циклі при густині твердої речовини 10% (тверда речовина/тверда речовина +вода).

Екстракція нікелю перевищує 90%, а вихідну концентрацію хлористоводневої кислоти підтримують при послідовному додаванні сірчаної кислоти та видаленні сульфату магнію на стадії кристалізації. Частина видаленого (відвідного) розчину після кристалізації використовують для підтримки концентрації заліза та нікелю в первинному циклі, однак через три цикли компенсація водного балансу в первинному циклі стає визначальною при проведенні процесу в лабораторному масштабі (статичний режим). Однак, результати, одержані після перших трьох циклів (таблиця 2) свідчать про те, що постійну концентрацію вихідного реагенту (хлористоводневої кислоти) можна підтримувати при додаванні сірчаної кислоти для осадження сульфату магнію.

Таблиця 2

Результати досліджень у системі із замкнутим циклом

Цикл	Вилуговування			Кристалізація		
	Екстракція Ni	Екстракція Mg	Екстракція Fe	Додавання сірчаної кислоти	Кількість кристалічної речовини на одиницю маси сірчаної кислоти	
1	96,0%	95,7%	92,5%	1000кг/т	1,15кг/кг	0,72моль\моль
2	94,5%	93,2%	91,9%	1000кг/т	1,51кг/кг	0,99моль\моль
3	95,5%	94,7%	92,5%	1000кг/т	1,50кг/кг	0,99моль\моль

Склад сапролітової руди:

Fe: 15%

Ni: 1.5%

Mg: 18%

Густина розчину для вилуговування: 10%.

Спостерігається також утворення деякої кількості кристалів сульфату магнію при нейтралізації для видалення заліза з відвідного потоку. Однак такі кристали знову розчиняються та направляються в рециркуляційну систему для промивання кінцевого кеку невеликою кількістю води.

У таблиці 3 показані склади твердих речовин, що утворюються при кристалізації під час останнього циклу двох досліджень у системі із замкнутим циклом, проведених при 85°C та 105°C, відповідно. В обох випадках утворюється сіль магнію при мольному співвідношенні магній/сульфат, близькому до одиниці. Результати рентгеноструктурного аналізу (див. Фіг.29) вказують на те, що сіль, осаджена при підвищеній температурі, складається в основному з кізериту (MgSO₄·H₂O).

Таблиця 3

Склади твердих речовин, які утворюються в кристалізаторі

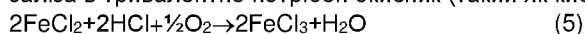
	Mg	Fe	Ni	Cl	SO ₄	H ₂ O*	Mg:SO ₄	Mg:H ₂ O
85°C	16,5%	0,30%	0,22%	0,54%	64,4%	18,0%	1:0,99	1:1,5
110°C	16,4%	0,27%	0,08%	1,94%	67,0%	14,3%	1:1,03	1:1,2

* вміст води визначали відніманням сумарного вмісту компонентів із 100%.

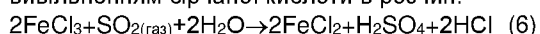
4. Дослідження із прямою заміною сірчаної кислоти на діоксид сірки

У наведеній нижче методиці описано використання діоксиду сірки для регенерації хлористоводневої кислоти в змішаній хлорид/сульфатній системі з використанням одержаного розчину для вилуговування цінних металів з оксидних або сульфідних руд.

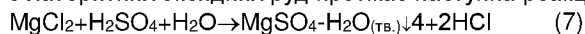
У першу чергу на стадії регенерації кислоти потрібне залізо (3+) для його використання як носій/сорбент для газоподібного діоксиду сірки. Основна кількість заліза потрапляє в розчин у вигляді Fe (3+) на стадії вилугування руди, як, наприклад, відбувається при вилугуванні оксидних руд, таких як нікелеві лімоніти. Однак, якщо основна кількість заліза потрапляє в розчин у вигляді Fe (2+), то для окиснення двовалентного заліза в тривалентне потрібен окисник (такий як кисень).



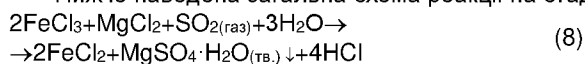
Потім проводять стадію регенерації кислоти, у ході якої абсорбція діоксиду сірки супроводжується вивільненням сірчаної кислоти в розчин:



У змішаній хлорид/сульфатній системі розходження в розчинності хлориду та сульфату використовується для регенерації еквівалента хлористоводневої кислоти, спожитої при вилугуванні. При вилугуванні магнію з латеритних оксидних руд протікає наступна реакція:



Нижче наведена загальна схема реакції на стадії регенерації кислоти:



Аналогічні реакції відбуваються й при вилугуванні інших металів, які можна використовувати при розробці методики регенерації еквівалентної кількості хлористоводневої кислоти, спожитої на стадії вилугування. Осаджену сіль ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, описану в попередньому прикладі) піддають термічному розкладанню для регенерації еквівалентної кількості газоподібного діоксиду сірки, забезпечуючи таким чином процес, що самопідтримується. В іншому варіанті сірку (або інше дешеве джерело сірки) спалюють на повітрі з утворенням газоподібного діоксиду сірки, який використовують як описано вище, тобто виключена необхідність перетворення газу на сірчану кислоту на дорогій установці для одержання сірчаної кислоти.

Всі наведені вище реакції проводять у лабораторному масштабі. Однак при більш низьких рН (очевидно за рахунок продовження реакції) швидкість реакції (6) може знизитися. Для прискорення реакції (6) у промисловому масштабі можна використовувати каталізатор, такий як іони міді в розчині, графіт або навіть вугілля.

Зразок нікелевого латериту наданий фірмою Jacare, Бразилія. Встановлено, що матеріал містить певну кількість магнію, який буде споживати значну кількість кислоти при проведенні кислотного вилугування. Тому одержують сольовий розчин хлориду магнію при насиченні 80% при 80°C. Потім додають інші компоненти сольового розчину відповідно до масового балансу, одержували пульпу латериту в зазначеному середовищі і рН середовища доводили до 0,5 при додаванні хлористоводневої кислоти. Вихід екстракції нікелю та магнію з латериту становить більше 80% при часі контактування в системі протягом 3 год. Насичений розчин після вилугування барботують газоподібним діоксидом сірки, при цьому спостерігається осадження магнію принаймні в кількості, яка одержана після вилугування зразка латериту. Одержують осад у вигляді кристалічного моногідрату сульфату магнію. При цьому одночасно відновлюється концентрація кислоти в середовищі після вилугування, забезпечуючи вилугування наступного зразка.

Сульфат прожарюють із утворенням оксиду магнію, який є надлишковим відносно вимог, які висуваються до внутрішніх процесів. Деяку кількість одержаного оксиду магнію використовують для осадження заліза, нікелю та кобальту з розчину для вилугування у вигляді двох типів гідроксидів - гідроксиду заліза та кеку гідроксидів нікелю та кобальту. Продукт, який містить залізо, відкидають, при цьому одержують основний продукт у вигляді суміші нікелю та кобальту.

Дані таблиці 4 свідчать про те, що газоподібний діоксид сірки можна в принципі використовувати для заміни сірчаної кислоти на стадії кристалізації за умови, що є присутня достатня кількість іонів заліза (3) і використовується достатній час для проведення реакції.

Таблиця 4

Заміна сірчаної кислоти на діоксид сірки

Реагенти	Час реакції	Кінцева кількість кислоти (HCl)
Газоподібний діоксид сірки 0%+Сірчана кислота 100%	2год.	163г/л
Газоподібний діоксид сірки 25%+Сірчана кислота 75%	2,25год.	159г/л
Газоподібний діоксид сірки 50%+Сірчана кислота 50%	4,5год.	157г/л

На основі одержаних даних можна зробити наступні висновки:

Концентрацію вихідного реагенту (хлористоводневої кислоти) підтримують постійною в основному циклі при осадженні сульфату магнію концентрованою сірчаною кислотою, що забезпечує ефективну екстракцію нікелю в ході першої стадії вилугування.

Розчинність сульфату магнію в кристалізаторі менша його розчинності в розчині для вилугування, насамперед при підвищеній температурі та підвищеній концентрації хлориду магнію в кристалізаторі.

Кристали, які утворюються при кристалізації, являють собою моногідрат сульфату магнію (кізерит) із включенням деякої кількості нікелю та хлориду. Включення хлориду відбуваються в результаті захоплення розчину дрібнодисперсним осадом, а включення нікелю можна звести до мінімуму при проведенні кристалізації при підвищеній температурі (трохи нижче температури кипіння розчину при атмосферному тиску).

Газоподібний діоксид сірки можна використовувати для систематичної заміни еквівалентної кількості сірчаної кислоти, за умови, що присутня достатня кількість іонів тривалентного заліза для абсорбції газоподібного діоксиду сірки.

Сульфідні руди

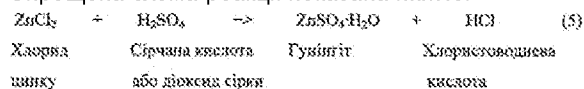
Інший варіант здійснення даного винаходу стосується використання розчину хлористоводневої кислоти (хлориду) для окиснювального або неокиснювального вилуговування сульфідних концентратів, таких як цинкмісні руди, як описано нижче. Незважаючи на те, що використання неокиснювальних процесів для видобування основних металів із сульфідних концентратів не є саме по собі новим (сульфатне середовище: S-C Copper Process, Kawulka та ін. (1978), хлоридне середовище: Molleman та ін. (1998)), спосіб регенерації кислоти невідомий у даній галузі техніки. Неокиснювальний спосіб вилуговування в сольових розчинах з високою концентрацією в комбінації з інтегрованою стадією регенерації кислоти також невідомий у даній галузі техніки. Цінні кольорові метали, такі як цинк, вилуговують із сульфідних концентратів у вихідному розчині хлористоводневої кислоти. Вилужений кольоровий метал одержують у вигляді комерційного продукту. Кінетика вилуговування є швидкою й метали, такі як мідь, утворюють тверду фазу (таку як Cu_xS) і їх видобувають із хвостових фракцій при необхідності з використанням окиснювального процесу вилуговування. Додатковою перевагою неокиснювальних умов є можливість виділення елементарної сірки з використанням стандартного процесу Клауса (нафтова та нафтохімічна промисловість).

Основним агентом для вилуговування є іон гідроксонію у вихідному хлоридному середовищі, що визначається накопиченням солей, насамперед солей кольорових металів, таких як хлорид цинку, у первинній системі процесу.

На стадії кристалізації використовується низька розчинність продукту, сульфату або сульфіту кольорового металу, такого як цинк, у вихідному хлоридному сольовому розчині для видалення вилужених цінних металів з розчину. Кристали сульфату або сульфіту містять незначну кількість гідратної води й придатні для термічного розкладання з утворенням оксиду (для використання як внутрішнього нейтралізуючого агента), який можна використовувати як комерційний продукт або частину якого можна розчинити в розчині сірчаної кислоти (яка утворює при електролізі) і використовувати для прямого електролізу металу.

Регенерація хлористоводневої кислоти та видобування кольорового металу, такого як цинк, як описано вище, не пов'язані з надлишковим видаленням води при випарюванні, тому що метал одержують із кристалічного кеку з низьким вмістом води та гідратної води.

Даний винахід заснований на значному розходженні в розчинності цинку в сульфатній і хлоридній системах, причому остання практично в 2 рази вище при 100°C (див. експериментальні дані, опубліковані в роботі Linke і Seidell (1965)). Було встановлено також, що в хлоридному середовищі дане явище підсилюється й використовується для значного зниження розчинності цинку в хлоридному середовищі, у той час як при додаванні сульфату або сульфіту у вигляді газоподібного діоксиду сірки або у вигляді сірчаної кислоти як проміжних реагентів для надходження в рециркуляційну систему, утворюється сульфат або сульфід цинку з одночасною регенерацією хлористоводневої кислоти в розчині. Більш того, з одержаних експериментальних даних випливає, що гуніт (моногідрат сульфату цинку) є кращим продуктом кристалізації в широкому інтервалі температур (звичайно при приблизно 60°C), що дозволяє звести до мінімуму кількість енергії, яка необхідна для прожарювання для одержання оксиду цинку (який частково направляється в рециркуляційну систему як внутрішній нейтралізуючий агент) і регенерації діоксиду сірки. Спрошена схема реакції показана нижче:



Кристалічний продукт, що містить менш ніж 0,01% загального хлориду, одержують за описаною методикою для ілюстрації ефективності даної технології, тобто для одержання оксиду цинку високого ступеня очищення як комерційного продукту (певна кількість використовується як внутрішній нейтралізуючий агент) або для повторного розчинення оксиду цинку в розчині сірчаної кислоти (що надходить після електролізу) і прямого електролізу цинку з одержаного розчину. Відбувається також регенерація відносно дорогої хлористоводневої кислоти з використанням відносно дешевого та доступного реагенту, тобто газоподібного діоксиду сірки або сірчаної кислоти. Осаджений сульфат цинку є ідеальним продуктом для розкладання в реакторі із псевдозрідженим шаром. Часткову регідратацію моногідрату (для одержання оптимізованого гідрату для термічного розкладання) проводять при контролі за часом контактування кристалічного осаду із придатним водним маточним розчином. Якщо безпосереднє використання діоксиду сірки є технічно перспективним, то технологія регенерації сірчаної кислоти з діоксиду сірки, одержаного при прожарюванні сульфату сірки, добре відома і є засобом осадження гуніту, що є експериментально здійсненим. У кожному разі не потрібні додаткові реагенти для обробки, тому що діоксид сірки є продуктом стадії термічного розкладання. Основною перевагою використання сульфату цинку з низьким вмістом гідратної води для розкладання до оксиду цинку є значне зниження енерговитрат у порівнянні з пірогідролізом розчину хлориду цинку.

Сприятлива кінетика вилуговування досягається при переробці вихідного грубого концентрату, що дозволяє використовувати спосіб за винаходом для вилуговування цінних металів, таких як цинк, срібло та свинець, із сульфідної руди. Найбільш важливою є швидка (менше 1 год) кінетика вилуговування при температурі 85°C у 4M розчинах хлористоводневої кислоти (Фіг.35).

Принципова схема процесу показана на Фіг.32, у якому розчин хлористоводневої кислоти для вилуговування використовують для солюбілізації цінного цинку із сульфідного матеріалу на неокиснюваній стадії, і потім цинк послідовно видаляють у вигляді кристалічної солі на стадії регенерації кислоти. Для видобування сульфату цинку при додаванні сірчаної кислоти не потрібна обробка насиченого розчину для вилуговування нейтралізуючим агентом. Сульфат осаджується переважно у формі моногідрату, а не у формі гексагідрату (як є очевидним для спеціалістів у даній галузі техніки). Головна перевага полягає в перетворенні сульфату на оксид, тому що при цьому спостерігається значна економія енерговитрат у порівнянні з гексагідратом. Домішки, такі як залізо, видаляють при гідролізі після нейтралізації надлишку кислоти оксидом цинку з рециркуляційної системи, одержаним після прожарювання.

Аналогічний результат досягається при безпосередньому додаванні газоподібного діоксиду сірки (замість сірчаної кислоти) при барботуванні насиченого розчину для вилуговування. Перевага такої обробки проявляється у випадку прожарювання елементарної сірки або твердого сульфату з утворенням діоксиду сірки в порівнянні з використанням готової комерційної сірчаної кислоти.

Даний спосіб заснований на новому принципі регенерації реагентів, тобто на повторному використанні вилуговувача та нейтралізуючого агента в рециркуляційній системі процесу.

Попередні розрахунки балансу маса/енергія показали значну перевагу зазначеного принципу в порівнянні зі стандартною обробкою сульфідних руд.

Найбільш важливими є наступні фактори:

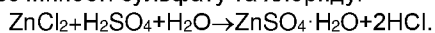
- як концентрат можна використовувати очищений концентрат або менш очищений (грубий) концентрат (більш високий ступінь видобування цінних металів),

- неокиснювальне вилуговування проводять при будь-якій необхідній концентрації HCl, за умови підтримки загального рівня хлориду в іншій частині системи,

- Cu повторно осаджується у вигляді Cu_xS на стадії вилуговування при атмосферному тиску, тобто при необхідності мідь видобувають із залишку порожньої породи, якщо це виправдує витрати,

- Pb вилуговують із системи у вигляді хлоридних комплексів і осаджують у кристалізаторі у вигляді сульфату. PbO, що утворюється на стадії термічного розкладання, ефективно видобувається із залишку, одержаного на стадії повторного вилуговування ZnO у вигляді очищеної солі $PbSO_4$,

- $ZnSO_4 \cdot H_2O$ утворюється в кристалізаторі при додаванні H_2SO_4 у хлоридний розчин за рахунок розходжень у розчинності сульфату та хлориду:



Основною перевагою даної реакції є властивість вихідного сольового розчину зв'язувати вільну воду, при цьому утворюються дегідратовані солі (менше 1 моль H_2O на 1 моль цинку), що значно знижує енерговитрати на стадії розкладання в порівнянні із солями, що включають велику кількість гідратної води, такими як $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$,

- встановлена доцільність безпосереднього використання діоксиду сірки, (що утворюється на стадії термічного розкладання) як вихідний реагент для осадження $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ за умови присутності достатньої кількості тривалентного заліза для абсорбції діоксиду сірки у фазі розчину. При цьому перед стадією кристалізації потрібне додавання окисника (такого як кисень повітря) для окиснювання двовалентного заліза (одержаного при неокиснюваному вилуговуванні) у тривалентне залізо,

- описані вище стадії кристалізації та термічного розкладання включають реагенти в стехіометричному співвідношенні й при цьому не потрібно додаткового додавання сірчаної кислоти або діоксиду сірки (за винятком аналізу продуктів на конкретній промисловій установці),

- частину сольового розчину відводять із основного потоку (перед кристалізацією) для обмеження накопичення заліза у вихідній системі; пропорційна кількість оксиду цинку (одержаного на стадії термічного розкладання) надходить у рециркуляційну систему для нейтралізації вільної кислоти у відповідному потоці, який містить домішки, що забезпечує насичення цінних металів (срібло, нікель, кобальт, кадмій) цинковим пилом перед видаленням заліза,

- гідроліз заліза проводять при атмосферному тиску або при зниженому тиску в автоклаві, при цьому одержують гематит і/або гетит (приблизно у вигляді акаганіту); інша перевага сольового розчину з високою концентрацією полягає в надзвичайно малому вмісті вільної води, що, у свою чергу, забезпечує дегідратацію оксидів/гідроксидів заліза і осадження гематиту при значно менших температурах у порівнянні зі стандартними сульфатними системами,

- основна маса оксиду цинку (за винятком відповідного потоку для нейтралізації) надходить на стадію повторного вилуговування, на якій оксид розчиняється в присутності сірчаної кислоти в аноліті, що надходить із системи електролізу; кислота знаходиться в стехіометричному співвідношенні й не потрібне додавання додаткової кислоти або нейтралізуючого агента (за винятком аналізу продуктів, одержаних на промисловій установці),

- у всій системі відсутня необхідність у відповідному потоці або необхідно відводити лише незначну кількість розчину, тому що сульфат натрію накопичується до насичення і осаджується в найбільш концентрованій ділянці системи,

- оскільки відсутня необхідність у відповідному потоці або необхідно відводити лише незначну кількість розчину, то видалення води досягається при використанні багатокорпусного випарника,

- на Фіг.33 показані хлоридна та сульфатна замкнуті системи, в інтегрованій загальній схемі процесу.

Металургійний аналіз

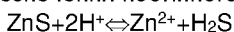
Лабораторні дослідження включають 4 стадії, тобто вилуговування, кристалізація, термічне розкладання й повторне вилуговування прожареного оксиду цинку. Оцінюють розподілення у системі наступних елементів (нижня межа виявлення становила 10 част/млн): алюміній, кальцій, кадмій, кобальт, хром, мідь, залізо, магній, марганець, нікель, свинець, кремній, цинк.

Умови дослідження визначають за результатами моделювання балансу маса/енергія. Важливе розходження між комп'ютерним і реальним моделюванням полягало у тому, що комп'ютерне моделювання проводять на прикладі очищеного концентрату (приблизно 50% цинку), а лабораторне моделювання з використанням менш очищеного грубого концентрату (приблизно 5% цинку).

Металургійний аналіз на даній початковій стадії проводять тільки для зразків, одержаних на стадії неокиснювального вилуговування при атмосферному тиску та після їх обробки в кристалізаторі. Неокиснювальна установка для вилуговування показана на Фіг.34.

Пароподібна фаза поглинається в скрубєрі, який містить сульфат заліза (3), з метою перетворення всього сірководню H_2S , одержаного при вилуговуванні, в елементарну сірку. Вакуумування скрубєра є більш доцільним у порівнянні з підвищеним тиском у реакторі для вилуговування, тобто у зв'язку з можливістю витоку сірководню в навколишнє середовище. Повітря барботують через реактор для вилуговування з метою

забезпечення постійного видалення сірководню із системи, тобто для зміщення реакції вправо:



На Фіг.35 показана стандартна кінетика вилуговування при дослідженнях при низькій густині твердих речовин в вибраній фракції з визначеним розміром частинок (дрібнодисперсні частинки видалали). Кінетика в присутності 4М соляної кислоти виявилася досить оптимальною. Наявність періодів інгібування в ході двох інших досліджень є наслідком поляризації поверхні в анодному напрямку, тобто за рахунок присутності кисню (при барботуванні), таким чином пізніше барботування повітря через розчин необхідно зупиняти.

Основна перевага використання кристалізації ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) у системі полягає у відсутності необхідності в нейтралізації після вилуговування, тобто вилуговування можна проводити при будь-якій концентрації HCl , тобто для забезпечення швидкої кінетики. На Фіг.36 показаний типовий продукт кристалізації із сольового розчину в присутності концентрованої H_2SO_4 . Основна частина продукту є гуннінгітом [$\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$], але за даними рентгеноструктурного аналізу спостерігається високий ступінь кристалічності типу гіпсу. При надзвичайно високій концентрації NaCl осаджується також невелика кількість чангоїту [$\text{Na}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$].

Для запобігання впливу інших елементів на стадії кристалізації концентрації розчинів підтримують на рівні нижче розчинності сульфату або сульфїту, що досягається при обробці відповідного потоку, наприклад, з насиченого розчину для вилуговування при насиченні (цементуванні) і/або нейтралізації. Для зазначеної нейтралізації можна використовувати частину продукту прожарювання.

Водний баланс процесу підтримують при упарюванні для контролю за концентрацією сольового розчину, компенсації додавання води на різних стадіях, таких як потік розчину для вилуговування, вода для промивання й т.п.

Вилуговування сульфїдної руди

Спосіб описаний нижче на прикладі сульфїду цинку.

Використовують концентрат, одержаний флотацією сфалериту з руди родовища Гамсберг (Південна Африка). Концентрат вилуговують в 4н. соляній кислоті в присутності вихідного хлориду цинку в розчині при 85°C. Вилуговування завершувалося через 15-30хв. Вихідну концентрацію хлориду цинку (співвідношення концентрат/сіль) вибирають таким чином, щоб одержати насичений розчин для вилуговування при 80% насиченні хлоридом цинку. Розчин для вилуговування змішують із 98% сірчаною кислотою в склянці при перемішуванні, при цьому відбувається осадження сульфату цинку, у кількості, еквівалентній кількості вилуженого цинку. Осад є кристалічним сульфатом цинку у вигляді напівгідрату, що відповідає розрахованій кількості солі. Сіль необов'язково прожарюють для одержання оксиду при придатній температурі, наприклад, 750°C на повітрі, при цьому одержують газоподібну фазу, яка містить принаймні 20% діоксиду сірки, придатного для використання на установці для одержання сірчаної кислоти або для безпосереднього повторного використання на стадії кристалізації.

Кристалізація

Основний розчин, який містить цинк, залізо, натрій у вигляді хлоридів і сульфатів, одержують при 60°C, потім у розчин додають стехіометричну кількість сірчаної кислоти. Дані дослідження проводять із подвійною метою: визначення розчинності основних компонентів у розчині та визначення кількості та чистоти кристалів, які утворюються при додаванні сірчаної кислоти. Результати досліджень показані в таблиці 5.

Таблиця 5

Результати дослідження розчинності та кристалізації

Зразок	Вилуговувач					Кристалічна речовина				
	Zn г/л	Fe г/л	Na г/л	Cl г/л	SO ₄ г/л	Zn	Fe	Na	Cl	SO ₄
20050324D4	288	0	0	318	167	40%	0%	0%	5%	41%
20050324D5	290	0	52	407	36	41%	0%	1%	5%	45%
20050324D6	98	3.8	61	61	230	-	-	-	-	-
20050324D7	320	6.3	23	373	94	38%	2.5%	0.3%	4%	46%

При дослідженні зразка 20050324D6 утворення кристалів не спостерігалось внаслідок низької вихідної концентрації цинку. Одержані результати свідчать про те, що в системах, які містять Zn, можна успішно використовувати осаджувальну кристалізацію для первинної регенерації реагентів.

Одержання хлоридного розчину з високою концентрацією кислоти (надкислотний розчин)

Хлоридний сольовий розчин змішують із сірчаною кислотою або діоксидом сірки для одержання сольового розчину, що містить хлористоводневу кислоту у надзеотропній концентрації (тобто при концентрації, при якій концентрація хлористоводневої кислоти перевищує азеотропну концентрацію). Для даного процесу не потрібні складне встаткування для перегонки або дорогі реагенти. Таким чином пропонується простий і дешевий спосіб одержання розчинів з надзвичайно високою кислотністю для наступного використання в певних процесах, таких як особливі способи розчинення, які використовують при очищенні металів платинової групи.

Кислотність кислоти, яка досягається та яка може бути нижче й вище азеотропної концентрації, визначається природою вибраного хлориду.

Одержання хлоридного сольового розчину з високою кислотністю

Хлорид магнію розчиняють при 100°C до концентрації приблизно 42,3г/100г насиченого розчину. При додаванні H_2SO_4 в екстремальних випадках повного осадження магнію у вигляді моногідрату утворюється приблизно 50,3г солі в 49,7г води та 32,4г HCl з кислотністю 39%.

Одержання хлоридного сольового розчину з високою кислотністю

Хлорид магнію розчиняють при 80°C до концентрації приблизно 84,4г/100г насиченого розчину. При додаванні H_2SO_4 у випадку осадження 75% цинку у вигляді моногідрату утворюється приблизно 71,1г солі в

28,3г води та 33,9г HCl з кислотністю 54%.

Даний винахід був докладно описаний на прикладі окремих варіантів його здійснення, але спеціалістам у даній галузі буде зрозуміло, що можлива множина модифікацій і інших змін, які не виходять за рамки суті та обсягу даного винаходу в рамках прикладеної формули винаходу.

Список посилань

Rice N.M. The Hydrochloric Acid Route for Nickel Laterites: A Brief History of an ongoing Project, Leeds University Mining Association Journal, сс.59-89 (1989).

Rice N.M. і Strong L.W. The leaching of lateritic nickel ores in hydrochloric acid, Canadian Metallurgical Quarterly, т. 13, №.3, сс.4 85-493 (1974).

Dalvi A.D., Gordon W. і Osborne R.C. The past and the future of nickel laterites, IN: TMS 2004-133rd Annual Meeting & Exhibition Proceedings, Charlotte, N. Carolina, March 14-18 (2004).

Monhemius A.J., Treatment of lateritic ores of nickel to produce ferronickel, matte or precipitated sulphide, IN: Extractive Metallurgy of Nickel, Critical Reports on Applied Chemistry Vol.17, під ред. Burkin A.R., John Wiley & Sons, сс.51-75 (1987).

Elias M. Nickel laterite deposits - geological overview, resources and exploitation, IN: Giant Ore Deposits: Characteristics, Genesis and Exploration, під ред. Cooke D.R. і Pongratz J., Special Publication, Centre of Ore Deposit Research, University of Tasmania, сс.205-220 (2002).

Hatch Feasibility Study, Fenix Preliminary Assessment, Rev. 0, February 2005.

Bates R.G., Staples B.R. і Robinson R.A. Ionic hydration and single ion activities in unassociated chlorides at high ionic strengths, Analytical Chemistry, т.42, N 8, сс.867-871 (1970).

Jansz J.J.C. Estimation of ionic activities in chloride systems at ambient and elevated temperatures, Hydrometallurgy, т. 11, сс.13-31 (1983).

Steinbach W. і Baerhold P. Comparison of spray roasting and fluidised bed granulation for the recovery of hydrochloric acid from metallurgical processes through pyrohydrolysis, IN: Chloride Metallurgy 2002, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, під ред. E. Peck і G. Van Weert, Metallurgical Society of Canada, сс.643-655, 2002.

Adham K and Lee C. Energy recovery in the metal chloride pyrohydrolysers, IN: Chloride Metallurgy 2002, Metallurgical Society of Canada, 52nd Annual Hydrometallurgy Meeting, під ред. E. Peck і G. Van Weert, Metallurgical Society of Canada, сс.657-671 (2002).

Moyes J., Houllis F., Tong A. і Sammut D. The Intec Nickel Laterite Process, IN: ALTA 2005 Nickel/Cobalt Conference Proceedings (ref. Presentation), Perth, Australia, May 16-18 (2005).

HSC Chemistry 5.1, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Thermochemical Database, Outokumpu Research, Finland.

Linke W.F. і Seidell, A. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4th вид., Amer. Chem. Soc, т.1 і 2 (1965).

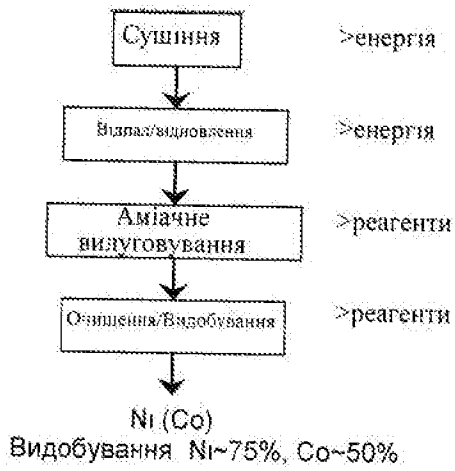
Riveros P.A. і Dutrizac J.E. The precipitation of hematite from ferric chloride media, Hydrometallurgy, т.46, сс.85-104 (1997).

Kawulka P., Kirby C.R. і Bolton, G.K. Sherrit-Cominco Copper Process, CIM Bulletin, February (1978).

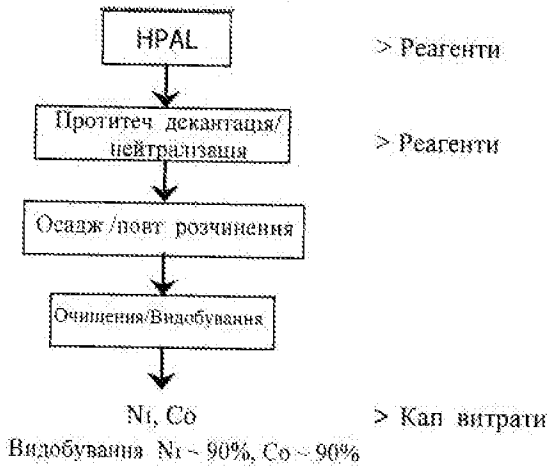
Molleman E., Van Sandwijk T. and Van Weert, G. Acid dissolution of iron-bearing zinc concentrates, Minerals & Metallurgical Processing, т.15, N 3 (1998).



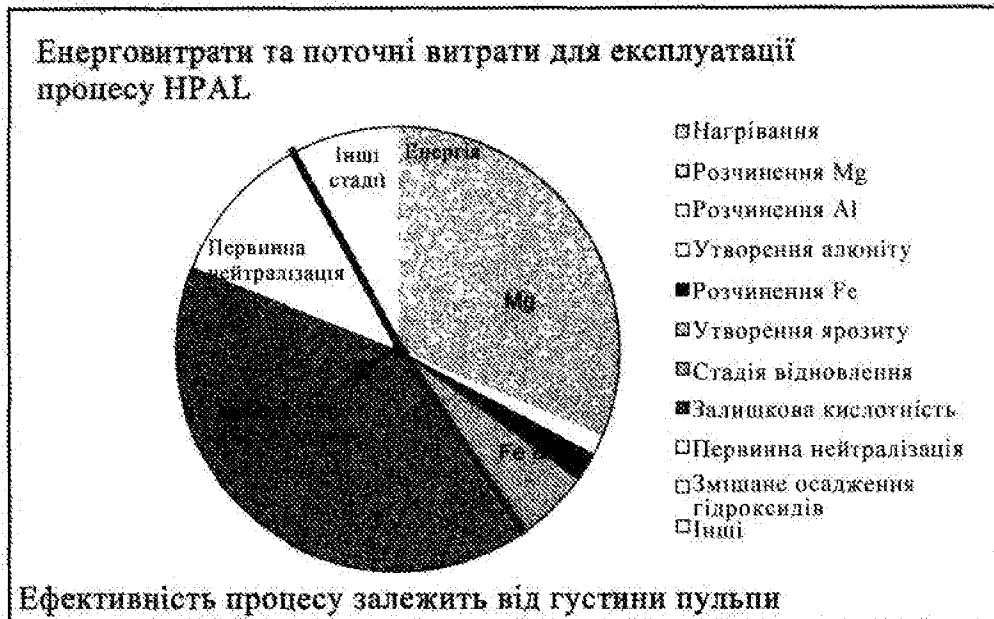
Фіг. 1



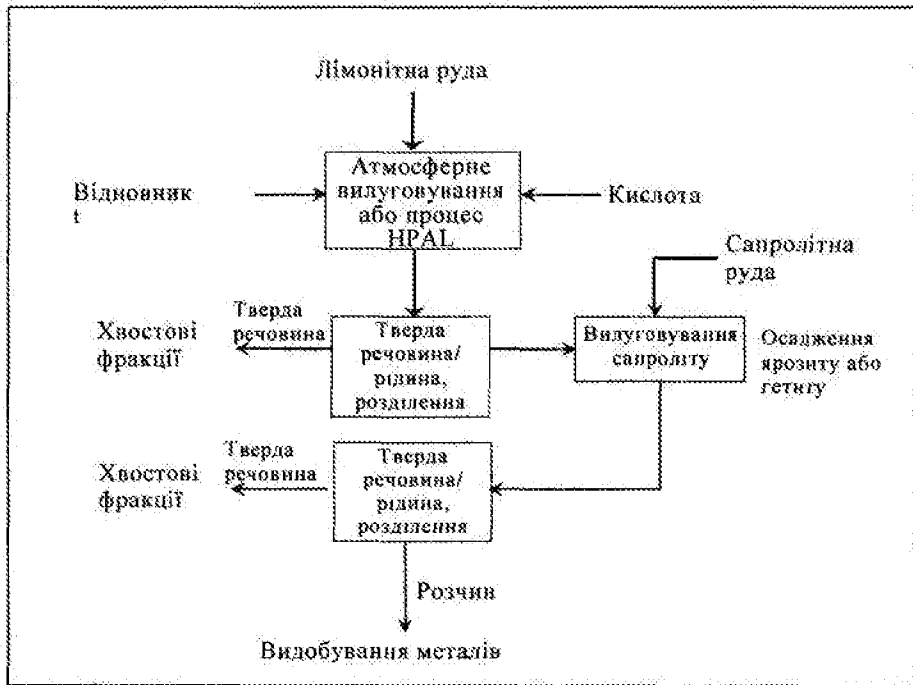
Фіг 2



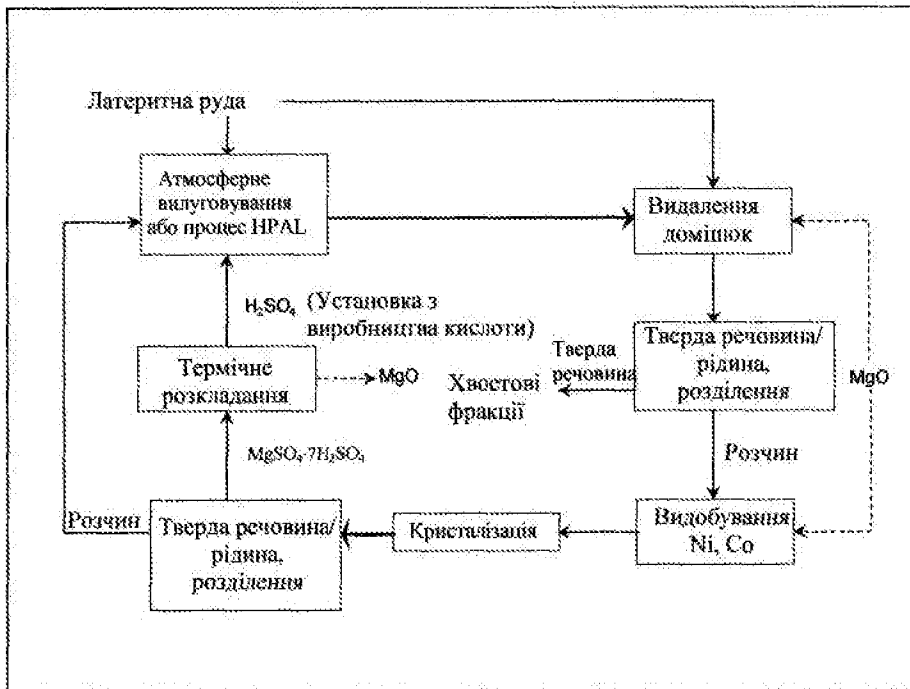
Фіг 3



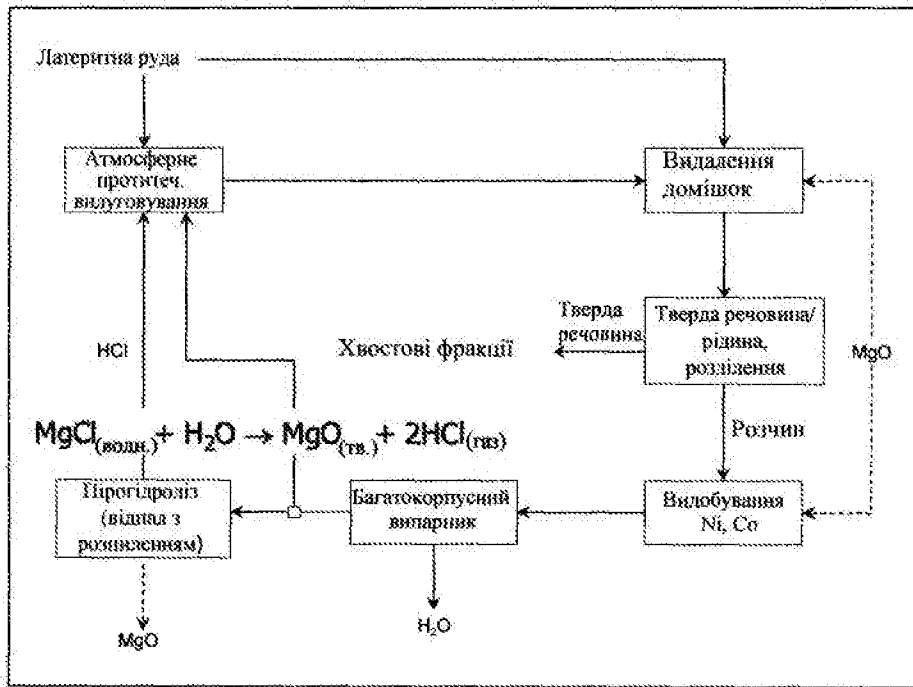
Фіг. 4



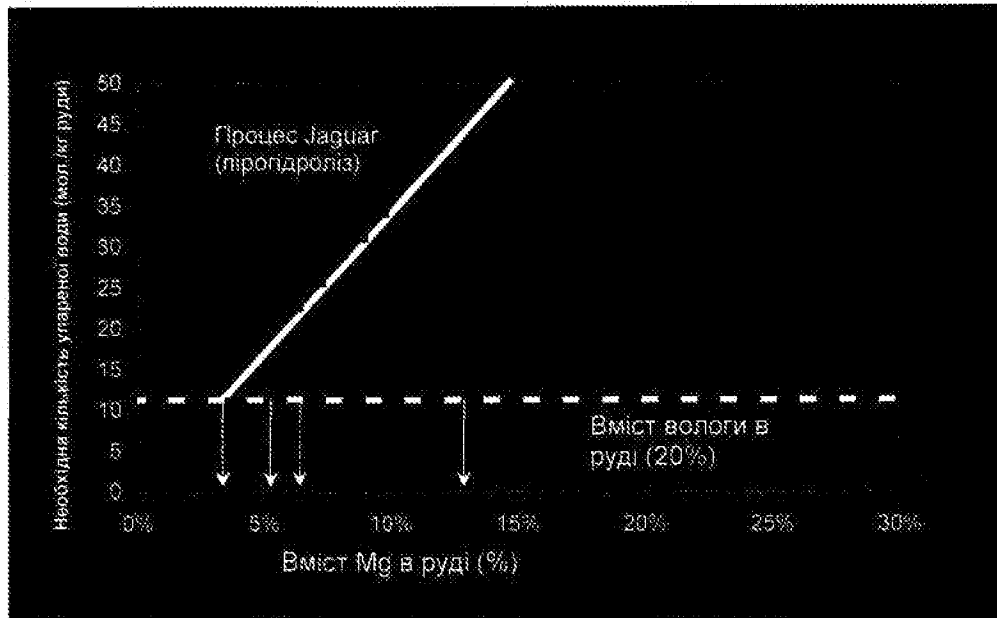
Фіг. 5



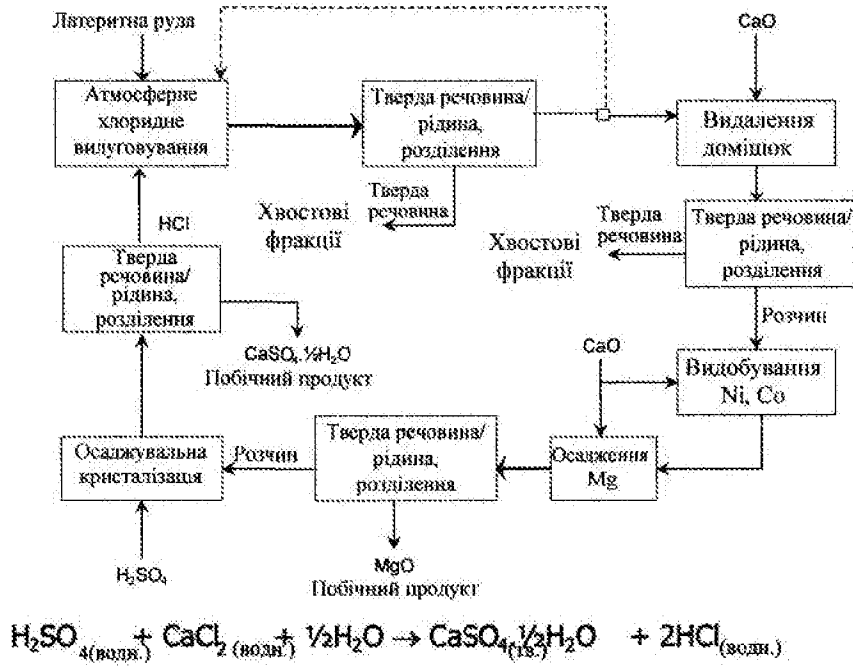
Фіг. 6



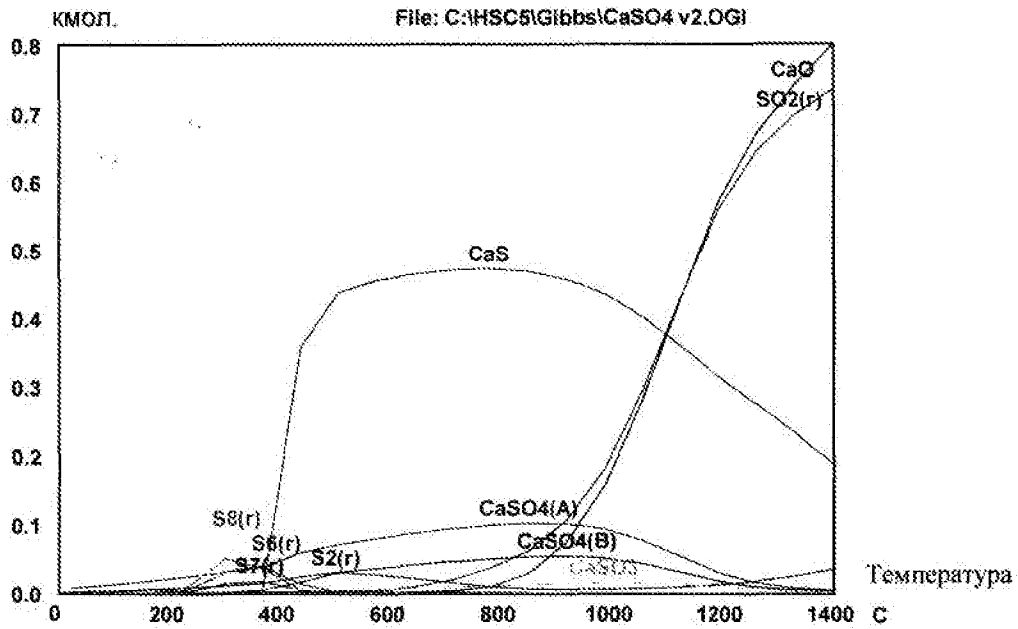
Фіг. 7



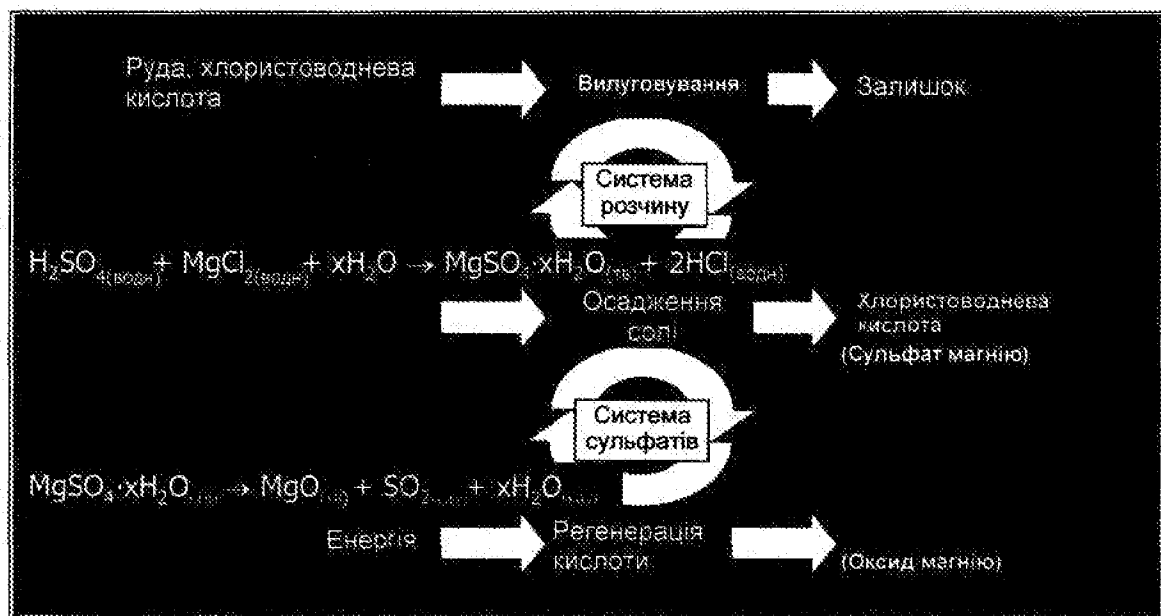
Фіг. 8



Фіг. 9

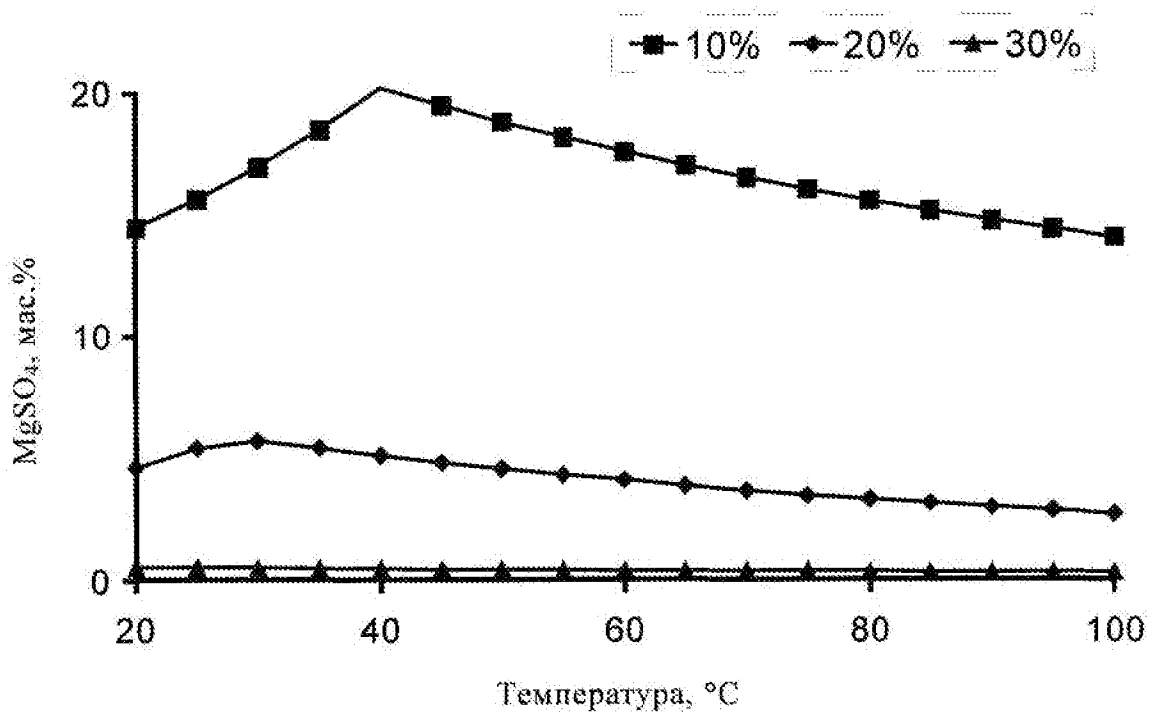


Фіг. 10

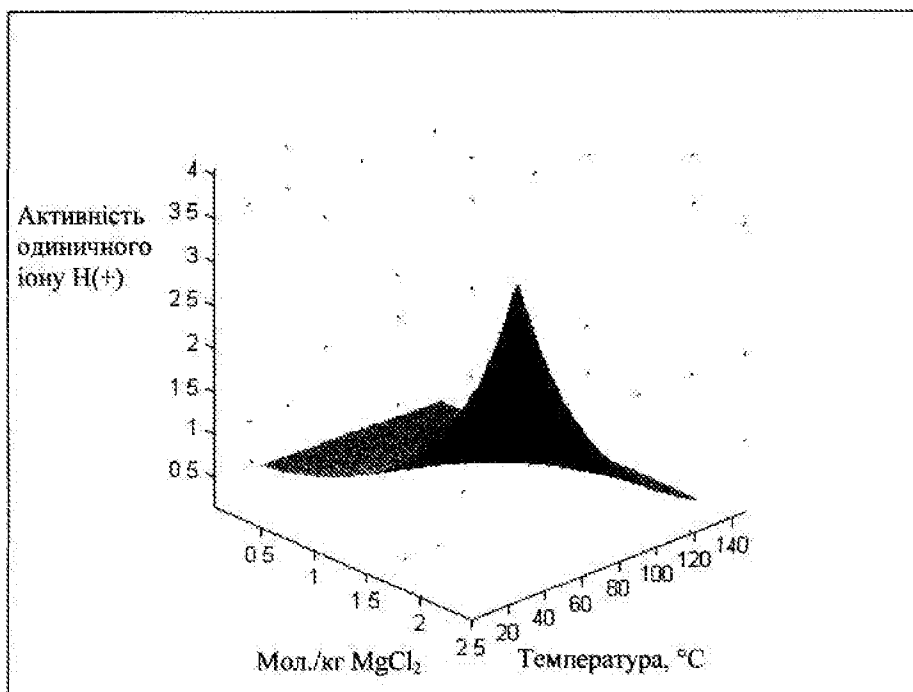


Фіг. 11

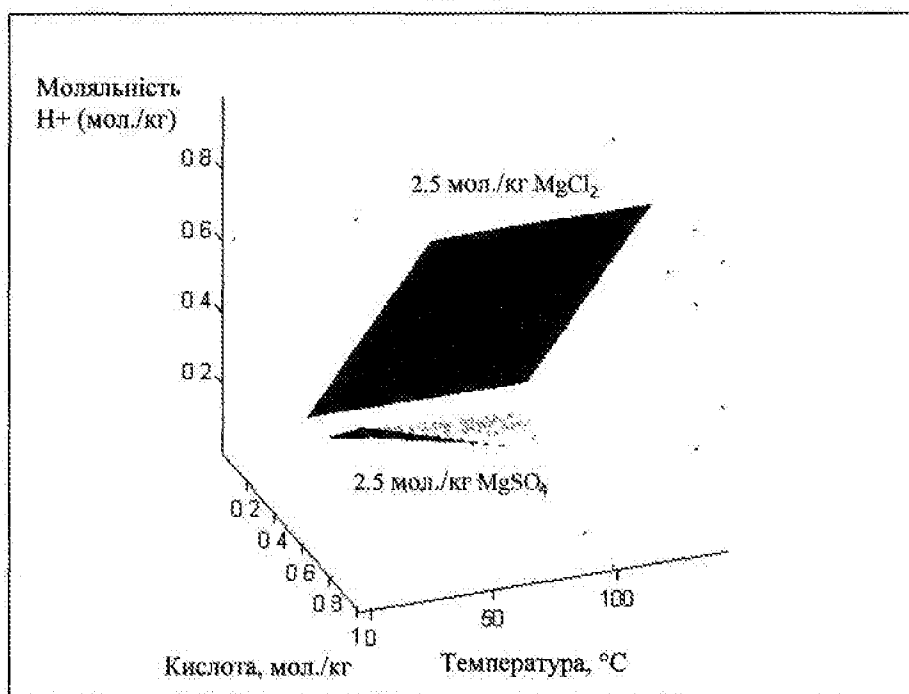
Розчинність MgSO_4 у воді при різних концентраціях MgCl_2



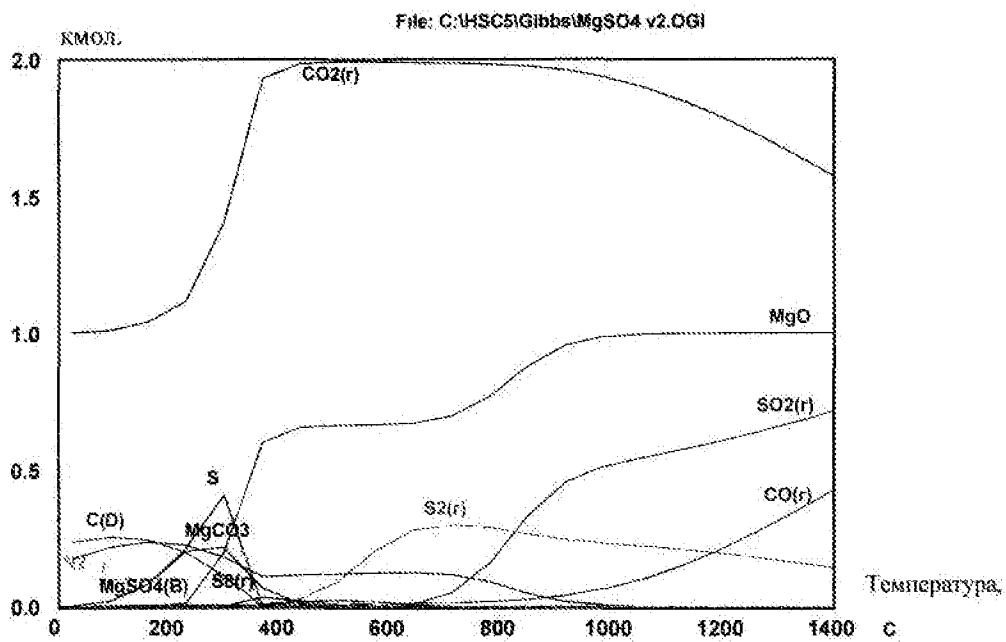
Фіг. 12



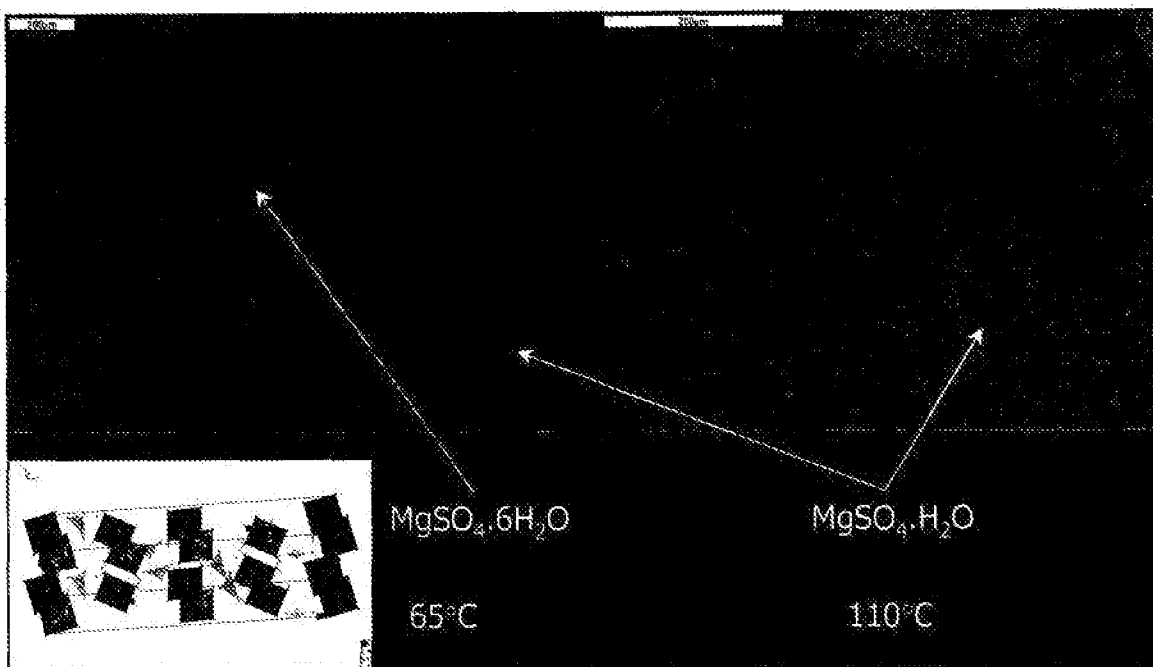
Фіг. 13



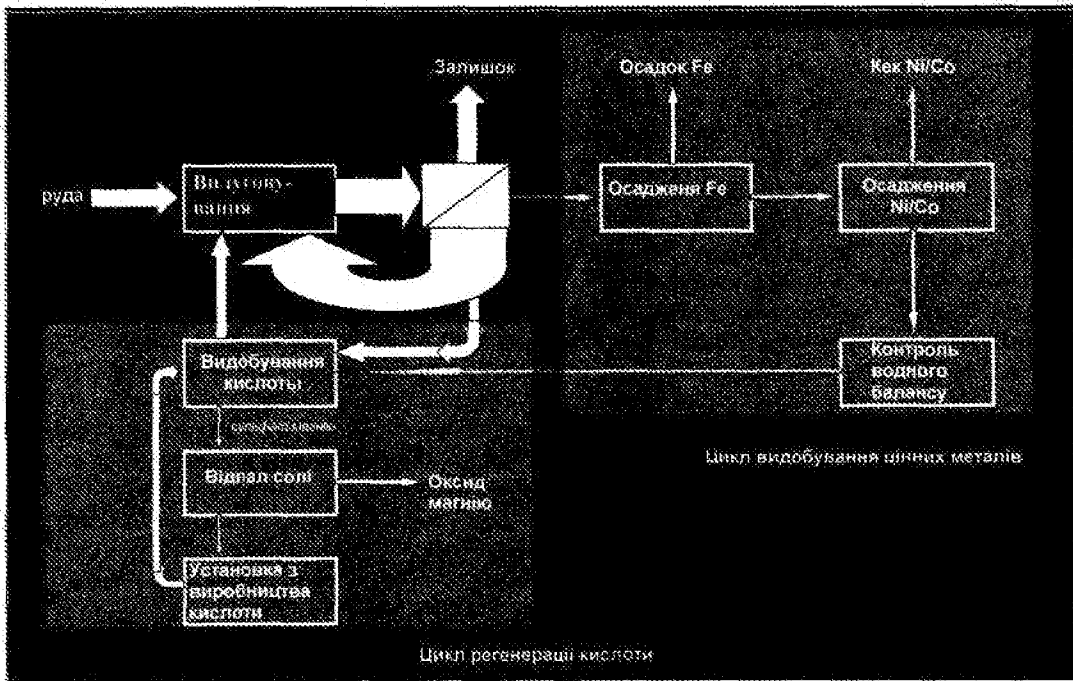
Фіг. 14



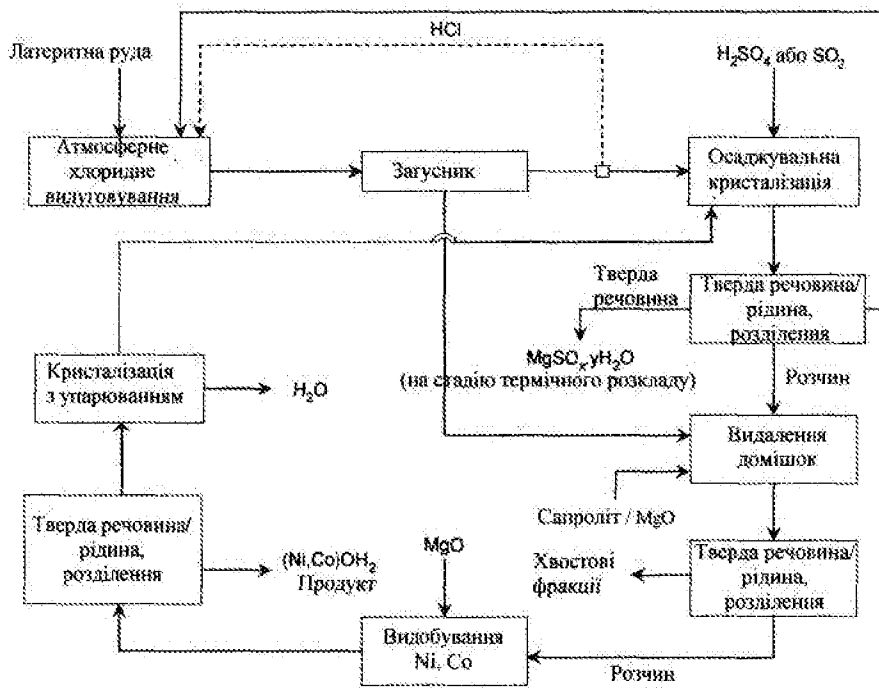
Фиг. 15



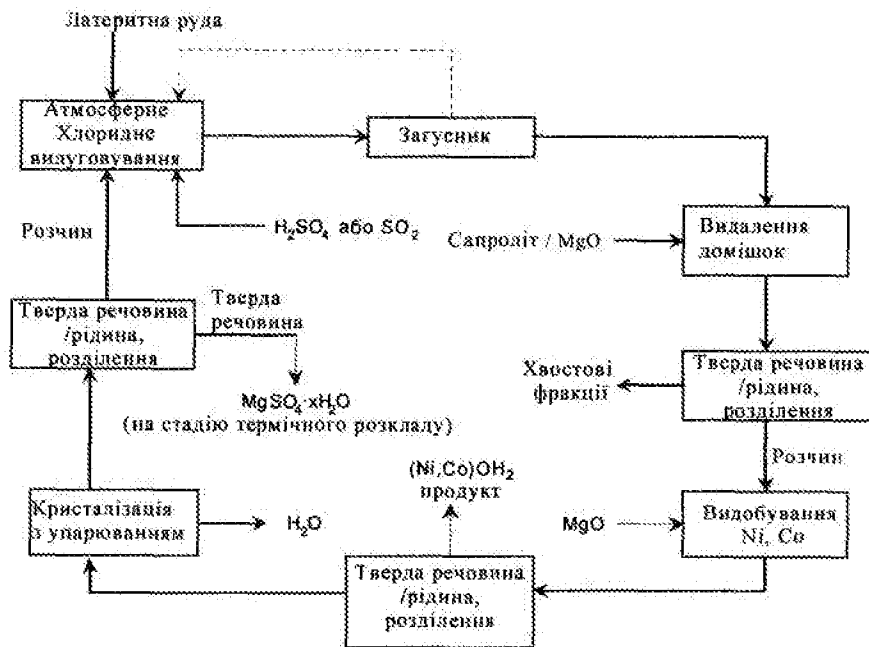
Фиг. 16



Фіг. 17

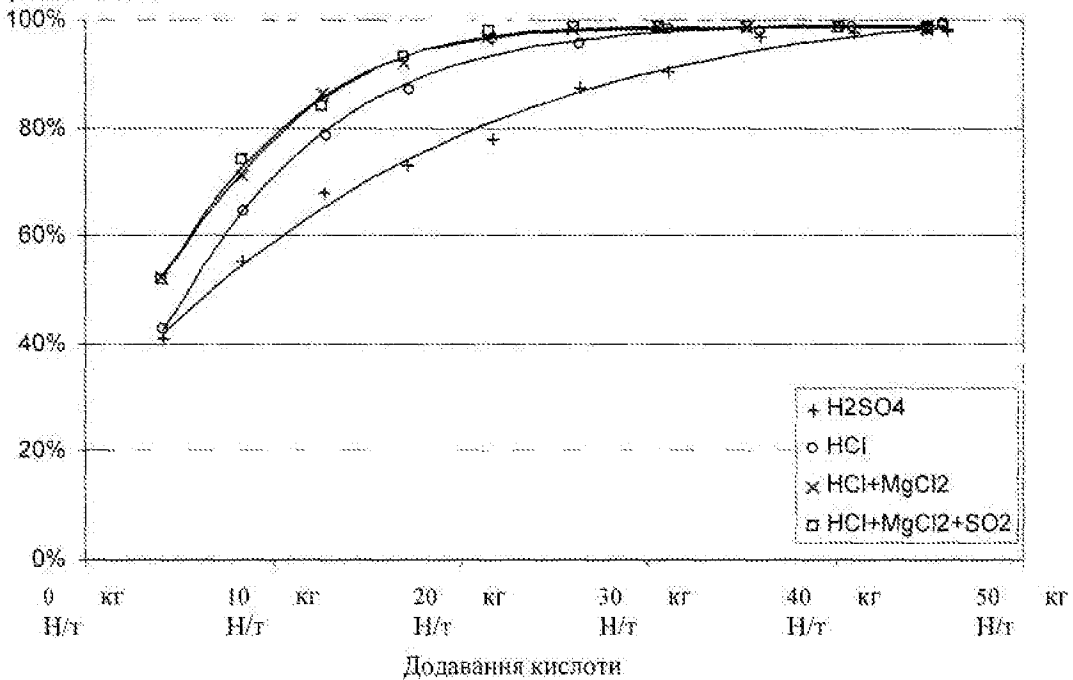


Фіг. 18



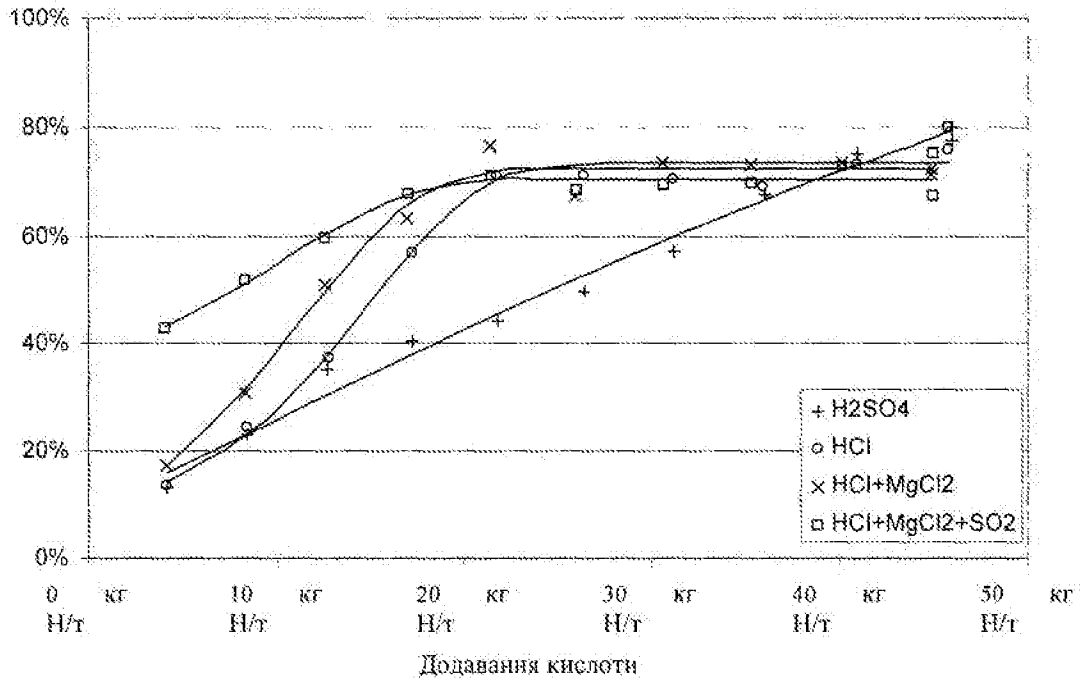
Фіг. 19

Екстракція нікелю



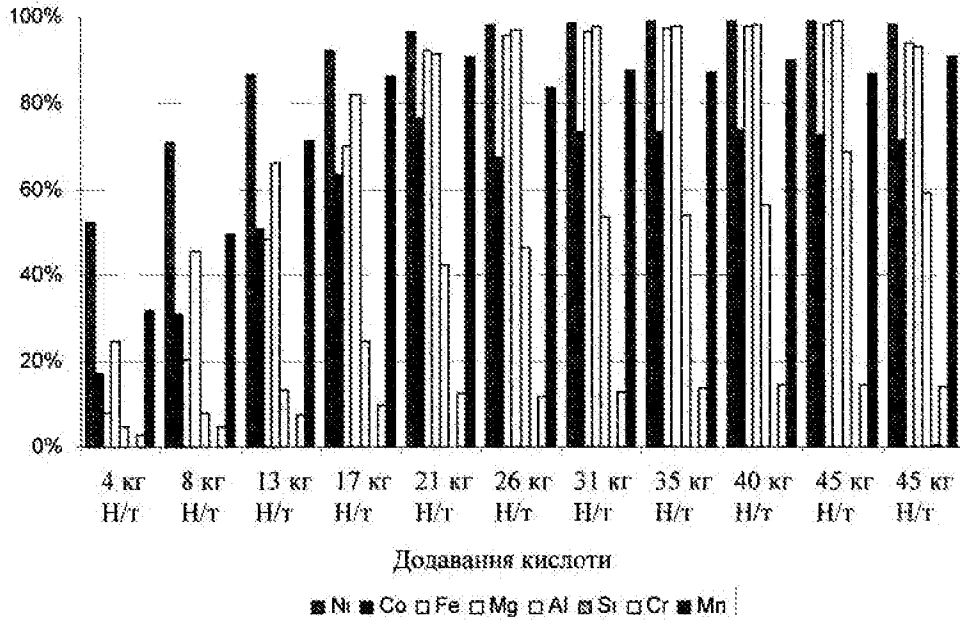
Фіг. 20

Екстракція кобальту



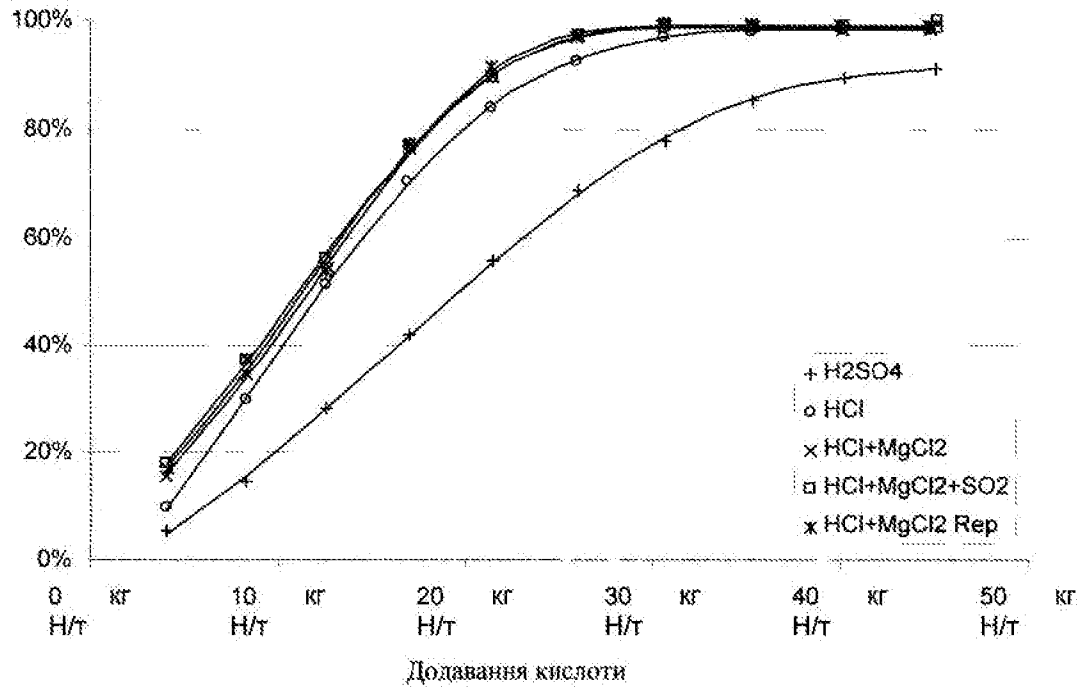
Фіг. 21

Екстракція



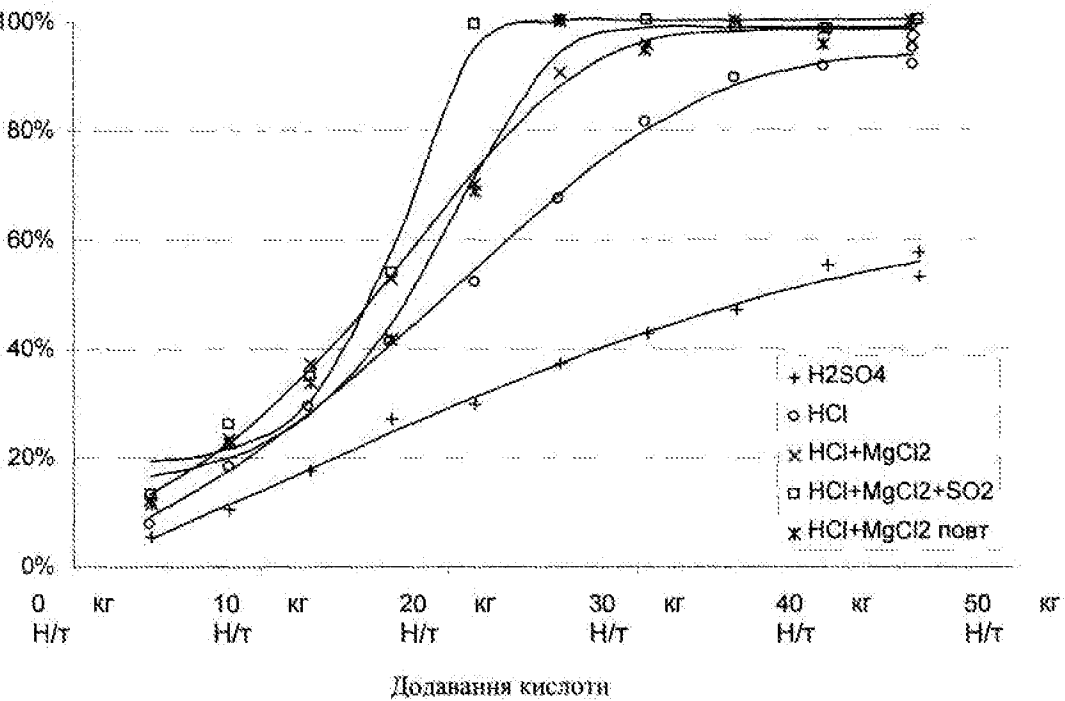
Фіг. 22

Екстракція нікелю



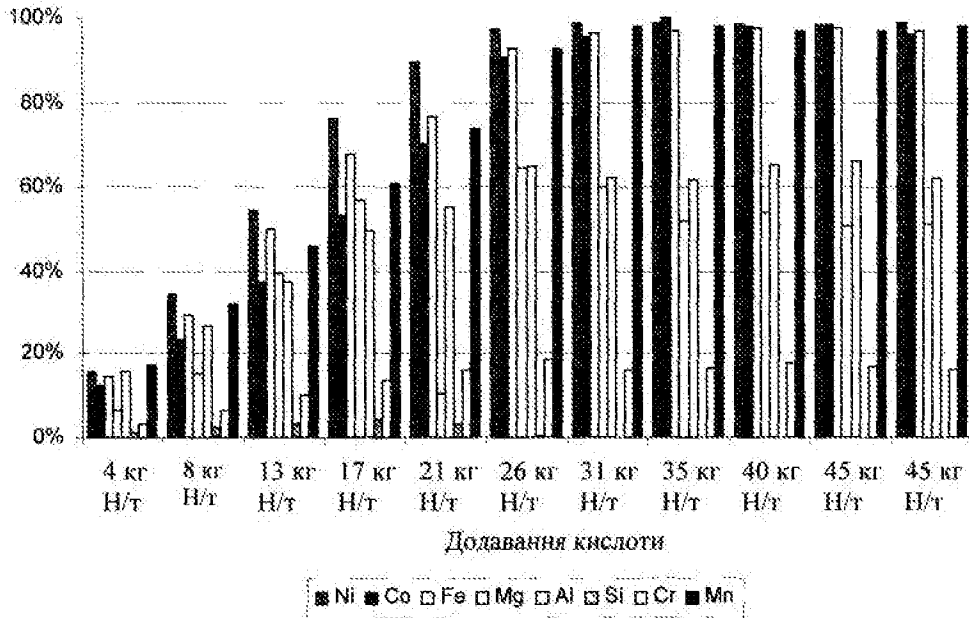
Фіг. 23

Екстракція кобальту



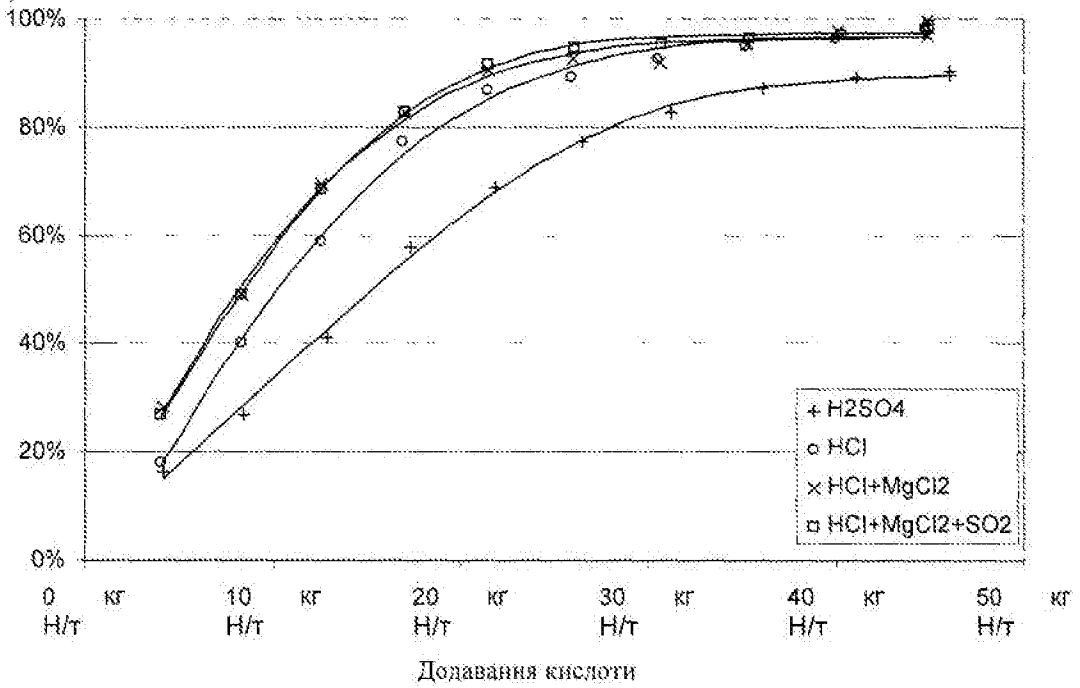
Фіг. 24

Екстракція



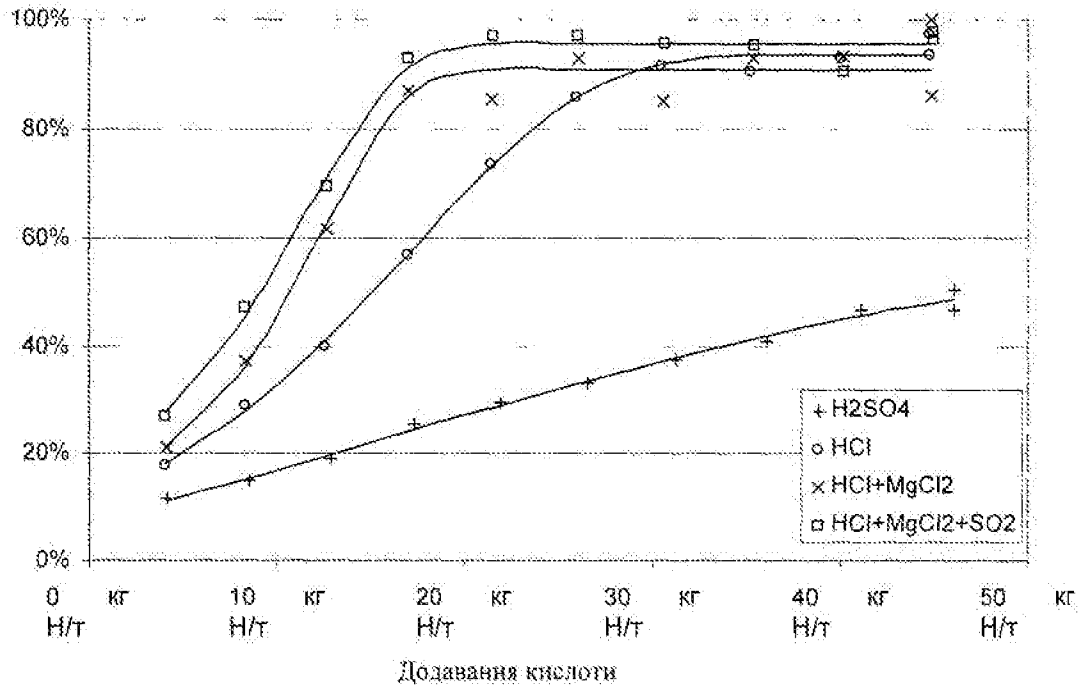
Фіг. 25

Екстракція нікелю



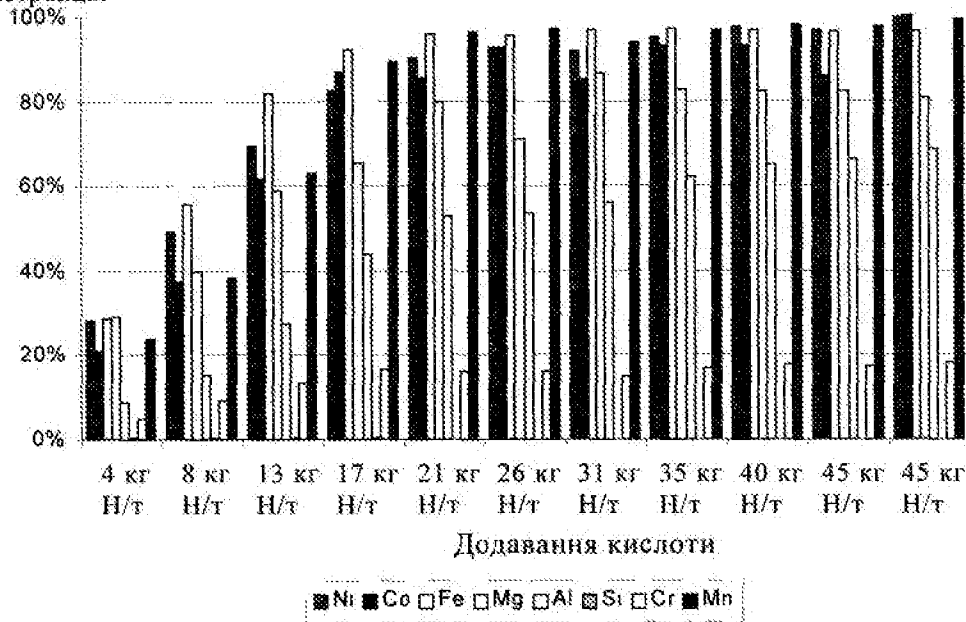
Фіг. 26

Екстракція кобальту



Фіг. 27

Екстракція



Фіг. 28

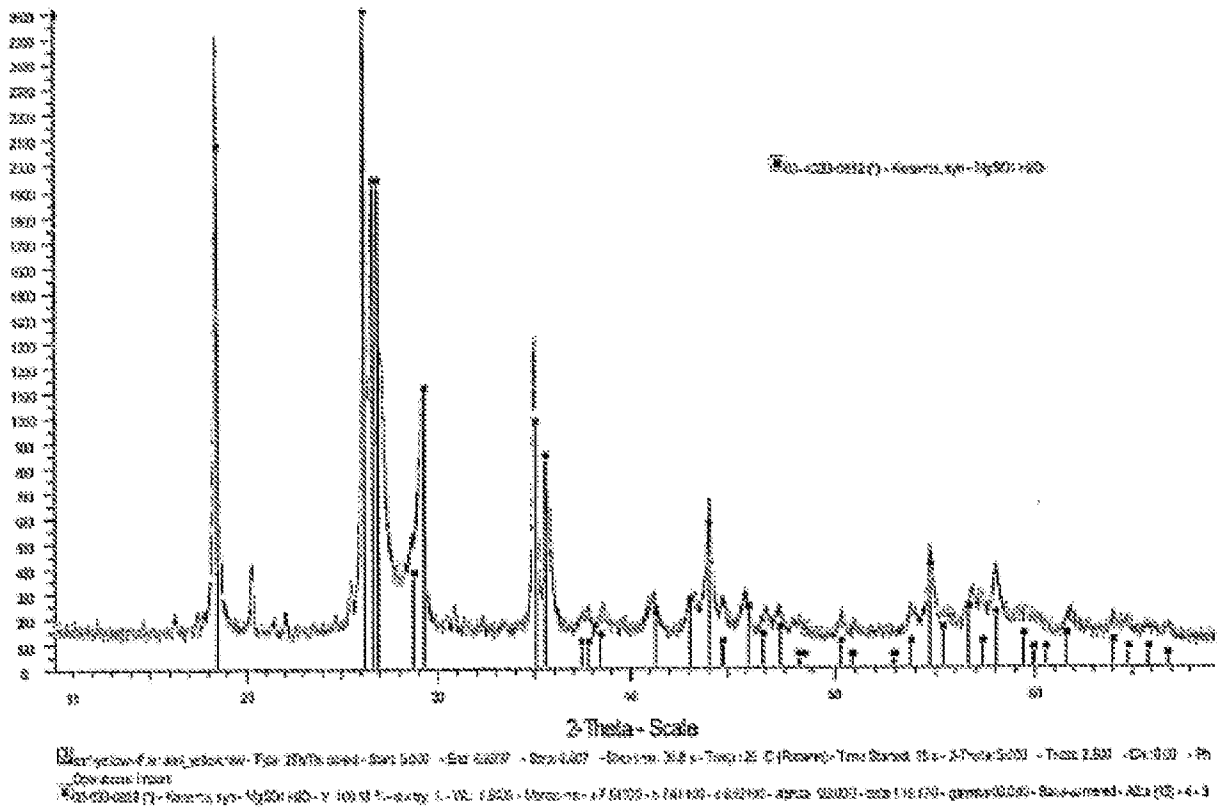


Fig. 29

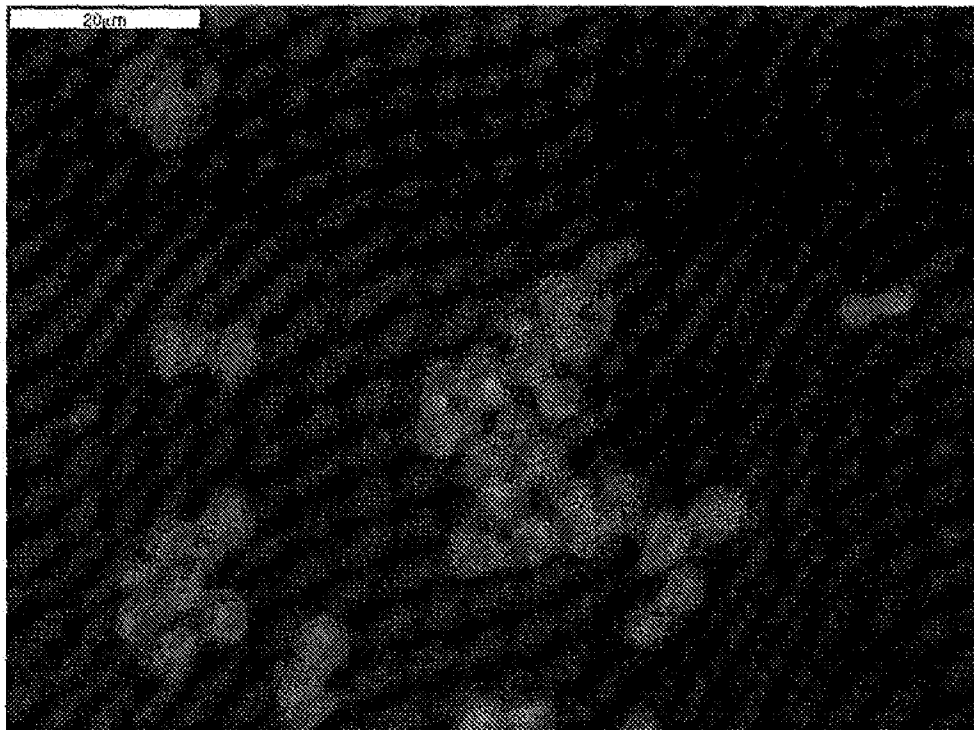
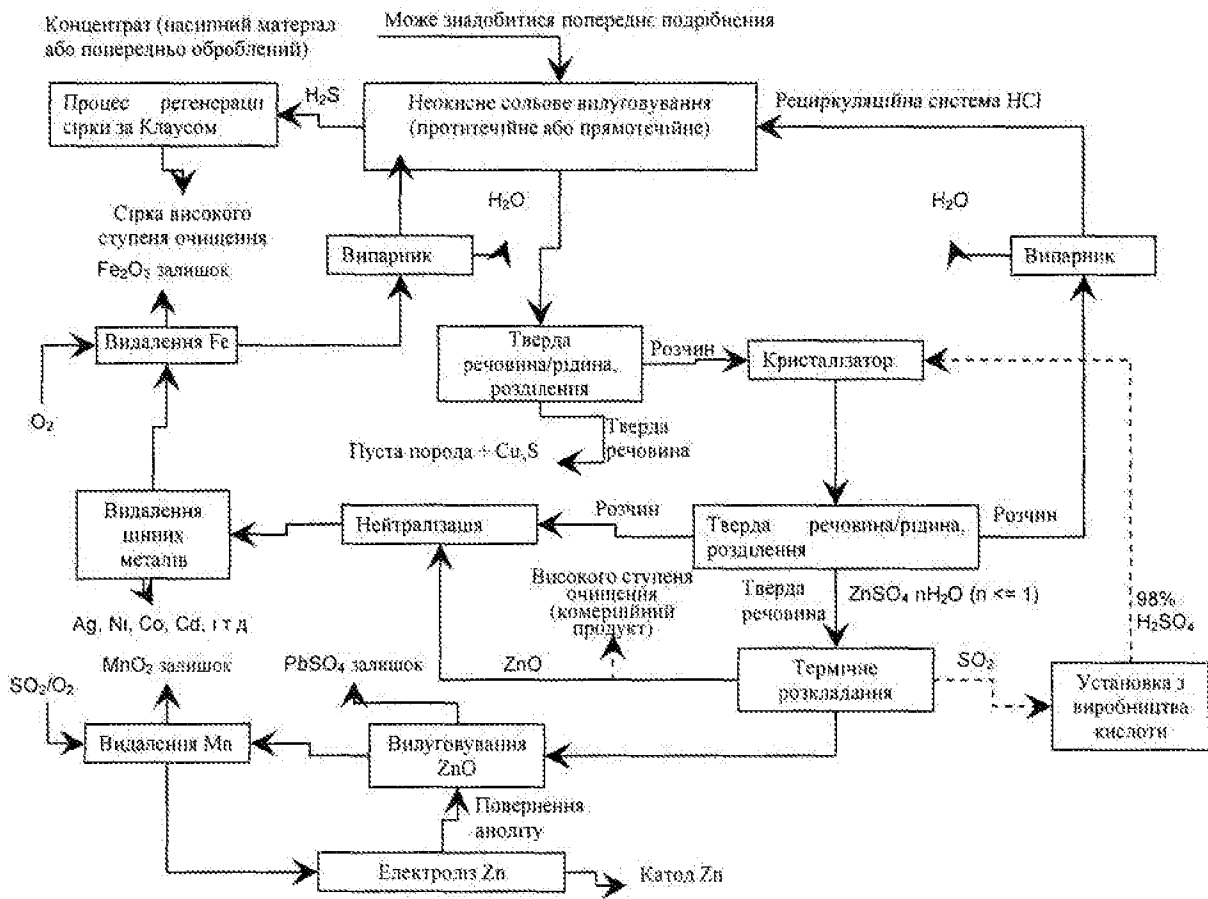


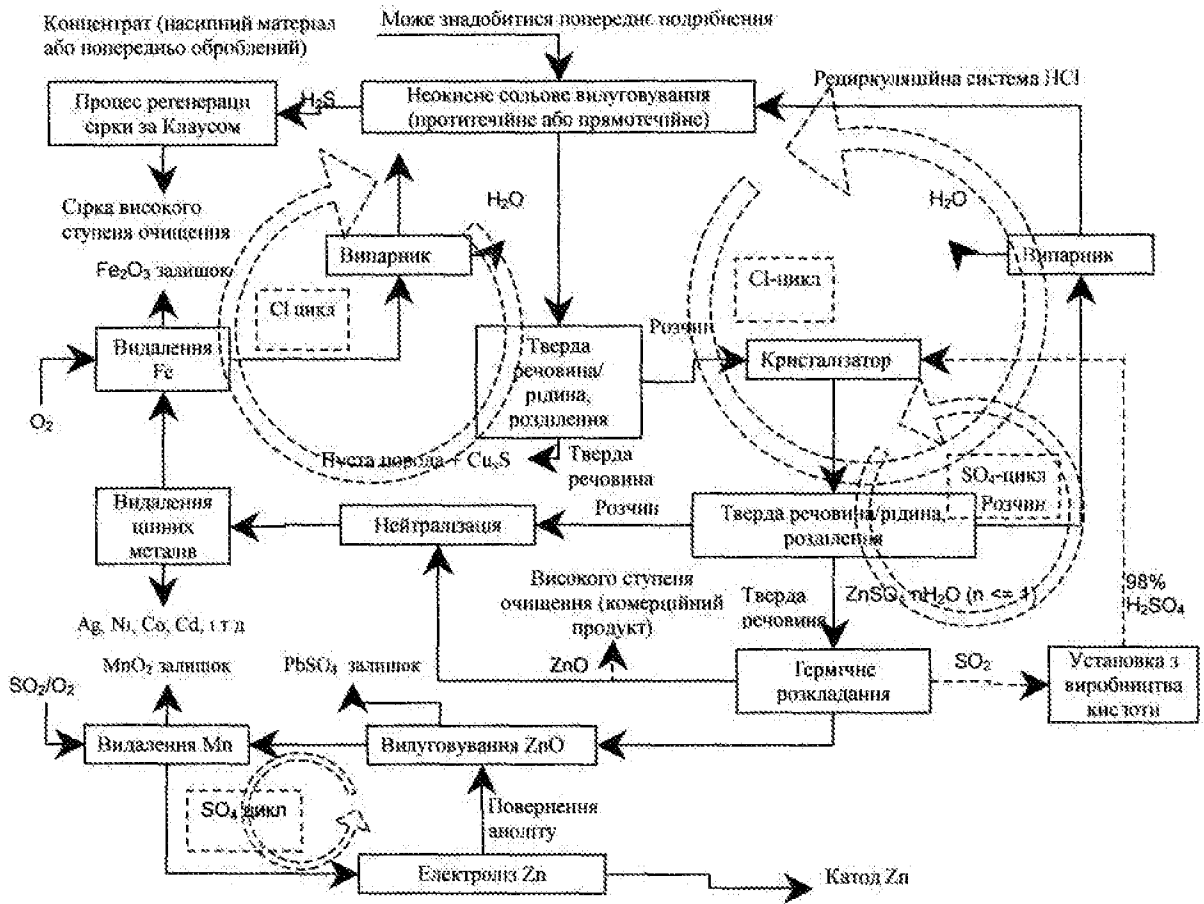
Fig. 30



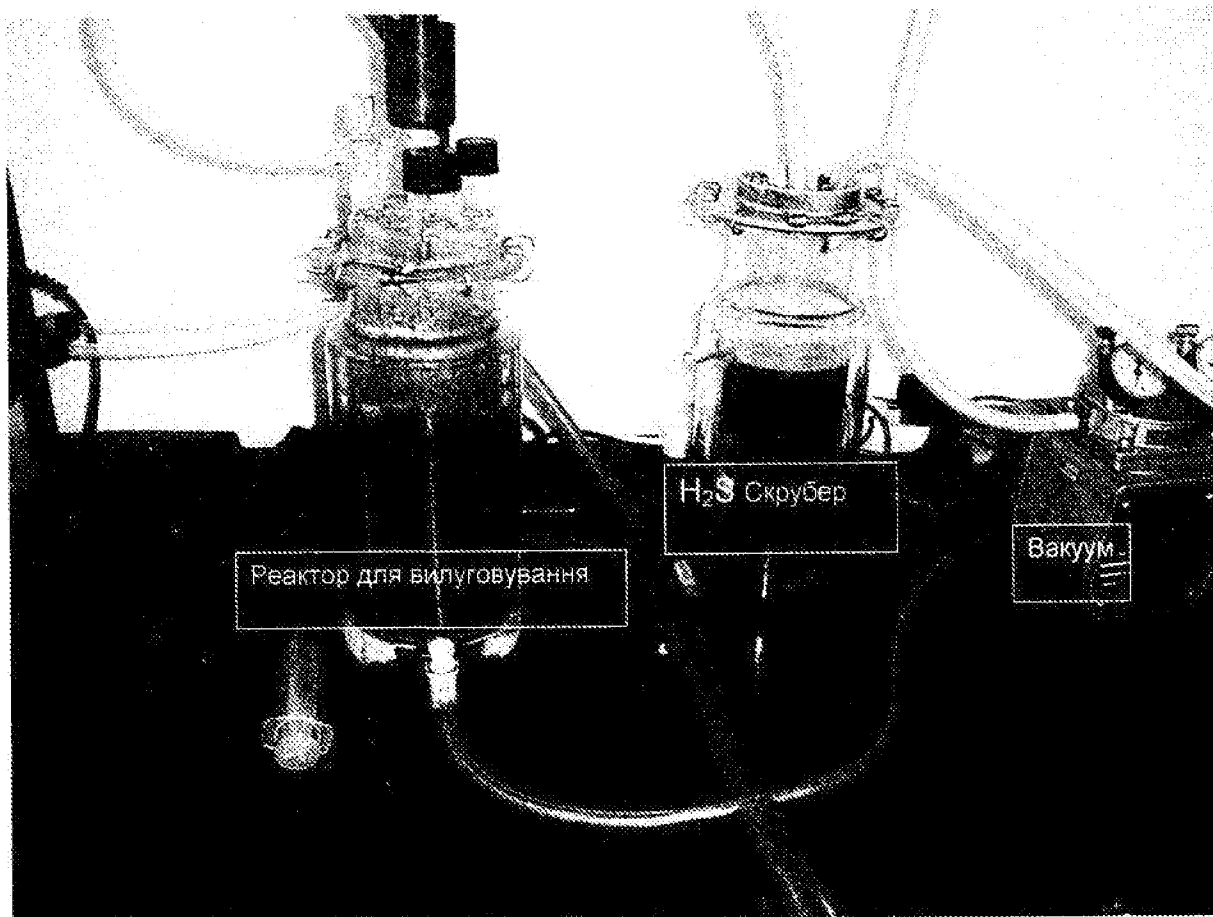
Fig. 31



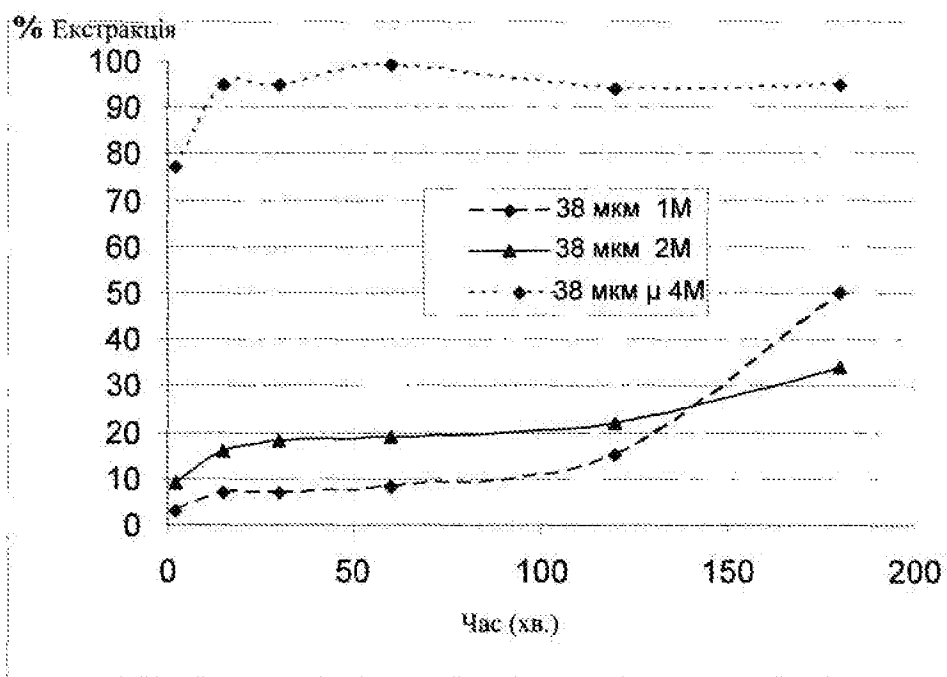
Фіг. 32



Фіг. 33

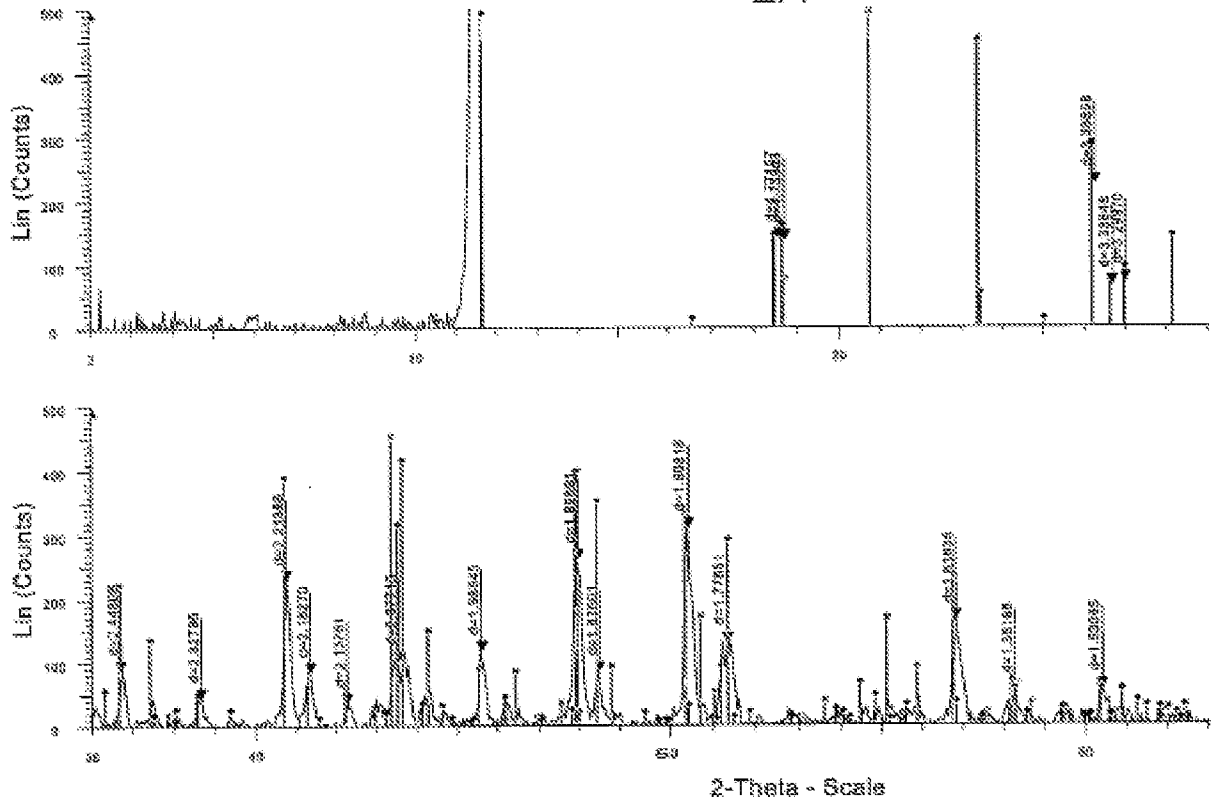


Фіг. 34



Фіг. 35

ZnCl2_ppt2



ZnCl2_ppt2 - File: ZnCl2_ppt2.mri - Type: 2Theta Hacked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.040 ° - Step time: 0.8 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 8 s - 2-Theta
 Operations: Background 0.878, 1.690 | mpfit
 [01-074-1433 (C) - Gypsum - Ca(SO4)0.5H2O - Y: 27.86 % - d x by: 1 - Wt: 1.9469 - Monochro: - a 5.87800 - b 15.20200 - c 6.82200 - alpha 95.690 - beta 116.436 - gamma
 [01-074-1433 (C) - Gypsum - Ca(SO4)0.5H2O - Y: 2.08 % - d x by: 1 - Wt: 1.8605 - Monochro: - a 5.87800 - b 15.20200 - c 6.82200 - alpha 95.690 - beta 116.436 - gamma

Phi: 3.6