Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи

КОЛМАЧИХИНА Ольга Борисовна

КОМБИНИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД (НА ПРИМЕРЕ СЕРОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ)

05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель-

Член-корреспондент РАН,

доктор технических наук,

профессор,

Набойченко Станислав Степанович

Екатеринбург- 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……... 4
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИИ НИКЕЛЯ (литературный обзор) ……..……... 10
1.1 Сырьевая база …… 10
1.2 Характеристика окисленных никелевых руд (ОНР)……. 13
1.2.1 Уральские месторождения ОНР ……... 17
1.3 Методы переработки ОНР ..…….. 19
1.3.1 Пирометаллургические методы переработки ОНР .…… 21
1.3.2 Пиро-гидрометаллургические методы переработки ОНР ..…… 25
1.3.3 Гидрометаллургические методы переработки ОНР ……... 27
1.4 Хлоридное выщелачивание …..…… 33
Выводы по главе 1, и постановка задачи исследования……. 35
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ ……. 37
Выводы по главе 2 …….. 42
3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЯМОГО СОЛЯНОКИСЛОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ …….…… 44
3.1 Термодинамическая оценка превращений в системе ОНР-HCl…… 44
3.2 Методика проведения исследований …….. 46
3.3. Оптимизация воздействия факторов на показатели извлечения никеля в раствор 48
3.4 Исследование кинетических закономерностей выщелачивания ….. 55
3.5 Нейтрализация растворов и дробное осаждение металлов …… 63
3.5.1 Методика осаждения гидроксидов …… 65
3.6 Технологическая схема прямого выщелачивания ОНР ……. 68
Выводы по главе 3 …… 71
4 ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУДЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ……..…… 73
4.1 Термодинамические расчеты …… 73
4.2 Методика проведения термохимической обработки руды и последующего выщелачивания …….. 78
4.3 Оптимизация условий термохимической обработки…….. 81
4.4 Закономерности выщелачивания продукта термохимической обработки ……. 87
4.5 Исследование кинетических закономерностей водного выщелачивания …… 89
4.6 Осаждение никеля из растворов …….. 95
4.6.1 Сорбционное выделение никеля …… 95
4.6.2 Осаждение никеля в виде гидроксидов …… 101
Выводы по главе 4 …… 105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ…… 107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ……... 110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ …….. 111
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ……. 119
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ, ИДУЩИХ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ … 121
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ, ИДУЩИХ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ПРОДУКТА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ……. 123
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОНР МЕТОДОМ «ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА-ВОДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ» . …… 125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Уральский федеральный округ располагает значительными запасами окисленных никелевых руд (ОНР), которые являются основным источником никеля на Урале. Предприятия, производящие никель из ОНР – ОАО «Уфалейникель» (Челябинская область) и его филиал «Режникель» (Свердловская область) работают на базе Серовского месторождения, которое дает 90 % сырья, и небольших месторождений: Липовского, Арсинского, Сахаринского и других. По мере выработки месторождений происходит снижение среднего содержания никеля в ОНР, что ведет к увеличению себестоимости товарного никеля; существует тенденция к вовлечению в переработку все более бедных руд. В последние годы были начаты геологоразведочные работы на Куликовской группе месторождений и Гулинском месторождении. Актуальной является разработка новых методов переработки окисленных никелевых руд.

Окисленные никелевые руды уральских месторождений отличаются непостоянством состава по содержанию ценных компонентов и пустой породы. Способов обогащения подобного сырья пока не найдено и на металлургическую переработку поступают руды с крайне низким содержанием никеля - 0,7-1,5 %. Кроме того, руды отличает высокая гигроскопичность – только конституционная влага достигает 10-15 %. Подобные руды за рубежом в основном перерабатывают гидрометаллургическим способом. В России же основным методом переработки окисленных никелевых руд остается пирометаллургический. С учетом имеющихся плавильных мощностей уральских предприятий, интерес представляет комбинация пиро- и гидрометаллургических способов.

Перспективной схемой является переработка основного количества материала пирометаллургическим способом и выщелачивание части руды с

последующим выделением никеля из бедных растворов. При этом доработка никелевого осадка будет производится в пирометаллургической ветви.

Степень разработанности темы исследования

Проблема переработки ОНР уральских месторождений была объектом внимания многих отечественных исследователей (труды Г.Г.Уразова, М.Л.Черноморского, И.Д.Резник, Г.П.Ермакова и др.). Однако в настоящее время нет практически реализованной схемы переработки ОНР гидрометаллургическим, либо комбинированным способом.

Целью работы является разработка технологии выщелачивания ОНР с максимальным переводом в раствор никеля и минимальным – железа, а также изучение влияния параметров предварительной термохимической обработки на показатели извлечения металлов в раствор.

Задачи исследования:

1. Исследование кинетических закономерностей процессов выщелачивания компонентов из исходной окисленной никелевой руды и руды, подвергнутой термохимической обработке.
2. Изучение влияния основных параметров (температура, расход соляной кислоты, продолжительность) на извлечение в раствор никеля, кобальта и железа при прямом солянокислом выщелачивании ОНР и при выщелачивании с предварительной термохимической обработкой руды.
3. Поиск оптимальных условий основных стадий комбинированной технологии переработки ОНР.
4. Разработка технологических основ извлечения никеля и кобальта из окисленной никелевой руды.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Рассчитаны термодинамические характеристики и получены численные значения констант равновесия и их зависимость от температуры; определена вероятность протекания химических реакций между

компонентами ОНР и HCl. Установлено, что температура процесса выщелачивания оказывает негативное влияние на извлечение в раствор железа: при повышении температуры с 293 до 363 К величина lg K для оксидов железа снижается с 11,8 до 1,6; для соединений никеля и кобальта снижение наблюдается в гораздо меньшей степени – с 16-18 до 10-11.

2. Изучены кинетические закономерности и определен механизм реакций выщелачивания ОНР соляной кислотой при различных условиях. Выявлено, что процесс выщелачивания железа, никеля и кобальта протекает в диффузионном режиме.
3. Установлены оптимальные параметры процесса солянокислого выщелачивания окисленных никелевых руд в интервале температур 293 - 363 К и расходе кислоты от 0,5 до 1,5 г/г руды.
4. Определены константы скорости реакций при температуре 293 К и 363 К, $с^{-1}$: для никеля–$6{,}41 \cdot 10^{-3}$ и $6{,}4 \cdot 10^{-3}$, соответственно; для кобальта - $3{,}21 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}28 \cdot 10^{-3}$ и железа - $4{,}14 \cdot 10^{-4}$ и $3{,}09 \cdot 10^{-3}$. Установлен первый порядок реакций по всем компонентам. Процессы выщелачивания, вероятнее всего, лимитируются диффузией реагентов, что определяет необходимость организации более интенсивного перемешивания пульпы для ускорения процессов массопереноса. Показано, что компоненты достаточно полно извлекаются в раствор: никель на 93 %, кобальт на 88 %.
5. На основе теоретических данных сформулированы практические рекомендации для последующей реализации процесса в промышленных условиях.

Практическая значимость работы

1. На основании проведенных химического и гранулометрического анализов ОНР выявлено, что никель в руде находится как в составе песковой, так и шламовой фракций, что делает нецелесообразным выводить из переработки песковую фракцию.
2. Изучены закономерности влияния условий термохимической обработки руды – температуры, продолжительности, расхода соляной кислоты - на

последующее выщелачивание. Установлено, что этот процесс позволяет перевести никель и кобальт в водорастворимые соединения (хлориды), а железо при этом образует нерастворимый в воде гематит.

3. Оптимизированы режимы термохимической обработки и последующего выщелачивания огарка, позволяющие перевести в раствор 93 % никеля и 88 % кобальта при минимальном (1,1 %) переходе в раствор железа.
4. Полученные модели и количественные характеристики влияния параметров на скорость процесса выщелачивания могут быть использованы в производственных условиях для прогнозирования производительности процесса.
5. Предложена схема переработки ОНР уральского региона по схеме «термохимическая обработка – водное выщелачивание - осаждение гидроксидов», позволяющая получить никелевый концентрат (11 % никеля), пригодный для переработки пирометаллургическим способом, что даст возможность использовать существующие плавильные мощности уральских заводов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования являются работы ведущих отечественных и зарубежных ученых, посвященные гидрометаллургической переработке окисленных никелевых руд. Использованы стандартные компьютерные пакеты программ (STATISTICA, HSC), физико-химические методы исследований и анализа продуктов: спектрофотометрический (Specord 250, Analytik Jena) и атомно-абсорбционный анализ (novAA 300, Analytik Jena), рентгенофазовый анализ (Shimadzu XRD-7000C).

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Результаты исследований химического и гранулометрического состава ОНР;
2. Результаты термодинамических расчетов процессов выщелачивания ОНР и продуктов термохимической обработки руды;

3. Кинетические закономерности выщелачивания необработанной ОНР соляной кислотой и водного выщелачивания продуктов термохимической обработки руды;
4. Оптимальные условия термохимической обработки руды, обеспечивающие полный перевод никеля в водорастворимые соединения;
5. Параметры водного выщелачивания огарка после термохимической обработки;
6. Комбинированная технология переработки ОНР.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается их воспроизводимостью при использовании ряда независимых современных средств и методик эксперимента, аттестованных методик выполнения измерений, а также приемами математической статистики при обработке опытных данных.

Апробация работы

Результаты работы представлялись на всероссийских конференциях, в том числе: XII Всероссийская научная конференция «Урал индустриальный. Бакунинские чтения: Индустриальная модернизация Урала в XVIII—XXI вв.» (Екатеринбург, 2014 г); Международная конференция “Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья” (Плаксинские чтения – 2016) (г. Санкт-Петербург, 2016 г.); 13 Международная научная школа молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, 2016 г); Всероссийский инженерный конкурс ВИК-2016 Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (г.С.-Петербург, 2016 г.).

Личный вклад соискателя

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в проведении лабораторных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, поиске закономерностей, подведение итогов работы, подготовка научных публикаций.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 7 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК, 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 132 страницах машинописного текста, включает 46 рисунков, 32 таблицы и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 114 источников отечественных и зарубежных авторов и 4 приложений.

Автор выражает благодарность и глубокую признательность профессору Набойченко С.С., профессору Мамяченкову С.В, доценту Анисимовой О.С. и коллективу кафедры металлургии цветных металлов УрФУ за помощь и поддержку в процессе подготовки и написания работы.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИИ НИКЕЛЯ (литературный обзор)

1.1 Сырьевая база

Физико-химические основы различных методов переработки рудного сырья во многом определяются его химическим и минералогическим составом.

Ниже приводится краткая характеристика сырьевой базы никелевой подотрасли цветной металлургии.

В природе известны три группы минеральных скоплений никелевых руд: гипергенные (силикатные) никелевые месторождения, сульфидные медно-никелевые месторождения и отложения железомарганцевых конкреций в глубоководных океанических впадинах морского дна. Конкреции являются перспективным сырьем, т.к. их добыча представляет большие сложности [1-4].

Таким образом, в настоящее время источником никеля служат два типа месторождений:

- гипергенные силикатные, где основные рудные минералы - никелевый лимонит и гарниерит;
- магматические сульфидные медно-никелевые, где основной рудный минерал - железоникелевый колчедан.

В мире разведано более 400 месторождений никелевых руд, в том числе около 240 сульфидных и более 150 силикатных. Но количество пригодных для экономически эффективного извлечения металла промышленных месторождений ограничено. По разведанным запасам месторождения никеля подразделяются на уникальные (более 1 млн т), весьма крупные (от 500 тыс. т до 1 млн т), крупные (от 250 до 500 тыс. т), средние (от 100 до 250 тыс. т) и мелкие (менее 100 тыс. т). К уникальным месторождениям относятся сульфидные месторождения Норильск-1, Талнахское и Октябрьское (Россия),

группы месторождений Садбери и Томпсон (Канада), Агнью, Камбалда и Маунт-Кейт (Австралия), Цзиньчуань (Китай), и месторождения окисленных руд на о. Эвбея (Греция), Непуи (Новая Каледония), Помала и Гебе (Индонезия), Моа Бей (о.Куба). Начальные запасы каждого из них превышали 1 млн т никеля [5,6].

Месторождения сульфидных никелевых руд сосредоточенны, главным образом, на территории России и Канады. Руды этих месторождений являются комплексными медно-никелевыми: кроме никеля руды содержат медь, кобальт, платину, МПГ (палладий, иридий, рутений, осмий), а также золото и серебро. Основные минералы сульфидных руд - никеленосный пирротин (Fe_7S_8), железоникелевый колчедан (петландит $(Ni,Fe)_9S_8$,) и халькопирит ($CuFeS_2$). Прочие минералы содержатся в небольшом количестве: магнитный железняк (Fe_3O_4), ильменит ($FeTiO_3$), пирит (FeS_2), кубанит ($CuFe_2S_3$), миллерит (NiS), хизлевудит (Ni_3S_2), полидимит (Ni_3S_4), виоларит (Ni_2FeS_4), бравоит $(Fe,Ni,Co)S_2$, зигенит $(Co,Ni)_3S_4$, кобальт-никелевый пирит $(Co,Ni,Fe)S_2$ и др. Содержание никеля на уровне 0,4-2, 0 %, меди 0,2-2,0 %, железа 10-30 %, и серы 5-20 %.

Кроме Канады и России, месторождения сульфидных никелевых руд есть в ЮАР, Австралии, Зимбабве и Финляндии. В России эти месторождения являются ведущими в запасах и добыче никеля, а в зарубежных странах роль сульфидных медно-никелевых месторождений подчиненная [5-7].

Переработка сульфидных руд проще и выгоднее, чем переработка окисленной руды. Необходимо отметить, что их переработка за счет содержания кроме никеля других ценных составляющих, характеризуется более высоким коэффициентом комплексности использования сырья. Сульфидные руды обогащают флотационным способом и в настоящее время большая часть никеля производится из сульфидных руд. Однако известные сульфидные месторождения с большими запасами и высоким содержанием никеля истощаются и новых крупных месторождений за последние годы не выявлено. В то же время запасы разведанных окисленных руд очень велики.

Сейчас в мире насчитывается 38 стран с выявленными ресурсами никеля. Достоверные ресурсы никеля составляют около 160 млн т. На долю четырех стран (Россия, Куба, Новая Каледония, Австралия и Индонезия) приходится около 55 % мировых подтвержденных запасов никеля. Доля латеритного никеля составляет около 70% (примерно 197,4 млн т), сульфидного – около 30% (83,8 млн т). Согласно данным компании Wood Mackenzie Ltd [9], общемировая горная добыча никеля в 2014 году составила 2042 тыс. тонн, в том числе - 38,5 % из сульфидных руд и 61,5 % из окисленных. Данные о мировых ресурсах никеля приведены в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Основные разведанные запасы никеля

Страна	Ресурсы				Среднее
	выявленные, тыс т	доля в мире, %	достоверные, тыс т	доля в мире, %	содержание Ni, %
Россия	27900	9,8	22100	13,7	1,32
Финляндия	4300	1,5	2350	1,5	0,3
Индонезия	30500	10,7	17000	10,5	1,76
Казахстан	1900	0,7	1900	1,2	1,5
Китай	10100	3,5	6750	4,2	1
Филиппины	13660	4,8	8330	5,2	1,42
Мадагаскар	1480	0,5	1395	0,9	1,04
ЮАР	18650	6,5	10020	6,2	0,17
Бразилия	18050	6,3	9960	6,2	1,15
Гватемала	4600	1,6	2735	1,7	1,63
Канада	12190	4,3	8200	5,1	1,07
Куба	20120	7,1	13400	8,3	1,3
США	6100	2,1	1900	1,2	0,85
Австралия	49400	17,3	26400	16,4	0,78
Новая Каледония	20000	7	7200	4,5	1,93
Прочие	45975	16,3	21704	13,2	
Итого	284925	100	161344	100	

Минерально-сырьевой базой России являются как сульфидные медно-никелевые руды – около 90 % российских запасов, так и окисленные руды – 10 % запасов [10-12].

1.2 Характеристика окисленных никелевых руд

Окисленные руды были сформированы на поверхности после обширного природного воздействия на окружающую среду, и встречаются в изобилии в тропическом климате вокруг экватора или в засушливых районах (Австралия, Южная Африка, Новая Каледония, Куба, Филиппины, Индонезия и т.д.) [5, 13].

Окисленные никелевые руды, содержащие оксиды и силикаты никеля, были главным источником никеля с конца 80-х годов XIX века, когда началось освоение месторождений этих руд в Новой Каледонии.

Классифицируют ОНР по четырем основным типам, примерный состав которых приведен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Состав промышленных типов окисленных никелевых руд

Тип руды	Содержание, %				Соотношение содержаний металлов		Характерные месторождения
	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	Fe : Ni	Ni : Co	
1. Магнезиальная (серпентинитовая)	18	43	17	5	2 : 1	27 : 1	Кимперсайское, Ново-Каледонское, Кубинское
1.1. Глиноземисто-магнезиальная	13,0	41,0	18,0	12,0	8 : 1	50 : 1	Уфалейское
2. Железисто-магнезиальная (нонтротитовая)	8,0	41,0	25,0	6,0	17 : 1	20 : 1	Кимперсайское (70%), Побужское
3. Железисто-кремнистая (переходная)	4,0	32,0	44,0	7,0	33 : 1	13 : 1	Буруктальское, Шевченковское, Елизаветинское
3.1. Закисно-железистая (охристо-шамозитовая)	7,0	18,0	46,0	7,0	40 : 1	8 : 1	Серовское
4. Железистая (охристая, латеритовая)	2,5	10,0	63,0	5,0	50 : 1	8 : 1	Кимперсайское (вскрыша)

Перерабатываемые в промышленности окисленные никелевые руды, как на зарубежных, так и на отечественных заводах, обычно содержат 1,2 – 1,5 % никеля. Но в последнее время в переработку вовлекаются всё более бедные по содержанию никеля руды [14-16].

Примерный состав перерабатываемых на зарубежных предприятиях окисленных руд приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 Химический состав окисленных никелевых руд (на сухую массу)

Месторождения	Компоненты, %								
	Ni	Co	Fe	Cr	Mn	Al	Mg	SiO_2	CaO
Н.Каледония									
Горо -1	1,51	0,072	49,7	2,55	0,51	3,08	0,66	3,7	0,08
Горо-2	1,65	0,12	6,1	0,52	0,25	0,44	20,2	43,7	0,17
Филиппины									
Минданао	2,8	0,1	17,1	0,8	-	0,16	13,1	28,1	сл.
Суригао	0,75	-	47,8	2,8	-	4,4	-	1,08	-
Маникани	0,5-1	-	50,2	2,7	-	3,2	-	2,6	-
Индонезия									
Рарона	0,37	-	50,2	2,1	-	3,7	-	0,63	-
Бразилия									
Морро-до-Энгено	1,37	0,1	26,7	-	-	3,2	5,8	30	0,15
Куба									
Моа	1,4	0,14	47,5	2,5	0,8	4,5	1	2,5	0,02

Минеральный состав ОНР очень сложный. Никель в рудах находится в силикатных, оксидных и гидроксидных соединениях и входит в состав многих минералов. Руды характеризуются тонкодисперсным и аморфно-кристаллическим распределением металла, обычно содержат в небольшом количестве кобальт и медь (менее 1% от содержания никеля). Для них характерны пористое, рыхлое строение, малая прочность, высокая гигроскопичность (до 40%) и малый насыпной вес (1,1-1,3 т/м^3) [17-20].

Из-за тонкого дисперсного распределения оксида никеля, руды не поддаются существующим физико-химическим методам обогащения,

поэтому в металлургическую переработку поступает непосредственно руда с 1 % металла, что в свою очередь, требует крупномасштабного производства.

Руды по комплексу рудообразующих минералов и компонентов (никель и кобальт, железо, магнезия, кремнезем, глинозем) подразделяются на два основных типа: железистые (охристые, лептохлоритовые, гематитовые) и магнезиальные (серпентиниты с никелевыми силикатами). Месторождения окисленных никелевых руд являются гипергенными, т.е. образовавшимися на поверхности земли. В верхних зонах месторождений располагаются железистые (латеритовые) руды, для которых характерно низкое содержание никеля и магния, но высокое содержание железа - свыше 35 %. Нижним зонам соответствуют обогащённые магнием и никелем (по мере заглубления до 35 – 40 % MgO) и обеднённые железом (менее 20 %) серпентиниты и гарниериты. Чисто лимонитовая руда представляет собой в основном оксиды и гидроксиды железа, в то время как серпентинитовая руда состоит в основном из сложных железо-магниевых силикатов. Таким образом, химический состав окисленных никелевых руд может варьироваться в весьма широких пределах, а минералогический состав, благодаря общности их происхождения, варьируется главным образом в отношении пропорции основных минералов, составляющих руду [5, 21-23].

Никель в обоих типах руд изоморфно замещает железо (и магний) в решётке, соответственно, оксидов и силикатов (очень редко в таких рудах присутствуют собственно никелевые силикаты) и находится в виде сложного соединения - никельмагнезиальноводного силиката - изоморфой смеси силиката никеля и магния с варьируемым соотношением, связанной с непостоянным количеством молекул воды. Этот минерал имеет много названий: гарниерит, нумеит и т.п. Общая формула: $(Ni \cdot Mg)SiO_3 \cdot nH_2O$. Распределение кобальта в месторождениях не соответствует распределению никеля – в любом месторождении могут быть участки, относительно богатые кобальтом и бедные никелем и наоборот. Содержание в руде железа не зависит от содержания никеля. Из компонентов пустой породы присутствуют

силикаты алюминия (глинистая составляющая) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, придающая руде большую гигроскопичность, кварц SiO_2 и тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$, который резко повышает температуру плавления руды. Вредными примесями являются медь, хром и фосфор. [21]. Характеристика основных окисленных минералов никеля приведена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 Важнейшие окисленные минералы никеля

Название	Химическая формула	Ni, %
Гарниерит	$(Ni, Mg)4[Si_4O_{10}] (OH)_4 \cdot 4H_2O$	16–35
Ревдинскит	$(Ni, Mg)8[Si_4O_{10}] (OH)_8$	16–35
Никелевый керолит	$(Mg, Ni)_4[Si_4O_{10}] (OH)_4 \cdot 4H_2O$	10–15
Нонтронит	$m\{Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2\} \cdot p\{(Al, Fe)_2 \cdot [Si_4O_{10}] (OH)_2\}$	0,5–2,0
Никелевый серпофит	$(Mg, Ni, Fe)_6[Si_4O_{10}] (OH)_8$	4–5
Никелевый гидрохлорит	$(Mg, Al, Fe)_6 [(Si, Al)_4O_{10}] \cdot (OH)_8 \cdot nH_2O$	2–6
Асболаны, псиломеланвады	$m(Co, Ni)O \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$	0,8–20

В России сосредоточено около десятой доли мировых запасов никеля (порядка 7,9 млн т). По этому показателю Россия занимает 4-е место в мире, уступая Австралии (19 млн т), Бразилии (10 млн т) и Новой Каледонии (8,4 млн т) [24, 25].

Силикатные никелевые месторождения в России играют подчиненную роль в запасах и добыче никеля. В зарубежных странах месторождения этого типа – ведущие в запасах никеля и его производстве.

Месторождения окисленных никелевых руд, разведанные в России, имеют довольно значительные запасы по никелю, но большинство месторождений характеризуется с повышенным содержанием магнезии и кремнезема, а также с относительно низким содержанием никеля - 1,0 - 1,5 % и ниже [26-28].

1.2.1 Уральские месторождения ОНР

Месторождения ОНР в России сосредоточены в Челябинской, Свердловской и Оренбургской областях. Ресурсная база месторождений достаточно велика, но качество руд является невысоким. Руды уральских месторождений никеля в отличие от месторождений тропического пояса (Куба, Новая Каледония, Филиппины и др.) более кремнистые и менее железистые. По вещественному составу рудных тел месторождения Урала разных никеленосных районов (Буруктальского, Кемпирсайского, Серовского, Уфалейско-Липовского) значительно отличаются друг от друга. Промышленное значение этих районов характеризуется следующим соотношением разведанных запасов 8:15:10:6 [29-31].

Кроме относительно крупных месторождений ОНР, на Урале и в северном Казахстане сосредоточены большие запасы окисленных руд (около 2 млн т по никелю) в мелких или бедных (0,5–1 % Ni) месторождениях, некондиционных для разработки современными технологиями.

В настоящее время государственным балансом России учтено 15 месторождений никеля, относящихся к силикатно-никелевому ГПТ. Среди них выделяются относительно крупные по запасам никеля месторождения - Серовское (Свердловская область), Сахаринское (Челябинская область) и Буруктальское (Оренбургская область). Мелкие - Кунгурское, Точильногорское, Елизаветинская группа, Покровское, Парушинское. В Челябинской области сосредоточено 9 % запасов Урала по силикатным рудам никеля.

Первые сведения о проявлении никеля в Серовском районе Свердловской области были получены в 1935 году О.В. Лахтионовым. Разведка продолжалась в 1940-60 гг. На сегодняшний день Серовская группа месторождений, расположенная на севере Свердловской области, является самой крупной на Урале. Запасы никеля только по категории С2 составляют около 1 млн. т. Из всех запасов никеля в Свердловсой области на долю Серовского месторождения приходится 79,9 %.

Характеристика Серовского месторождения приведена в таблице 1.5, состав руд - в таблице 1.6 [32-35].

Таблица 1.5 - Характеристика Серовского месторождения

Промышленный тип месторождений	Структурно-морфологический тип рудных тел	Главные рудные минералы	Содержание в руде		Наиболее характерные попутные компоненты
			никеля	кобальта	
Силикатные никелевые коры выветривания	Пластообразные, плащеобразные залежи	Гарниерит, ревдинскит, керолит, нонтронит, гидрохлориты	От 0,7–0,8 % до нескольких процентов	От сотых до десятых долей процента	Железо

Таблица 1.6 Усредненный химический состав руд месторождений Серовской группы

Компоненты руд, массовая доля, %	Месторождения (участки)						В целом по группе
	7	6	3	4	8	2	
Ni	1,190	1,1	1,06	0,86	1,04	1,03	1,09
Co	0,037	0,059	0,072	0,075	0,12	0,11	0,065
Fe_2O_3	17,2	32,1	25,4	31,7	42,7	43	27,4
FeO	8,1	2,5	11,3	7,1	15,6	15	8,7
Al_2O_3	6,3	6,7	4,9	8,4	5	5,9	6,25
SiO_2	41,1	34,5	29,8	29,1	16,9	14	32,5
MgO	13,3	8,9	13,2	7,8	8,4	4,8	10,8
CaO	1	1,2	1,1	1	0,6	0,8	1
Cr_2O_7	1	1,5	1,4	2,4	2,6	2,5	1,2
Cu	0,011	0,007	0,04	0,033	0,047	0,032	0,016
S	0,05	0,05	022	0,12	0,09	007	0,07
$Fe_2O_{3общ}$	29,1	35	38,1	39,5	60	59,5	37,1

1.3 Методы переработки ОНР

Результаты вышеприведенного анализа химического и вещественного состава различного типа руд позволяют сформулировать следующие выводы:

- Максимально возможный коэффициент комплексности использования сырья (КИС) может составлять для сульфидных комплексных руд более 50% (ОАО ГМК «Норильский Никель») [35]; для ОНР – не более 15 %.

- Минимизация расхода топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) возможна при автогенных видах плавки сульфидного сырья с высоким содержанием серы;

- Переработка ОНР методом восстановительно-сульфидирующей шахтной плавки на штейн характеризуется сравнительно высоким расходом дорогостоящего кокса и проблемой последующей утилизацией бедных серосодержащих газов.

В настоящее время для переработки ОНР разработаны и реализованы в промышленной практике различные технологические схемы, которые в зависимости от физико-химических методов вскрытия рудных минералов, можно разделить на три группы:

- пирометаллургические технологии;
- комбинированные пиро-гидрометаллургические технологии;
- гидрометаллургические технологии.

На долю пирометаллургических процессов приходится около 39 % никеля, получаемого из ОНР, соответственно, 61 % дают гидрометаллургические и комбинированные технологии. Выбор способа переработки определяется, главным образом, химическим и минералогическим составами руд: для переработки магнезиальных руд в большинстве (75 %) случаев применяется пирометаллургический способ переработки, для железистых руд - гидрометаллургические способы. Примерная схема выбора способа переработки ОНР в зависимости от состава представлена на рисунках 1.1 и 1.2 [36].

Тип руды	Среднее содержание, %				Способ переработки
	Ni	Co	Fe	MgO	
Красный лимонит (основной минерал -бурый железняк $2Fe_2O_3*nH_2O$)	< 0,8	< 0,1	> 50	< 0,5	Кислотное выщелачивание
Желтый лимонит (основные минералы -бурый железняк $2Fe_2O_3*nH_2O$ и глина)	0,8-1,5	0,1-0,2	40-50	0,5-5	Карон
Переходный тип	1,5-4	0,02-0,1	25-40	5-15	Плавка
Сапролит / Гарниерит $(Mg, Ni)_6 [Si_4O_{10}] (OH)_8$/ Серпентин $Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$	1,8-3		10 - 25	15-36	
Невыветренная порода	0,3	0,01	5	35-45	

Рисунок 1.1- Вертикальный разрез тропических месторождений ОНР и выбор способа переработки

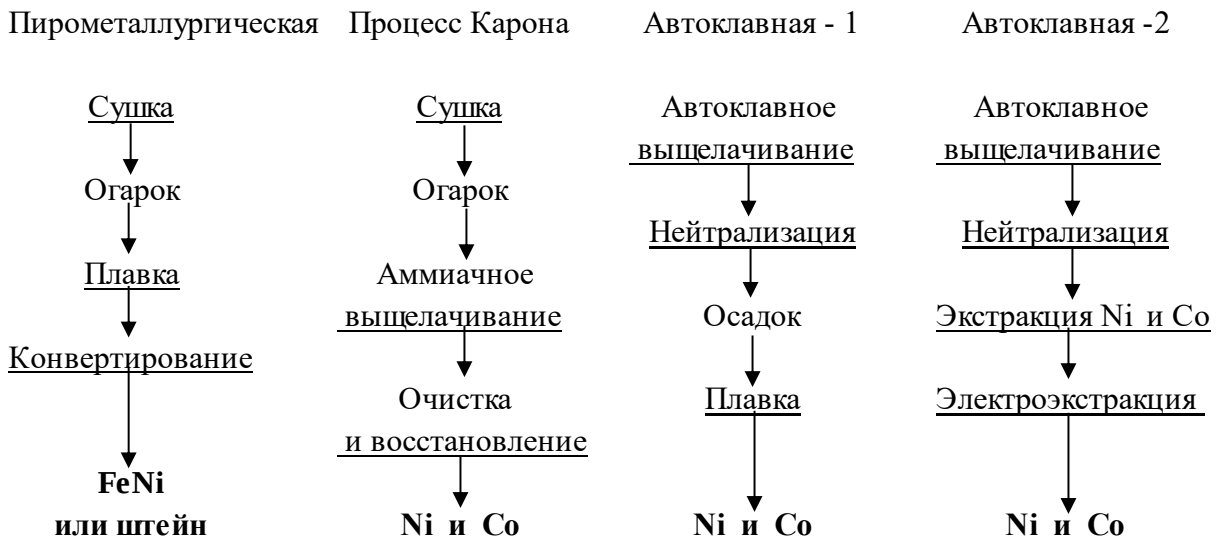


Рисунок 1.2 - Принципиальные схемы переработки ОНР

В настоящее время самым широко применяемым за рубежом процессом переработки ОНР является плавка на ферроникель, в меньшей степени распространены процессы высокотемпературного автоклавного выщелачивания и процесс Карона. Из пирометаллургических процессов все чаще применяется плавка на никелистый чугун, который используется при производстве нержавеющих сталей.

1.3.1 Пирометаллургические методы переработки ОНР

Пирометаллургические схемы предусматривают либо шахтную плавку на штейн с последующим его конвертированием в файнштейн и сквозным извлечением никеля на уровне 70 – 80 %, либо восстановительную электроплавку на ферроникель (или никелистый чугун) с последующим рафинированием и извлечением до 90 % никеля и 85 % кобальта в конечный продукт. Однако оба варианта эффективны для относительно богатых руд (руды, подходящие для производства богатого ферроникеля: содержание никеля более 2,2 %, отношение Fe:Ni = (5-6) : 1; бедный ферроникель может быть произведен из руд с содержанием Ni не менее 1,5 % и высоким отношением Fe:Ni = (6-12):1; плавка на штейн требует не менее 1,5 % по сумме никеля и кобальта, (Fe:Ni) > 6, SiO_2:MgO = 1,8-2,2), с невысоким содержанием оксида магния и кремнезема, но высоким содержанием железа. За рубежом плавкой на ферроникель перерабатывают, в основном, высокосортные гарниеритовые руды (>1,2 % Ni). Однако, эта технология требует высокого расхода электроэнергии и не обеспечивает извлечения кобальта в самостоятельный продукт. Переходящий в ферроникель кобальт оплачивается по цене никеля при гораздо более высокой стоимости кобальта на мировом рынке. Богатые железом латеритовые руды не используются для производства ферроникеля в основном из-за высокого содержания хрома (1-4%) [38].

В таблице 1.7 перечислены некоторые крупные действующие производители никеля из ОНР, работающие по пирометаллургической

технологии [38].

Таблица 1.7 - Крупнейшие зарубежные производители, перерабатывающие ОНР пирометаллургическим способом

Продуцент	Год запуска	Содержание Ni в исходной руде, %	Продукт	Содержание Ni в продукте, %	Производительность, тыс.т/год
Doniambo, Н.Каледония	1958	2.7	Fe-Ni	25	49
			файнштейн	78	11
P.T. Inco, Индонезия	1977	1.97	файнштейн	79	43
Pacific Metals, Япония	1966	2.4	Fe-Ni	14 - 22	48
Falconbridge, Доминиканская республика	1971	1.75	Fe-Ni	38	30
Cerro Matoso, Колумбия	1982	2.9	Fe-Ni	45	27
Larco, Греция	1966	1.25	Fe-Ni	24 - 30	19.5
Hyuga Smelter, Япония	1956	2.4	Fe-Ni	20 - 25	22
Anglo American, Венесуэла	2000	2.1	Fe-Ni	20	17
P.T. Aneka Tambang, Индонезия	1975	2.25	Fe-Ni	25	11

В России переработка окисленных никелевых руд осуществлялась способом восстановительно-сульфидирующей шахтной плавки. Товарная продукция - огневой никель. Данная технология была убыточной, с низким сквозным извлечением никеля (на уровне 70 %) и большим расходом дефицитного кокса. Эти причины привели к остановке комбинатов Уфалейникель (остановлен в 2017 г), Южуралникель (остановлен в 2012 г) и Режского никелевого завода (остановлен в 2017 г).

Перспективным направлением развития пирометаллургической переработки ОНР является использование процесса Ausmelt для латеритовых руд. Технологию Ausmelt можно использовать при производстве большинства цветных металлов, а также при производстве ферросплавов, железа и стали [39,40].

Технологическая схема Ausmelt для переработки ОНР включает в себя две печи – плавильную и восстановительную. По предлагаемой технологии латеритовая руда после сушки подается по бункерам и вертикальным конвейерам в плавильную печь с флюсами, материалами для вторичной переработки и восстановителем (коксом, углем). Топливо и обогащенный кислородом воздух впрыскивают в ванну с помощью фурмы Ausmelt. Все параметры процесса контролируются, никелевый сплав периодически выпускается из печи. Для обеднения шлака используется вторая печь Ausmelt, куда шлак непрерывно перетекает через систему перетока. В эту печь подают крупнокусковой уголь для восстановления оставшегося никеля в сплав с высоким содержанием железа. Полученный сплав периодически выпускают для повторной переработки в плавильной печи, отработанный шлак непрерывно удаляют через переливной сифон, гранулируют и отправляют в отходы. Обе печи работают при температуре 1550 °С. Схема процесса приведена на рисунке 1.3.

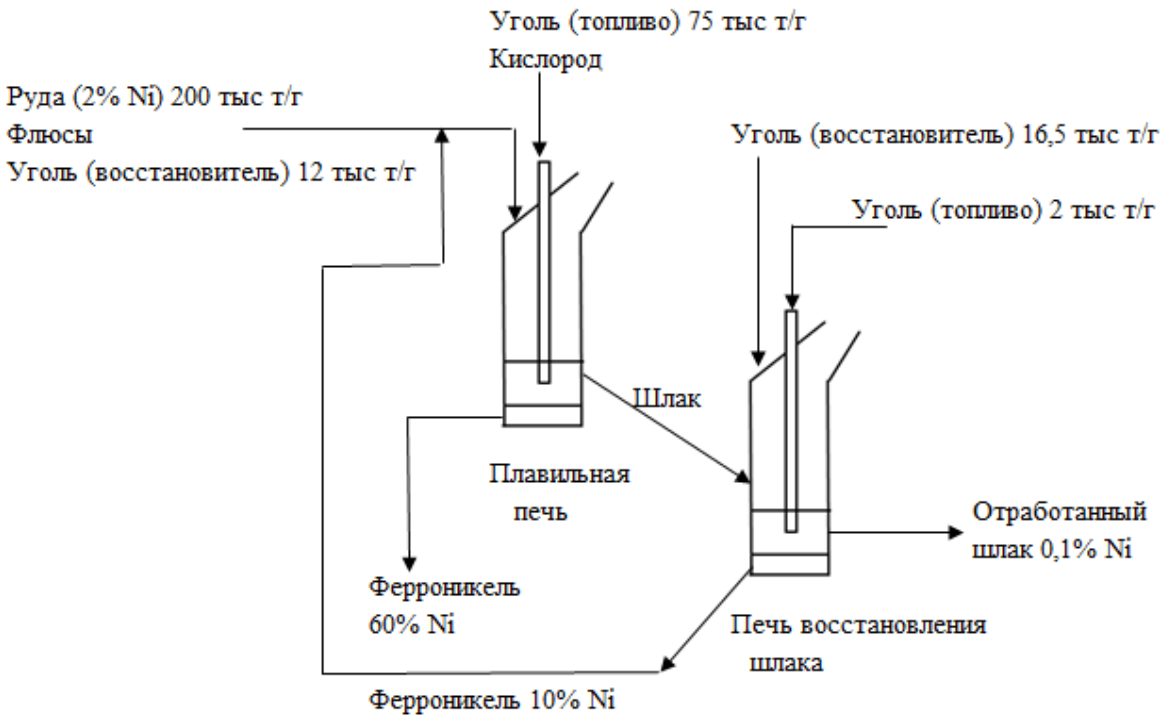


Рисунок 1.3 - Схема плавки латеритов с использованием двух печей Ausmelt

Для внедрения этой технологии в промышленное производство требуются дальнейшие лабораторные исследования и промышленные испытания [41].

Анализу пирометаллургических процессов переработки латеритовых руд посвящены многочисленные исследования [14, 42-49], которые однозначно свидетельствуют о том, что хотя пирометаллургические способы давно и широко используется для переработки ОНР, они имеют ряд существенных недостатков:

- процессы являются очень энергоемкими - прокалка и затем расплавление руды, чтобы сформировать шлак при температуре около 1600 °С, требует значительного расхода топлива и электроэнергии. Затраты на расплавление руды составляют около половины материальных затрат, а при вовлечении в отработку бедных руд рентабельность пирометаллургического способа резко снижается;
- потери никеля и кобальта резко возрастают с увеличением выхода шлака

и повышением в нем содержания оксидов железа;

- низкое содержание никеля в ОНР (менее 1 %), рост цен на энергоресурсы и тарифы на перевозку руды не позволяют предлагаемым усовершенствованиям технологии и аппаратурного оформления обеспечить приемлемую экономическую эффективность использования пирометаллургических процессов для переработки окисленных никелевых руд.

Поэтому более перспективными для переработки подобных руд считаются комбинированные пиро-гидрометаллургические и гидрометаллургические технологии.

1.3.2 Пиро-гидрометаллургические методы переработки ОНР

По данным различных исследований, большая часть никеля в богатых железом латеритовых рудах содержится в гетите (a-FeOOH), а кобальт почти всегда связывается с оксидами марганца. Таким образом, восстановление никеля и кобальта сводится к отделению их от железа и марганца [50].

Современные пиро-гидрометаллургические схемы переработки ОНР включают два основных технологических передела: восстановительный обжиг исходной руды с целью её подготовки для выщелачивания (пирометаллургический передел) и выщелачивание огарка с последующей переработкой многокомпонентных растворов методами современной гидрометаллургии: осаждение, сорбция, экстракция, электролиз и т.д., обеспечивающими получение очищенных товарных продуктов цветных металлов [15, 51].

Технология Карона – одна из первых комбинированных технологий переработки ОНР, была впервые внедрена на заводе Nicaro на Кубе, затем на заводе Yabulu в Австралии, на заводе Sao Miguel Paulista в Бразилии (в настоящее время остановлен), на кубинском заводе Punta Gorda. Применение процесса Карона экономически оправдано для переработки руды с содержанием магния до 8 %. По этой технологии перерабатывают

лимонитовую руду или смесь лимонитов с сапролитами, но с увеличением доли сапролита извлечение никеля и кобальта снижается. Технология предусматривает термическую обработку исходной руды в восстановительных условиях, обеспечивающих селективное восстановление никеля и кобальта, и последующее выщелачивание огарка аммиачно-карбонатными растворами в присутствии кислорода с переводом цветных металлов в раствор, а железа (в основной массе) - в нерастворимый осадок. Это обусловлено тем, что аммиачные растворы обладают способностью образовывать хорошо растворимые устойчивые соединения никеля и кобальта типа $Ni(NH_3)_5CO_3$ и $Co(NH_3)_5CO_3$. Большое значение имеет то, что данный процесс обеспечивает почти полную регенерацию основного реагента – аммиака и частично углекислого газа. [52,53]. Способом Карона можно получить высокие показатели по извлечению Ni - до 95 % и Co на уровне 70-72%, но при этом получают бедные растворы, с содержанием 1,5-2,0 г/дм^3 Ni и 0,2 г/дм^3 Co [54-56].

Процессу Карона присущи следующие недостатки:

- аммиачное выщелачивание не является универсальным процессом для всех типов окисленных никелевых руд: серпентинитовые руды, содержащие нонтронит, выщелачиваются плохо, что объясняется их низкой восстановимостью. Нонтронитовые руды и невыветренные серпентиниты практически не восстанавливаются даже при 1000-1100 ^oC, а к этому типу принадлежит большая часть окисленных никелевых руд уральских месторождений [1, 29, 33, 57-59].

- пирометаллургические операции в начале процесса – сушка влажной руды и восстановительный обжиг - очень энергоемкие (более 60 % суммарной потребляемой энергии), а гидрометаллургические требуют различных реагентов;

- фильтрация является неэффективной в связи с желеобразной природой осажденного гидроксида железа;

- низкое извлечение для обоих процессов: пирометаллургического (образование форстерита) и гидрометаллургического (соосаждение Co и блокирование выщелоченных частиц за счет осаждения Fe) процессов, общий выход Ni составляет приблизительно 75 % и Co 50 %.

Таким образом, эффективность всей технологии «обжиг – выщелачивание» главным образом определяется стоимостью топлива, которая постоянно растет. В связи с этим, как показывают технико-экономические расчёты, технология Карона уступает гидрометаллургическим схемам прямого выщелачивания руды по таким технико-экономическим показателям, как себестоимость продукции и степень извлечения никеля и кобальта в товарные продукты. В таблице 1.8 приведен список предприятий, работающих по технологии Карона [60-65].

Таблица 1.8 - Предприятия, применяющие технологию Карона

Предприятие	Расчетная производительность, т Ni/год	Содержание в руде, %		Конечный продукт
		Ni	Co	
Nicaro, Куба	22 000	1,4	0,1	NiO синтер
Queensland Nickel, Австралия	18 000	1,35	0,11	NiO гранулы, NiS - CoS
Nonoc, Филиппины	30 000	1,22	0,1	NiO порошок, NiS - CoS
Tocantins, Бразилия	5 000	1,6	0,14	Ni катодный

1.3.3 Гидрометаллургические методы переработки ОНР

Современные гидрометаллургические схемы переработки ОНР основаны на процессах прямого (без предварительной подготовки руды обжигом) выщелачивания никеля и кобальта раствором серной кислоты, которое может быть осуществлено в двух вариантах. В первом варианте обработку сырья кислотой проводят в автоклавных условиях (автоклавная

сернокислотная технология), во втором варианте обработку ОНР осуществляют в режиме кучного или подземного выщелачивания (геотехнологические способы), которые в настоящее время находятся в стадии разработки и подготавливаются к промышленному применению [23, 66].

Кучное выщелачивание, широко используемое для извлечения меди и золота, характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными расходами. [67, 68] Поэтому применение данной технологии для получения никеля является перспективным. Принципы организации кучного выщелачивания ОНР аналогичны процессам выщелачивания меди и золота. Выщелачивание ОНР ведут растворами серной кислоты концентрацией 50-100 г/дм^3, что позволяет извлечь в раствор никель, а также железо и магний, но при этом образуется кремниевая кислота. Сложность промышленного использования метода кучного и подземного выщелачивания, в особенности для бедных ОНР с низким содержанием никеля (менее 1 %), связана с тем, что при прямом сернокислотном выщелачивании образуются сложные растворы – с низкой концентрацией целевого металла - никеля (около 1 г/дм^3), и высокими концентрациями металлов-примесей: Fe до 10 г/дм^3; Mg до 15 г/дм^{3,} а также Si, Al, Cr, Mn и т.п. в довольно ощутимых концентрациях. Основными процессами для переработки подобных растворов являются методы экстракции и сорбции. Эффективность выделения никеля и кобальта и получение чистых металлов и определяют успех геотехнологических способов [69].

Одной из проблем методов кучного и подземного выщелачивания также является то, что окисленные никелевые руды обычно содержат значительные количества шламистых частиц и глинистых минералов, которые затрудняют процесс просачивания растворов через слой породы [70].

Недостатками геотехнологических способов являются также большой расход серной кислоты для магнезиальных руд, низкое извлечение никеля,

сложность разделения растворов выщелачивания и кеков, большая продолжительность выщелачивания, недостаточно высокое извлечение никеля из-за невозможности извлечения кислотой металлов, находящихся в закрытых силикатах, сложность экстракции металлов из растворов вследствие образования при выщелачивании минеральными кислотами гелеобразной кремниевой кислоты. Тем не менее, подобные способы являются перспективными, особенно для отработки небольших месторождений ОНР [71-76].

Наиболее распространенный метод получения никеля гидрометаллургическим способом - автоклавное кислотное выщелачивание (HPAL). В связи с тем, что влажность ОНР составляет 20-50 %, затраты на сушку достигали в процессе Карона 50 % всех энергозатрат. Поэтому схема прямого выщелачивания оказалась гораздо выгоднее. Еще одно преимущество автоклавной технологии – селективный перевод в раствор никеля и кобальта, сульфаты которых являются устойчивыми при высокой температуре (> 250 °С) и давлении, в то время как сульфат железа (III) при этих условиях гидролизует и выпадает в осадок в виде гидроксида (III). Промышленное использование процесса HPAL было впервые разработано и применено для низкомагнезиальных руд (0,7 – 1,5% MgO) уникального месторождения Моа (Куба) в 1959 году. Распульпованную руду (до содержания твердого 45 %) подогревали острым паром, а затем выщелачивали в вертикальных автоклавах. Температура процесса составляла 240 – 250 ^{0}С, давление 3,6-3,7 МПа, расход серной кислоты (в расчете на 98%-ную) по проекту - 225 кг на тонну руды, по факту –240 кг/т руды, продолжительность выщелачивания 1 – 2 ч. Извлечение в раствор составило около 95 % никеля и кобальта. Существенным осложнением процесса явилось отложение на внутренних поверхностях реакторов продуктов гидролиза сульфатов алюминия и железа (т.н. «костра»). Выход костры - 28-33 % от массы руды, причем на аппаратуре откладывается менее 0,1 %, а более 99,9 % - на частичках руды как на центрах кристаллизации, что приводит к диффузионному торможению

процесса выщелачивания. В дальнейшем из раствора осаждают никель–кобальтовый сульфид в горизонтальных цилиндрических автоклавах, перемешивание пульпы осуществляется газообразным сероводородом при температуре 120 – 135 ^{0}С и давлении 1,0 МПа. В качестве затравки на этой операции используют часть рециркулируемого осадка сульфидов в соотношении 2 : 1 к количеству свежеобразованного осадка. В полученный осадок извлекается 99 % никеля и 98 % кобальта. Полученный сульфидный никель–кобальтовый концентрат состоит из 55 % Ni и 5 % Co.

Никель–кобальтовый концентрат перерабатывают на заводе в Форт Саскачеван (Канада) по усовершенствованной технологии аммиачно–сульфатного автоклавного выщелачивания с получением порошков никеля и кобальта.

Но экономия энергозатрат (по сравнению с технологией Карона) нивелируется увеличением затрат на материалы, которые способны к работе в очень агрессивной среде высокотемпературного кислотного выщелачивания - автоклавы, используемые в этом процессе, являются дорогостоящими аппаратами. Тем не менее, развитию автоклавного способа способствовало промышленное освоение процесса «жидкостная экстракция–электроэкстракция» (SX-EW), что позволило получить катодный никель, и применение автоклавов большего объема.

Недостатком автоклавного сернокислотного выщелачивания является то, что его можно эффективного использовать только для лимонитной (низкомагнезиальной) части латеритов - с невысоким содержанием оксидов магния и алюминия. Это связано с тем, что, алюминий и магний - главные кислотопотребляющие компоненты ОНР: на 1 т магния расходуется 4,2 т серной кислоты, на 1 т алюминия – 5,5 т. Поэтому содержание MgO более 1,5% ведет к большому расходу кислоты, а снизить переход в раствор магния невозможно без снижения извлечения в раствор никеля и кобальта. Тем не менее, сернокислотное автоклавное выщелачивание в принципе применимо к любым окисленным никелевым рудам [66, 77].

Еще одним большим недостатком этой технологии является сложность нейтрализации кислоты, что приводит к образованию гипсовых или магнезиальных стоков. Предпринимались попытки отказаться от использования автоклавов и нейтрализовать часть кислоты используя сапролитовые (высокомагнезиальные) латериты, однако при этом всё равно оставалось заметное количество сульфата магния, который необходимо захоранивать [78, 79]. В настоящее время реализованы такие никелевые проекты, как, например, проект Ambatovy на Мадагаскаре [80], проект Goro Nickel в Новой Каледонии [81], рассматривается эта технология и применительно к другим месторождениям [82-85].

В таблице 1.9 приведена характеристика предприятий, работающих с использованием автоклавной технологии.

Таблица 1.9 - Предприятия, работающие по технологии HPAL

Предприятие	Расчетная производительность, т Ni/год	Содержание в руде, %		Конечный продукт
		Ni	Co	
Moa Bay, Куба	25 000	1,4	0,13	NiS - CoS
Murrin Murrin, Австралия	40 000	0,99-1,3	0,07	NiS - CoS
Coral Bay , Филиппины	20 000	1,26	0,12	NiS - CoS
Goro, Н.Каледония	60 000	2	0,1	NiO
Ambatovy , Мадагаскар	60 000	1,1	0,1	Ni рафиниров.
Закрыты в настоящее время				
Cawse, Австралия	9 000	1,22	0,1	Ni рафиниров.
Bulong, Австралия	7 000	1,2	0,14	Ni рафиниров.

В настоящее время общепринятым мнением считается, что автоклавно-сернокислотная технология характеризуется меньшими удельными

капиталовложениями и эксплуатационными затратами, чем плавка руды и восстановительный обжиг с последующим выщелачиванием, т.е. является самой низкозатратной технологией применительно к переработке ОНР [66, 49, 86, 87].

Азотная кислота реже используются для выщелачивания ОНР. И в литературе мало сведений об исследованиях в этом направлении. Это можно объяснить высокой летучестью паров и сложностью регенерации подобного растворителя. Российские исследователи [88] предложили способ азотнокислого выщелачивания ОНР при температуре 70-160 ^{0}С. Из полученной пульпы гидролизом осаждали железо (в виде Fe_2O_3) и алюминий (в виде Al_2O_3), затем осадок отфильтровывали от раствора. В раствор добавляли $Mg(OH)_2$ и осаждали никель и кобальт в виде гидроксидов. Оксиды азота конвертировали в азотную кислоту (при температуре 125 - 200 ^{0}С) и возвращали в процесс.

Авторы [89] исследовали процесс автоклавного выщелачивания никеля и кобальта азотной кислотой. Железо при этом оставалось в нерастворимом осадке. Этот осадок было предложено использовать в качестве железосодержащего сырья. Никель и кобальт из нейтрализованных растворов автоклавного выщелачивания выделяли последовательными процессами сорбции: на первой стадии никель, на второй – кобальт. Нитрозные газы улавливали.

Также известен способ выщелачивания с использованием смеси серной и азотной кислот [90]. В этом способе азотнокислое выщелачивание проводили в автоклавах при pH 0,3-0,7, температуре 200-250 ^{0}С и давлении на уровне 4-6 МПа. В этих условиях железо переходит в осадок в результате окисления, а никель и кобальт остаются в растворе. Извлечение никеля и кобальта в раствор составляет порядка 80 %.

Все описанные способы характеризуются большим выделением паров азота и сложностью регенерации кислоты. Сведений о промышленном

применении азотнокислого выщелачивания ОНР нет, также, как и сведений о полупромышленных испытаниях подобных технологий.

1.4 Хлоридное выщелачивание

Соляная кислота является сильным растворителем, позволяющим получать высокие показатели извлечения ценных компонентов в раствор при атмосферном давлении. Одним из главных аргументов против применения соляной кислоты как растворителя в промышленном масштабе является то, что соляная кислота агрессивна к используемой аппаратуре.

Опыты по использованию соляной кислоты для выщелачивания ОНР описаны в работах Г.Г.Уразова [91]. Исследования проводились на рудах уральских месторождений. На первом этапе использовалась уксусная кислота, а затем полученный остаток от выщелачивания подвергали обжигу и выщелачивали соляной кислотой. Полученные растворы очищали от примесей и осаждали никель в виде различных соединений. Промышленной реализации данные технологии не нашли.

На сегодняшний день нет действующих предприятий, на которых применялась бы технология хлоридного выщелачивания окисленных руд, хотя исследования в этом направлении идут с 70-х гг. XX века и несколько потенциальных технологических схем были предложены для практической реализации. Хлоридными технологиями занимаются компании BHP Billiton, Jaguar Nickel, Nichromet Solutions Inc, Intec Ltd, Anglo American (процесс Anglo Research Nickel — ARNi) и др [92-95].

Несмотря на существование нескольких проектов хлоридных схем, предложенных за последние годы, ни один из них не был реализован (даже в полупромышленном масштабе). Однако, интерес к подобной технологии не утихает, что связано с такими ее преимуществами, как:

- ведение процесса без повышенных давлений,
- лучшая фильтруемость осадка,
- возможность получения ценных побочных продуктов.

Недостатками хлоридной технологии является необходимость использования более дорогих материалов в оборудовании и необходимость перерабатывать кислоту. В сравнении с сульфатной схемой, сравнительно мало усилий было приложено к разработке хлоридных схем, так что сравнить их между собой затруднительно.

Компания Intec пытается совместить хлоридную и сульфатную технологию. Однако, железный и магнезиальный осадки, полученные в результате очистки хлоридных растворов, не являлись товарными продуктами, в отличие от сульфата кальция, а расход серной кислоты был довольно высок. О результатах дальнейших исследований информации не публиковалось [93].

Компания BHP Minerals разработала процесс кучного выщелачивания на основе хлорида (chloride-based heap leach process) [96], в котором никель и кобальт извлекались из хлоридного раствора посредством ионного обмена или посредством осаждения с помощью оксида магния. Железо либо осаждалось также с помощью оксида магния, либо само подвергалось пирогидролизу после жидкостной экстракции. Эти методы удаления железа, будучи технически вполне возможными, требовали в первом случае большого количества оксида магния, а во втором стоимость энергии, необходимой для метода пирогидролиза, оказалась слишком высокой. Оба метода поэтому оказались не целесообразными экономически.

Наиболее близок к промышленной реализации проект, который компания Jaguar Nickel Inc. разрабатывает для предприятия в Гватемале (Центральная Америка) по переработке латеритовой руды с получением никеля и кобальта с использованием солянокислого выщелачивания. Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 1.4.

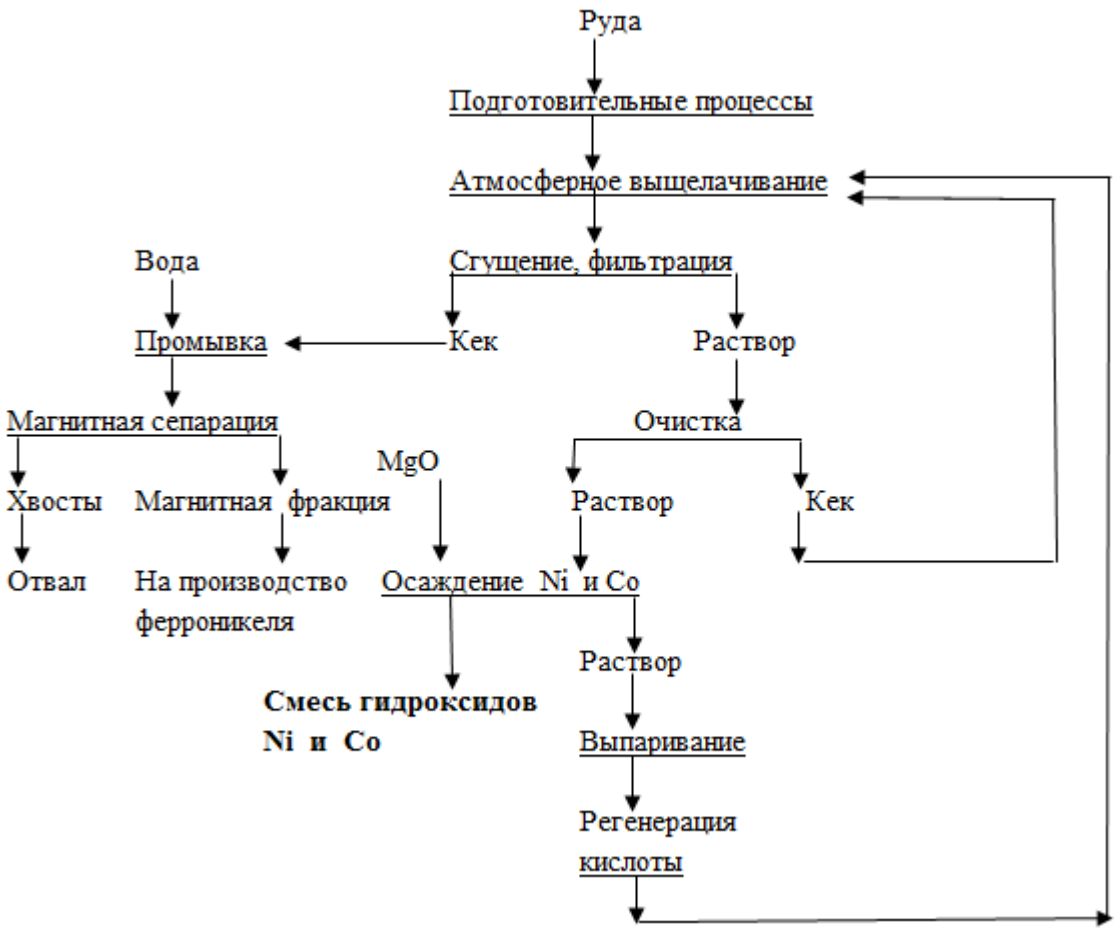


Рисунок 1.4 - Принципиальная технологическая схема процесса Jaguar Nickel

По предлагаемой технологии никель и кобальт переводят в раствор, оставляя большую часть железа и магния в остатке выщелачивания. Из полученных растворов осаждают гидроксиды никеля и кобальта стандартными методами, используя гидроксид магния [97].

Выводы по главе 1 и постановка задачи исследования

Результаты анализа литературных данных позволяют сформулировать следующие выводы.

Актуальность исследований по поиску новой технологии переработки окисленных никелевых руд Урала обусловлена следующими факторами:

- в последние годы с одной стороны, наблюдается снижение цен на никель на мировом рынке, с другой стороны – технологии, используемые на

предприятиях уральского региона не удовлетворяют требованиям энергосбережения и экологии, являются убыточными. В то же время, в уральском регионе сосредоточены значительные запасы ОНР как в крупных, так и в небольших месторождениях. Месторождения разрабатываются открытым способом, руда достаточно рыхлая, что делает стоимость добычи относительно невысокой.

- обогащение руд традиционными физико-химическими методами неэффективно, поэтому на металлургическую переработку поступает огромная масса первичной руды. Применение пирометаллургических способов нерентабельно для переработки бедных силикатных никелевых руд. Гидрометаллургические способы переработки - сернокислотное или аммиачно-карбонатное выщелачивание – практически неприменимы для уральских ОНР из-за повышенного содержания оксидов магния и кремния, а также сложного минералогического состава.

- применение кучного выщелачивания затруднено как химическим и минералогическим составом ОНР, так и их физическими свойствами, которые не позволяют сформировать «кучу» с хорошими фильтрационными свойствами.

Таким образом, поиск оптимальной технологии переработки ОНР уральского региона, которая позволила бы получить никель высокой чистоты, вовлечь в переработку руды с высоким содержанием железа и магния, максимально извлечь никель в товарную продукцию, является на сегодняшний день весьма актуальной задачей. Наиболее рациональным, с нашей точки зрения, является создание комбинированной технологии, что позволит использовать имеющееся оборудование уральских заводов. Применение соляной кислоты позволит вести процесс без повышенных давлений, получать хорошо фильтруемые осадки и вовлечь в переработку руды различного состава.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве объекта исследования выбрали окисленную никелевую руду Серовского месторождения. Пробу исходной руды массой около 15 кг высушили и усреднили, а затем отобрали пробу для химического анализа. Химический состав руды приведен в таблице 2.1. Высокое содержание MgO (22,3 %) и SiO_2 (39,5 %) в руде позволяет отнести пробу к рудам магнезиального (серпентитового) типа. Подобные руды залегают, как правило, в нижних зонах месторождений и обогащены по никелю [49].

Таблица 2.1 - Химический состав пробы окисленной никелевой руды Серовского месторождения (участок 7)

Ni	Co	$Fe_2O_{3общ}$	FeO	MnO	CaO	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Cu	пр
1,44	0,031	21,89	0,13	0,045	1,45	0,083	39,5	6,45	22,3	0,3	6,40

Для оценки распределения основных компонентов руды по фракциям провели гранулометрический анализ руды. Из общей пробы предварительно высушенной и усредненной руды методом квартования отобрали пробу массой 2 кг. Из отобранной пробы, в свою очередь, аналогичным образом взяли навеску массой 0,15 кг для предварительного мокрого рассева. Без предварительного измельчения отобранную пробу распульповали водой при Ж:Т=1:1. Гранулометрический состав пробы определяли по стандартной методике методом мокрого ситового рассева с применением набора лабораторных сит (ГОСТ 3584-72). На верхнее сито загружали пробу руды в виде пульпы, тщательно промывая водой, остаток материала на каждом сите сушили, взвешивали и рассчитывали выход каждой фракции. Полученные фракции анализировали на Ni, Co, MgO, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 с применением атомно-абсорбционного спектрофотометра AAS vario 6 фирмы «Analytik Jena AG» и методом мокрой химии.

Результаты опытов приведены в таблице 2.2. Изображения исходной руды, песковой и шламовой фракций – на рисунке 2.1.

Таблица 2.2 - Фракционный анализ пробы окисленной никелевой руды

Фракции	+ 6 мм	-6 + 2 мм	-2 +1,25 мм	-1,25+0,2 мм	-0,2 +0,1 мм	-0,1+0,08 мм	-0,08+0,056 мм	- 0,056 мм	Исх. Руда
Масса фракции, г	41,85	28,26	8,61	40,68	13,2	6,945	3,42	7,035	150,0
Выход фракции, %	27,9	18,84	5,74	27,12	8,8	4,63	2,28	4,69	100,0
Ni, %									
Содержание	0,2	0,35	0,47	1,36	2,3	2,34	2,42	2,5	1,44
Распределение	3,88	4,58	1,87	25,61	14,06	7,52	3,83	8,14	69,49
Co, %									
Содержание	0,023	0,028	0,032	0,034	0,039	0,039	0,04	0,041	0,031
Распределение	20,70	17,02	5,93	29,74	11,07	5,82	2,94	6,20	99,43
MgO,%									
Содержание	21,89	17,99	15,8	12,85	11,37	12,3	12,64	12,64	22,3
Распределение	27,39	15,20	4,07	15,63	4,49	2,55	1,29	2,66	73,27
Fe_2O_3, %									
Содержание	24,7	23,24	23,3	22,07	16,16	16,26	16,14	16,13	21,89
Распределение	31,48	20,00	6,11	27,34	6,50	3,44	1,68	3,46	100,01
Al_2O_3,%									
Содержание	4,95	3,73	4,03	4,33	5,09	4,84	5,01	5,03	6,31
Распределение	21,89	11,14	3,67	18,61	7,10	3,55	1,81	3,74	71,498
SiO_2,%									
Содержание	49,34	47,51	46,07	42,3	38,95	33,77	31,75	30,75	39,5
Распределение	34,85	22,66	6,69	29,04	8,68	3,96	1,83	3,65	111,37

Рисунок 2.1 - Исходная руда; фракция +1,25 мм; фракция -1,25 мм

В результате рассева суммарный выход песковых фракций (+1,25 мм) составил 52,48 %. Выход шламовых фракций крупностью -1,25 мм – 47,52 %.

Таким образом, песковые и шламовые фракции содержатся в руде практически в равных долях. В тоже время, содержание основных компонентов руды в различных фракциях заметно отличаются (рисунки 2.3-2.4).

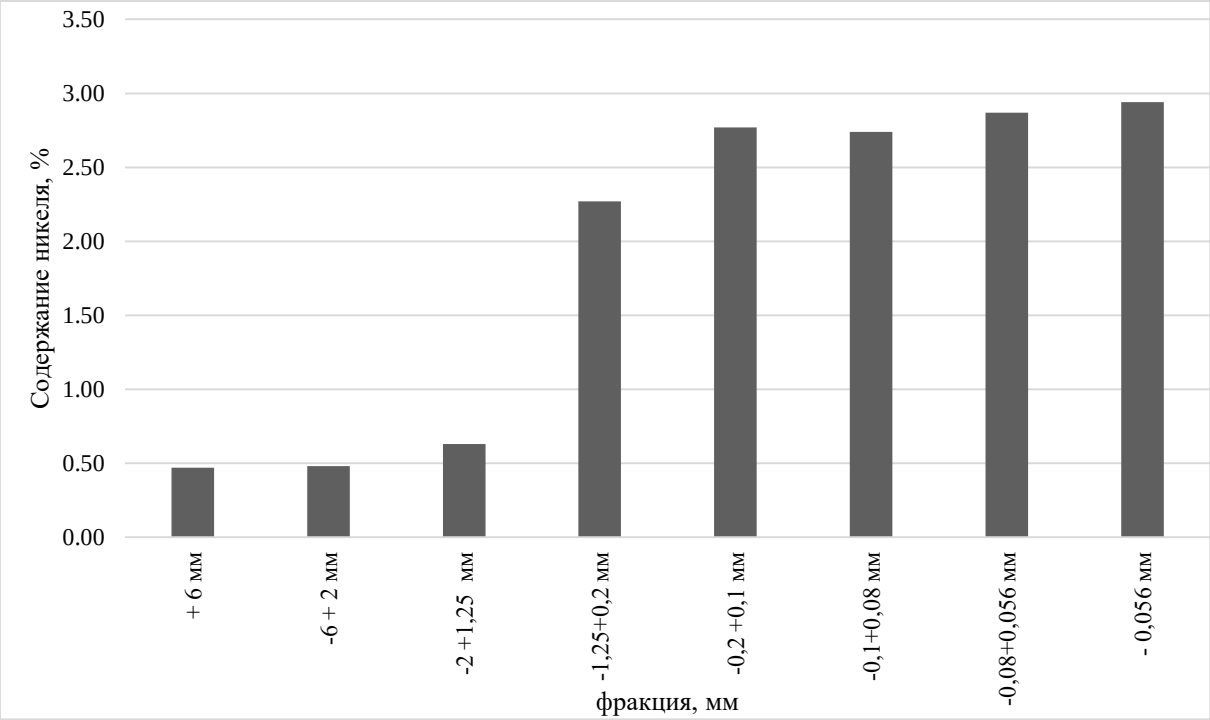


Рисунок 2.2 - Содержание никеля в различных фракциях руды

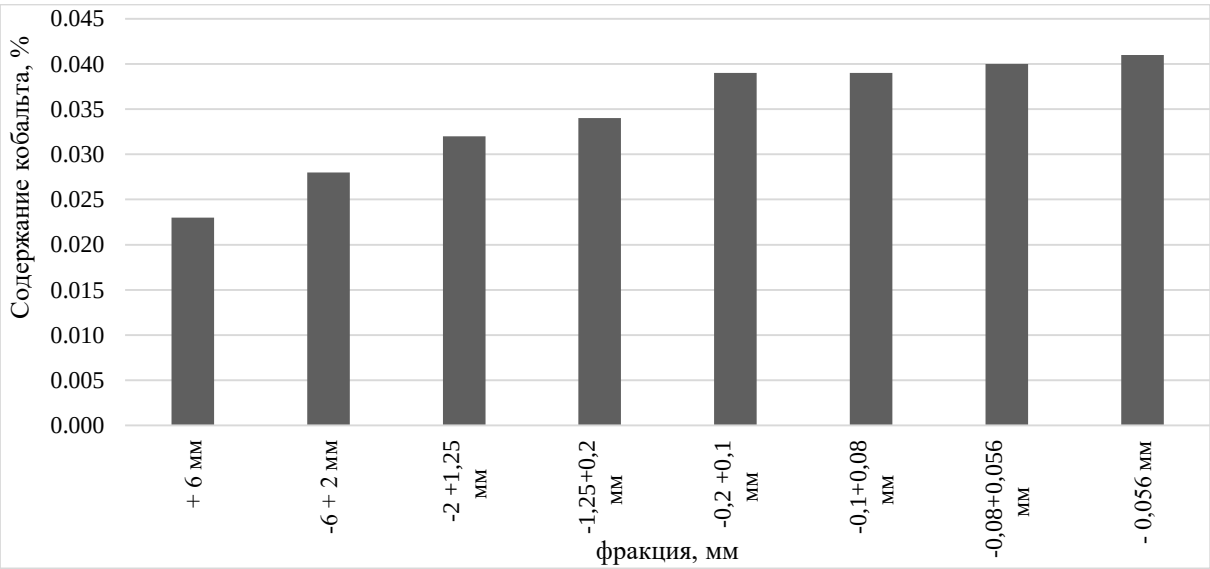


Рисунок 2.3 - Содержание кобальта в различных фракциях руды

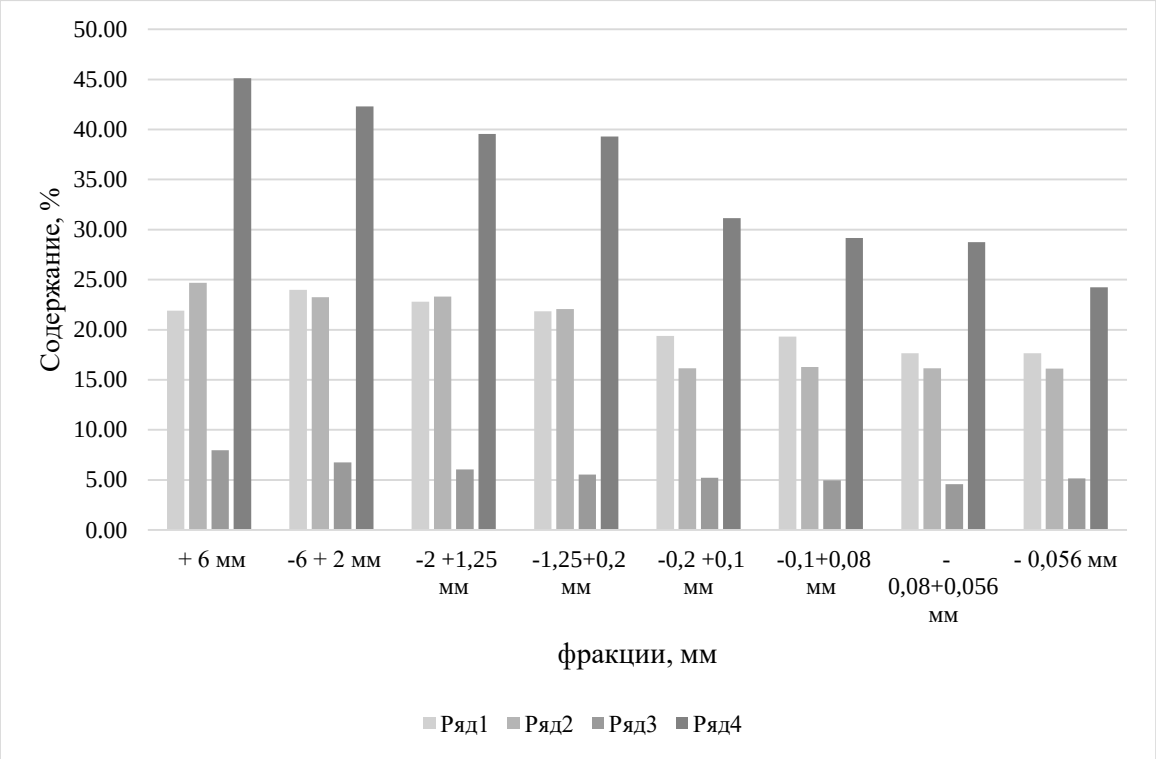


Рисунок 2.4 - Содержание MgO (ряд 1), Fe_2O_3 (ряд 2), Al_2O_3 (ряд 3), SiO_2 (ряд 4) в различных фракциях руды

Основным элементом в пробе является оксид кремния, его содержание понижается с уменьшением крупности класса: содержание кремнезема во фракции +6 мм превышает его содержание во фракции -0,056 мм в 1,6 раза. Содержание оксида магния во всех фракциях практически сопоставимо с содержанием Fe_2O_3. Содержание никеля и кобальта увеличивается с уменьшением крупности материала.

Содержание никеля в фракции -1,25+0,2 мм повышается в 1,7 раза, кобальта - увеличивается на 10 %, оксида магния - снижается на 25% по сравнению с исходной рудой.

Кроме того, компоненты распределяются по фракциям весьма неравномерно. Принимая за точку условного деления фракций на песковую и шламовую 1,25 мм, оценили распределение и содержание основных компонентов - никеля, железа и кремнезема - в этих продуктах (таблица 2.3, рисунки 2.5-2.7).

Таблица 2.3 – Распределение и содержание основных компонентов в песковой и шламовой части руды

Показатель	Никель		Железо		SiO_2	
	пески +1,25 мм	шламы -1,25 мм	пески +1,25 мм	шламы -1,25 мм	пески +1,25 мм	шламы -1,25 мм
Распределение, %	10,33	89,67	57,59	42,41	64,2	35,8
Содержание, %	0,28	2,72	16,82	13,68	48,32	29,76

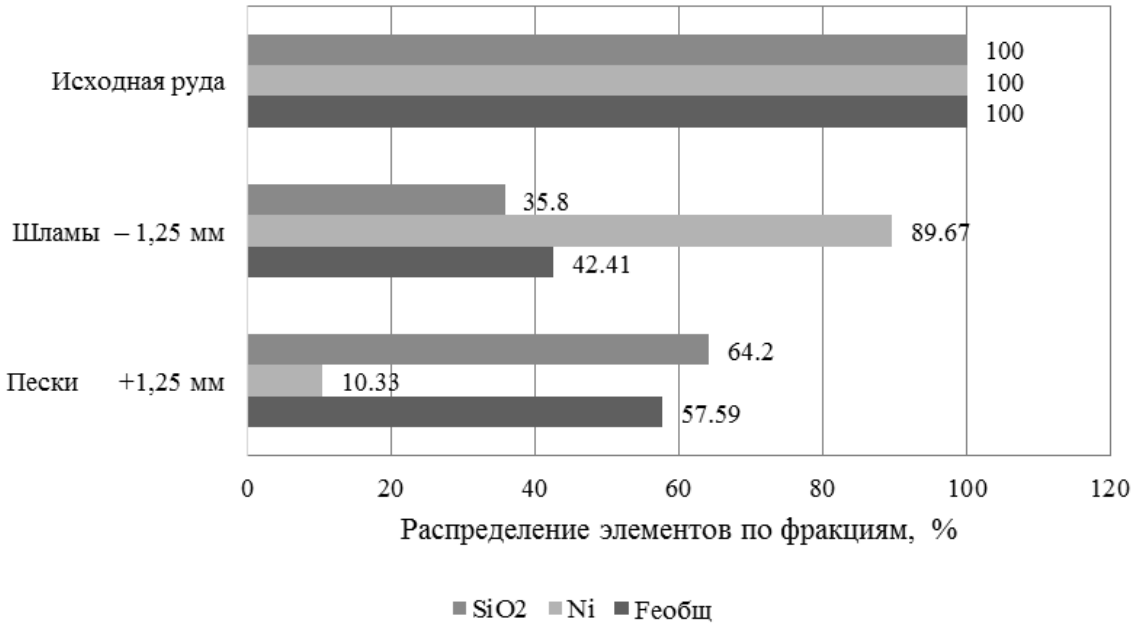


Рисунок 2.5- Распределение никеля, железа и кремнезема по фракциям

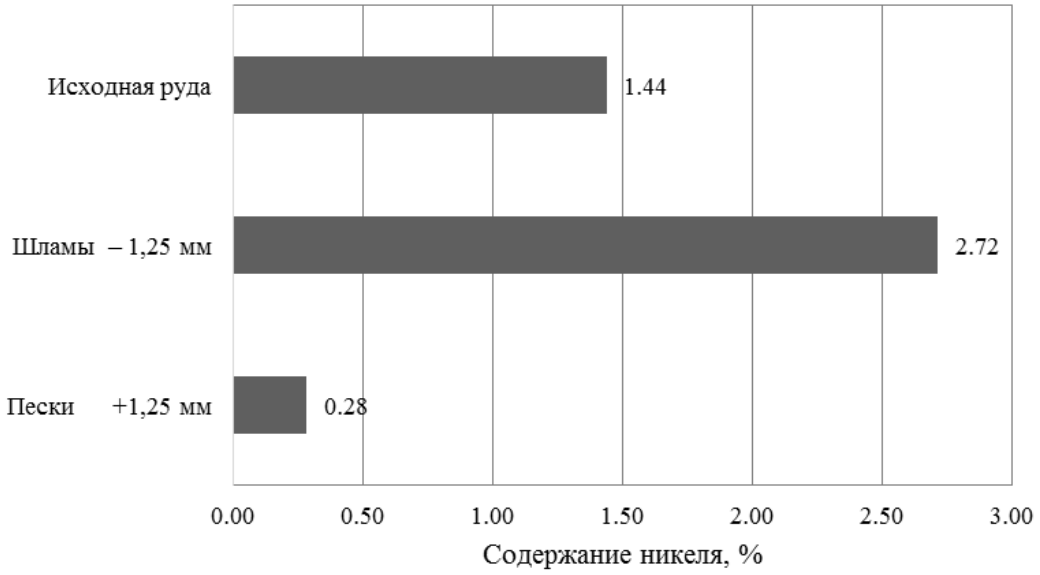


Рисунок 2.6 - Содержание никеля во фракциях

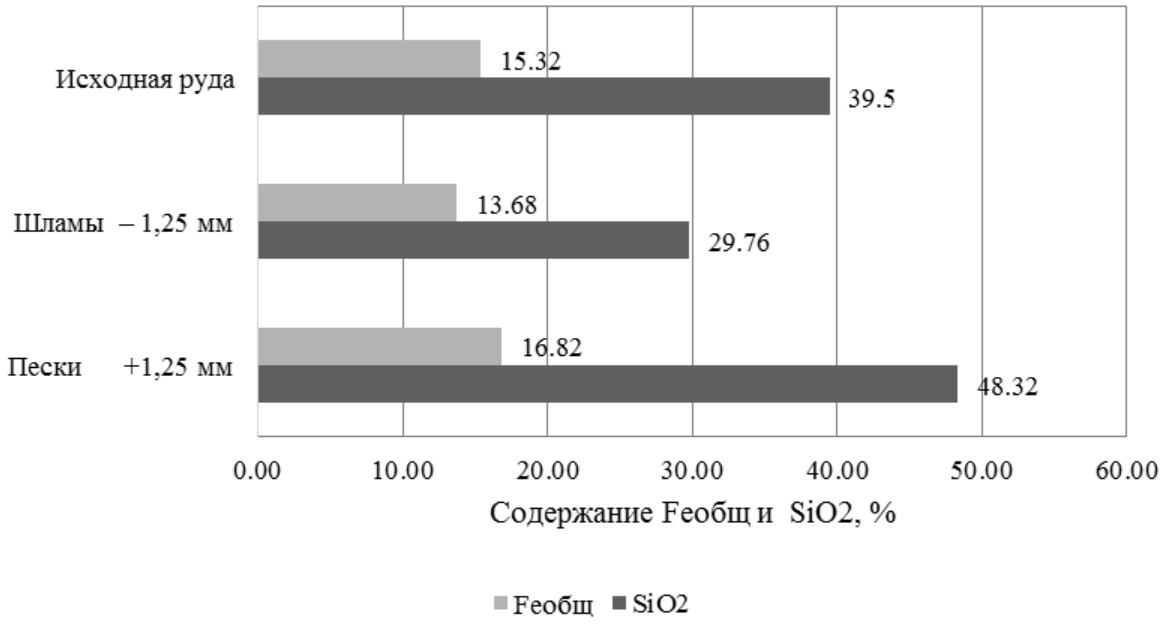


Рисунок 2.7 - Содержание железа и кремнезема по фракциям

Основная часть никеля (89,67 %) приходится на шламовые фракции, соответственно, содержание никеля в них значительно – практически в два раза – превышает содержание никеля в исходной руде. Содержание железа в обеих фракциях примерно одинаково – 13,68 % в шламах и 16,82 % в песковой фракции. Большая часть кремнезема (64,2 %) переходит в песковую фракцию, соответственно, содержание SiO_2 в этой фракции в 1,6 раза выше, чем в шламах.

Выводы по главе 2

1. Выявлена зависимость изменения содержания Ni, Co, Fe_2O_3, MgO, SiO_2, Al_2O_3 от фракционного состава. С уменьшением размера зерен отмечен рост содержания Ni.

2. По данным химического анализа, основными составляющими в исходной пробе являются кремнезем, оксиды железа и оксид магния. В полученных фракциях содержание кремнезема уменьшается от крупного класса к тонкому. Содержание оксида железа и оксида магния близки во всех фракциях.

3. Выход крупных фракций (+1,25 мм) значителен – 52,48 %. Вместе с тем, никель концентрируется в шламовых фракциях (-1,25 мм) – 89,67 % никеля находится в шламовых фракциях. Кремнезем ведет себя противоположным образом - в крупных фракциях сосредоточено 64,2 % SiO_2, в шламах – 35,8%. Железо распределяется более равномерно - на песковые фракции приходится 57,59 % его общего количества, на шламовые – 42,41 %.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о нецелесообразности вывода из переработки песковых фракций (крупность +1,25 мм) – потери никеля в этом случае составят около 10 %, но предварительное разделение по фракциям даст возможность направлять на операцию измельчения только порядка 60 % от массы исходного материала.

3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЯМОГО СОЛЯНОКИСЛОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

3.1 Термодинамическая оценка превращений в системе ОНР-HCl

Химизм наиболее типичных химических превращений в процессе выщелачивания в растворе HCl описывается следующими реакциями:

$$NiO + 2HCl = NiCl_2 + H_2O \quad (3.1)$$

$$Ni(OH)_2 + 2HCl = NiCl_2 + 2H_2O \quad (3.2)$$

$$CoO + 2HCl = CoCl_2 + H_2O \quad (3.3)$$

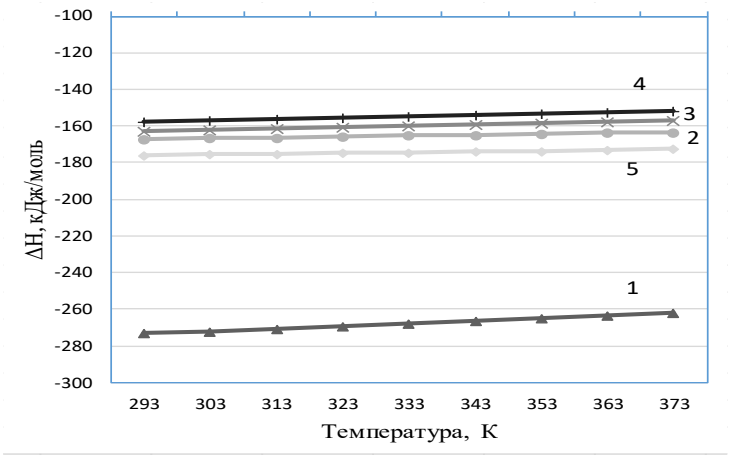
$$Co(OH)_2 + 2HCl = CoCl_2 + 2H_2O \quad (3.4)$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O \quad (3.5)$$

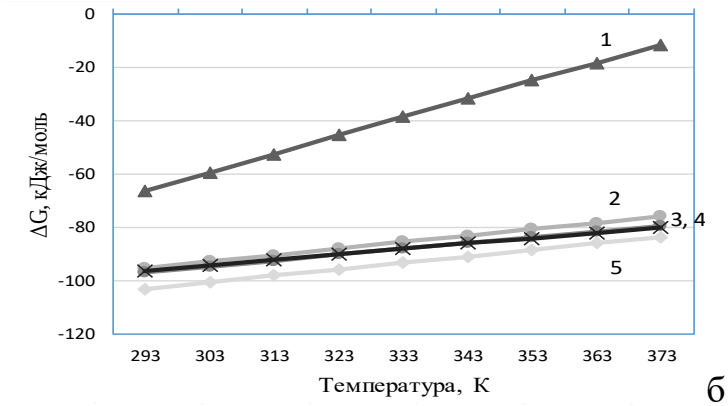
Для оценки возможности протекания вышеприведенных реакций с помощью программы HSC-6 рассчитали термодинамические функции для каждой реакции, которые приведены в ПРИЛОЖЕНИИ 1, графическое изображение - на рисунке 3.1

Зависимость изменения энтальпии от температуры для всех реакций меньше нуля (рисунок 3.1, а), следовательно, при растворении оксидов в соляной кислоте может наблюдаться слабый экзотермический эффект. Причем, зависимость термодинамических характеристик от температуры наиболее выражена для оксидов железа. Изменение свободной энергии Гиббса с повышением температуры также смещается в сторону положительных значений (рисунок 3.1, б), что подтверждает негативное влияние температуры на вероятность протекания реакций растворения оксидов железа. Уменьшение величины логарифма константы равновесия с повышением температуры (рисунок 3.1, в) незначительно для реакций оксидов никеля и кобальта с кислотой и заметно большее для оксидов железа. Можно предположить, что повышение температуры в системе позволит сместить равновесие реакции выщелачивания железа в сторону обратной

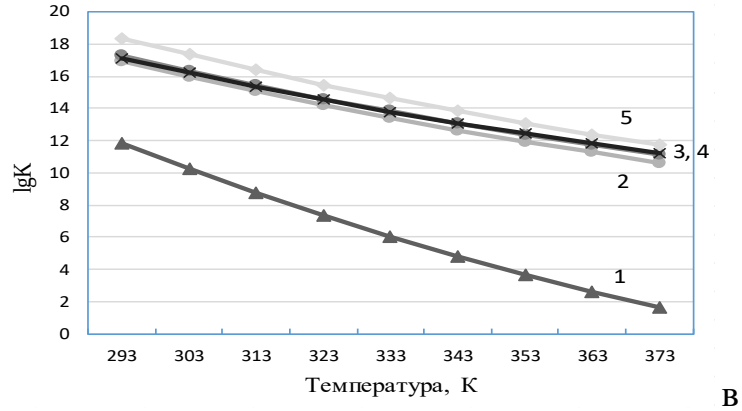
реакции, подавить прямую реакцию (3.5), в соответствии с принципом Ле-Шателье, в большей степени, чем это смещение повлияет на равновесие реакций оксидов никеля и кобальта (реакции 3.1-3.4). Соответственно, повышение температуры процесса выщелачивания позволит перевести никель и кобальт в раствор, а железо оставить в твердой фазе.



а



б



в

Рисунок 3.1 - Термодинамические характеристики реакций взаимодействия оксидов и гидроксидов никеля, кобальта и железа с соляной кислотой: 1 - Fe_2O_3; 2 - NiO; 3 - $Ni(OH)_2$; 4 - $Co(OH)_2$; 5 – CoO

3.2 Методика проведения исследований

При изучении распределения полезных компонентов по фракциям было выявлено, что около 90 % никеля содержится в мелких (шламовых) фракциях крупностью -1,25 мм. Поэтому можно предложить два варианта переработки подобных руд:

- измельчение руды, рассев по фракциям, вывод из переработки фракции +1,25 мм и вовлечение в переработку только фракции -1,25 мм. Это позволит сократить объем материала, направляемого на выщелачивание практически в два раза (выход шламовой фракции около 48 % от массы исходной руды), но приведет к потерям 10 % никеля уже на стадии подготовки руды к выщелачиванию;

- измельчение руды, рассев по фракциям, доизмельчение фракции +1,25 мм, объединение полученного продукта с шламовой фракцией и выщелачивание всего объема руды. Этот вариант потребует большего расхода кислоты, объема аппаратуры и дополнительных затрат на измельчение крупной фракции. Но в этом случае удастся избежать потерь никеля на стадии подготовки материала к выщелачиванию.

Для изучения процесса выщелачивания был выбран второй вариант, позволяющий вовлечь в переработку всю массу добытой руды.

Подготовку руды к выщелачиванию проводили следующим образом: пробу руды дробили в щековой лабораторной дробилке и рассеивали сухим методом на сите с отверстиями 1,25 мм (ГОСТ 6613-86). Надрешетный продукт (фракция +1,25 мм) отправляли на доизмельчение в стержневую мельницу. Измельчение проводили в оборотном водном растворе в присутствии поверхностно-активных веществ (концентрация ПАВ 0,01-0,1 г/дм^3), что позволило повысить эффективность процесса измельчения. После измельчения материал классифицировали, фракцию –1,25 мм соединяли и тщательно перемешивали с ранее выделенной шламовой

фракцией. Полученный усредненный материал направляли на выщелачивание.

Опыты по выщелачиванию руды проводили в стеклянном реакторе объемом 0,9 дм^3, при механическом перемешивании. Необходимую температуру поддерживали водяным термостатом. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 3.2.

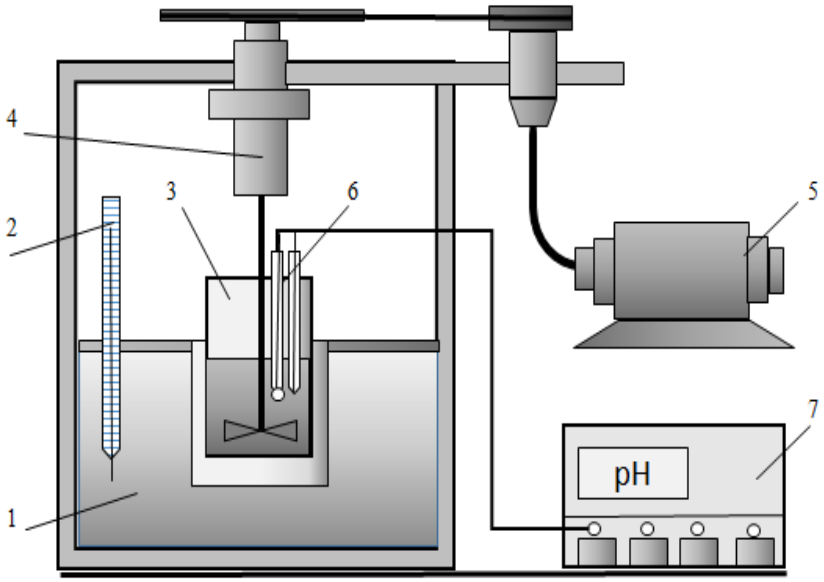


Рисунок 3.2 - Схема лабораторной установки: 1 – водяная баня; 2 – контрольный термометр; 3 – реакционный стакан; 4 – мешалка; 5 – привод; 6 – датчик pH-метра; 7 – pH-метр

В реакционный стакан заливали необходимый объем раствора заданной концентрации, опускали мешалку, выдерживая расстояние до дна стакана около 10 мм и погружали комбинированный электрод pH-метра. Включали нагрев водяной бани. После достижения заданной температуры включали мешалку и засыпали в реакционный стакан пробу руды. Этот момент принимали за начало опыта. По окончании опыта пульпу фильтровали, кек промывали. Замеряли объем полученного фильтрата и промвод. Фильтрат и промводу анализировали на содержание Ni, Co, $Fe_{общ}$,

HCl, кек - на Ni, Co, $Fe_{общ}$ и SiO_2. Анализ растворов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS vario 6 фирмы «Analytik Jena AG». Промытый кек сушили в течение 24 часов при температуре 100-105 ^{0}C в сушильном шкафу марки ШС-0,25-20 и взвешивали.

3.3 Оптимизация воздействия факторов на показатели извлечения никеля в раствор

Для оценки влияния факторов на извлечение в раствор никеля применили метод математического планирования эксперимента.

Варьируемыми параметрами выбрали расход кислоты на выщелачивание (X_1); температуру выщелачивания (X_2); продолжительность выщелачивания (X_3). Результирующим параметром выбрали извлечение в раствор никеля (Y_1). На первом этапе составили матрицу полного факторного эксперимента (таблица 3.1) и провели соответствующие опыты.

Таблица 3.1- Матрица полного факторного эксперимента

номер оп	Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Извлечение в раствор Ni, % Y_1
	X_1	X_2	X_3	расход HCl, г/г руды	t выщел, ^{0}C	τ, час	
1	1	1	1	1,5	90	4	83,2
2	-1	1	1	0,5	90	4	34,6
3	1	-1	1	1,5	20	4	53,8
4	-1	-1	1	0,5	20	4	7,9
5	1	1	-1	1,5	90	1	35,9
6	-1	1	-1	0,5	90	1	21,7
7	1	-1	-1	1,5	20	1	35,7
8	-1	-1	-1	0,5	20	1	4,7

Полученные данные обработали с помощью встроенной функции MS Excel КОРРЕЛ (CORREL) (таблицы 3.2 – 3.4).

Таблица 3.2 - Влияние расхода кислоты на извлечение в раствор никеля.

Значение коэффициента b	20,07
Среднеквадратическое отклонение b	7,54
Коэффициент детерминации R^2	0,54
F-статистика	7,08
Регрессионная сумма квадратов	2439,51
Значение коэффициента b_0	1,97
Среднеквадратическое отклонение b_0	13,94
Среднеквадратическое отклонение Y	18,56
Число степеней свободы	6
Остаточная сумма квадратов	2067,24

Сравнивая фактические значения результирующего параметра Y и расчетные значения, вычислили коэффициент детерминации, нормированный от 0 до 1. Если он равен 1, то имеет место полная корреляция с моделью, т. е. различий между фактическим и оценочным значениями Y нет; если коэффициент детерминированности равен 0, использовать уравнение регрессии для предсказания значений Y не имеет смысла. В данном случае, коэффициент детерминации $R^2_1 = 0,54$. В пакете Excel это значимая величина, поэтому есть основания предполагать, что расход кислоты заметно влияет на полноту перевода никеля в раствор - 54,13 % вариаций извлечения никеля в раствор может быть обусловлено воздействием расхода кислоты. Дополнительно рассчитали коэффициент корреляции:

$r_1 = \sqrt{R^2_1} = 0,74$. Полученное значение показывает тесную связь между данными параметрами. Чтобы определить, является ли этот результат случайным, использовали F-статистику. Если F-расчетный больше, чем F-критическое, то взаимосвязь между переменными имеется. Для того, чтобы найти это значение, используя односторонний тест, положили уровень значимости $\alpha=0,05$, для определенного числа степеней свободы d = 6, тогда F-табличное равно 2,85. В нашем случае расчетное F-значение равно 7,08, что

больше чем F-критическое значение, равное 2,08. Следовательно, полученное уравнение регрессии может быть использовано для прогнозирования результата процесса выщелачивания.

Уравнение регрессии: $\varepsilon_{Ni} = 1{,}98 + 20{,}07 \cdot X_1$ (3.6)

С помощью среднего (общего) коэффициента эластичности определили силу влияния фактора на результат. Для уравнения регрессии средний (общий) коэффициент эластичности составит:

$$Э_1 = f(x) \cdot X_{1ср} / \varepsilon_{Ni\ ср} = 20{,}07 \cdot X_{1ср} / \varepsilon_{Ni\ ср} = 0{,}94 \quad (3.7)$$

Таким образом, при изменении расхода кислоты на 1 % от среднего значения, извлечение никеля в раствор должно измениться в среднем на 0,94 %.

Таблица 3.3 - Влияние температуры выщелачивания на извлечение в раствор никеля

Значение коэффициента b	0,26
Среднеквадратическое отклонение b	0,26
Коэффициент детерминации R^2	0,15
F-статистика	1,05
Регрессионная сумма квадратов	671,61
Значение коэффициента b_0	20,29
Среднеквадратическое отклонение b_0	16,65
Среднеквадратическое отклонение y	25,28
Число степеней свободы	6
Остаточная сумма квадратов	3835,14

Коэффициент детерминации $R^2_2 = 0{,}15$, означает, что 14,9 % вариаций извлечения никеля в раствор объясняется влиянием температуры процесса. Коэффициент корреляции: $r_2 = \sqrt{R^2_2} = 0{,}34$ - связь между данными параметрами есть.

Уравнение регрессии: $\varepsilon_{Ni} = 20{,}29 + 0{,}26 \cdot X_2$ (3.8)

Средний коэффициент эластичности: $Э_2 = 0{,}26 \cdot X_{2ср} / \varepsilon_{Ni\ ср} = 0{,}42$ (3.9)

Таким образом, при изменении температуры на 1 % от среднего значения, извлечение никеля в раствор изменится в среднем на 0,42 %.

Таблица 3.4 - Влияние продолжительности выщелачивания на извлечение в раствор никеля

Значение коэффициента b	6,79
Среднеквадратическое отклонение b	5,83
Коэффициент детерминации R^2	0,18
F-статистика	1,36
Регрессионная сумма квадратов	830,28
Значение коэффициента b_0	17,71
Среднеквадратическое отклонение b_0	17,01
Среднеквадратическое отклонение y	24,75
Число степеней свободы	6
Остаточная сумма квадратов	3676,47

Коэффициент детерминации R^2_3=0,1842, означает, что 18,42 % вариаций извлечения никеля в раствор объясняется влиянием продолжительности выщелачивания. Коэффициент корреляции:

$r_3 = \sqrt{R^2_3} = 0,43$ - хорошая связь между данными параметрами.

Уравнение регрессии: $\varepsilon_{Ni} = 17,71 + 6,79 \cdot X_3$ (3.10)

Средний коэффициент эластичности: $Э_3 = 6,79 \cdot X_{3ср} / \varepsilon_{Ni\ ср} = 0,49$

Таким образом, при изменении продолжительности на 1 % от среднего значения, извлечение никеля в раствор изменится в среднем на 0,5 %.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что для никеля три выбранных параметра (расход кислоты, температура и продолжительность выщелачивания) определяют в сумме 87,5 % вариации (изменчивости) результативного признака (извлечения в раствор никеля), остальные 12,5 % объясняются другими причинами. Таким образом, основные варьируемые параметры выбрали корректно. Из выбранных параметров наиболее значимыми являются продолжительность

выщелачивания и расход кислоты. Влияние температуры дает меньшую вариативность, что согласуется с термодинамическими расчетами, выполненными ранее - для экзотермических реакций повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону обратной реакции.

Поскольку полный факторный эксперимент позволил проверить только точки с минимальным и максимальным значениями (-1 и 1), то составили матрицу (таблица 3.5) и провели опыты в центре плана.

Таблица 3.5 - Зависимость извлечения в раствор никеля от расхода кислоты, температуры и продолжительности выщелачивания в центре матрицы планирования

Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Извлечение в раствор Ni, %
X_1	X_2	X_3	расход HCl, г/г руды	t выщел, ^{0}C	τ, ч	Y_1
0	1	1	1,0	90	4	39,1
0	1	-1	1,0	90	1	21,9
0	-1	1	1,0	20	4	21,3
0	-1	-1	1,0	20	1	12,6
1	0	-1	1,5	55	1	39,5
-1	0	1	0,5	55	4	33,7
-1	0	-1	0,5	55	1	19,8
1	0	1	1,5	55	4	69,5
-1	-1	0	0,5	20	2,5	5,6
1	1	0	1,5	90	2,5	64,3
-1	1	0	0,5	90	2,5	26,8
1	-1	0	1,5	20	2,5	43,7
0	0	0	1,0	55	2,5	34,9
0	0	-1	1,0	55	1	21,7
0	0	1	1,0	55	4	37,5
0	-1	0	1,0	20	2,5	18,9
0	1	0	1,0	90	2,5	33,6
1	0	0	1,5	55	2,5	53,6
-1	0	0	0,5	55	2,5	26,8

Для обработки и визуализации полученных результатов использовали пакет статистического анализа Statistica 10 и построили поверхность,

характеризующую зависимость извлечения никеля в раствор от расхода кислоты (υ) и температуры (Т) выщелачивания при продолжительности процесса 4 часа (рисунок 3.3), получили уравнение, описывающее эту поверхность.

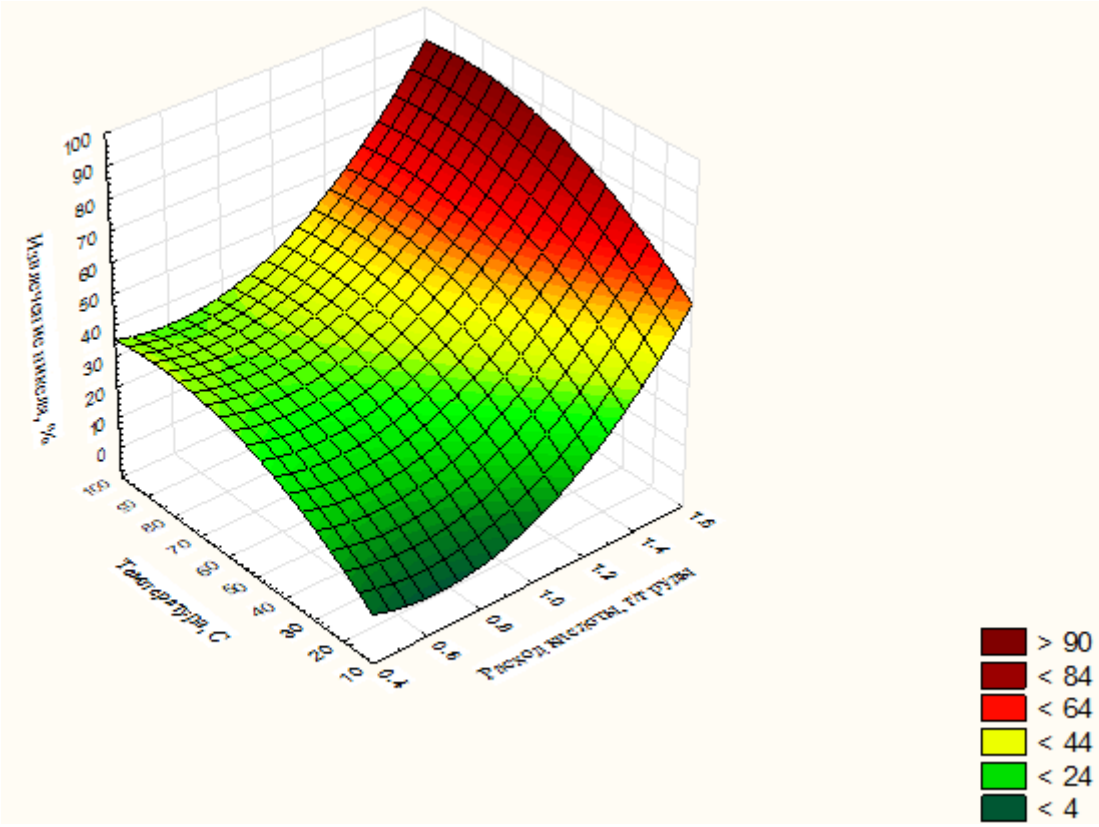


Рисунок 3.3 - Зависимость извлечения никеля в раствор от температуры и расхода кислоты при продолжительности выщелачивания 4 часа

$$\varepsilon_{Ni} = 17{,}55 - 74{,}73 \cdot T + 0.93 \cdot \upsilon + 58T^2 + 0{,}04 \cdot T \cdot \upsilon - 0{,}01 \cdot \upsilon^2 \qquad (3.11)$$

Адекватность полученного уравнения (3.11) проверяли по коэффициенту детерминации R^2, который рассчитали по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\varepsilon_{факт} - \varepsilon_{расч}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(\varepsilon_{факт} - \varepsilon_{ср}\right)^2} \qquad (3.12)$$

Где $\varepsilon_{факт}$, $\varepsilon_{расч}$ – фактическое и расчетное извлечение никеля в раствор, %;

$\varepsilon_{ср}$ – среднее фактическое извлечение никеля в раствор, %

$$\varepsilon_{ср} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{факт}$$

Коэффициент детерминации составил 91 %, что говорит об адекватности полученного уравнения.

Аналогичным образом построили поверхность, характеризующую зависимость извлечения никеля в раствор от расхода кислоты и продолжительности процесса (τ) при постоянной температуре 90 ^{0}C (рисунок 3.4), получили уравнение, описывающее эту поверхность и рассчитали коэффициент детерминации по формуле (3.12).

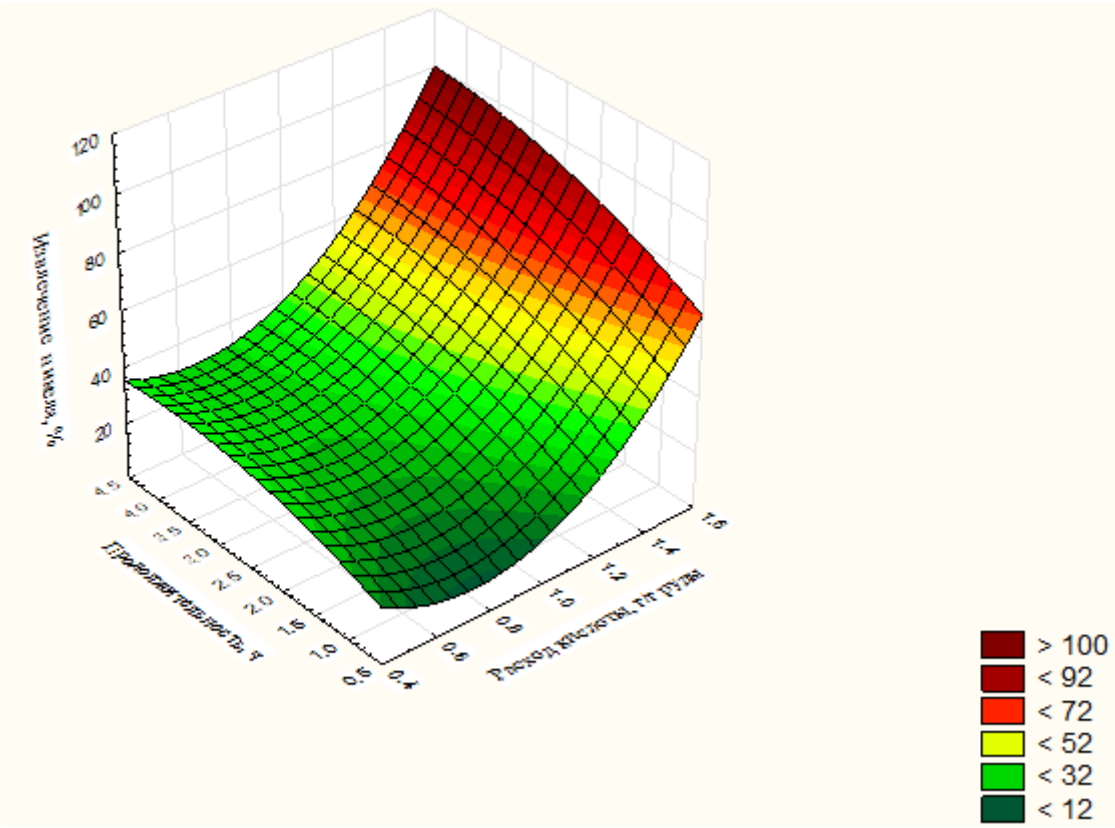


Рисунок 3.4 - Зависимость извлечения никеля в раствор от расхода кислоты и продолжительности выщелачивания при температуре процесса 90 ^{0}C

$$\varepsilon_{Ni}=49,44 -118,95\cdot\tau+10,42\cdot\upsilon+78,8\cdot\tau^2+3,37\cdot\tau\cdot\upsilon-1,58\cdot\upsilon^2 \quad (3.13)$$

$R^2=0,86$

Полученное уравнение адекватно описывает зависимость извлечения никеля в раствор от расхода кислоты и продолжительности процесса и может быть использовано при планировании и проведении экспериментов.

Анализируя полученные поверхности выявили, что повышение расхода кислоты и температуры приводит к повышению извлечения никеля – область максимальных значений извлечения (более 80 %) приходится на область максимальных же температур и кислотности. Снижение температуры меньше влияет на извлечение никеля, чем понижение расхода кислоты. Полученные результаты совпадают с предварительной термодинамической оценкой и результатами статистического анализа: в большей степени на извлечение никеля в раствор влияет расход кислоты, что наглядно демонстрирует поверхность, представленная на рисунке 3.4.

Таким образом, проведенные исследования по оптимизации условий прямого выщелачивания ОНР соляной кислотой позволили определить следующие условия для максимального извлечения никеля в раствор: расход кислоты 1,5 г/г, температура 90 ^{0}С, продолжительность 4 часа.

3.4 Исследование кинетических закономерностей выщелачивания

На втором этапе исследований провели выщелачивание руды в условиях, давших максимальное извлечение в раствор никеля – температура выщелачивания 90 ^{o}С, расход кислоты – 1,5 г/г руды. Получили кинетические кривые извлечения в раствор не только никеля, но также железа и кобальта (рисунок 3.5).

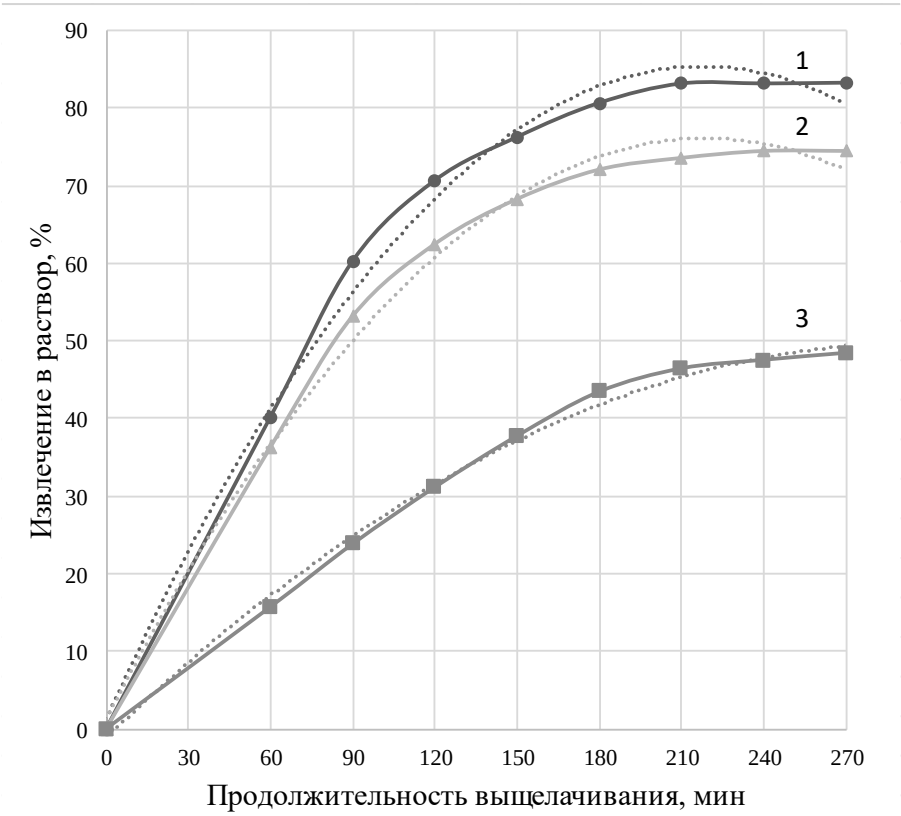


Рисунок 3.5 - Зависимость извлечения в раствор никеля, кобальта и железа от продолжительности выщелачивания при температуре 90 °С и расходе кислоты 1,5 г/г руды: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

На основании экспериментальных данных получили эмпирические зависимости перевода в раствор никеля, кобальта и железа по мере увеличения продолжительности процесса выщелачивания. Опытные данные математически обработали с использованием стандартного пакета Excel и получили уравнения функций ε_i –f(τ):

$$\varepsilon_{Ni} = -0{,}002 \cdot \tau^2 + 0{,}77 \cdot \tau + 1{,}21 \quad (3.14)$$

$R^2 = 0{,}99$

$$\varepsilon_{Co} = -0{,}002 \cdot \tau^2 + 0{,}69 \cdot \tau + 1{,}19 \quad (3.15)$$

$R^2 = 0{,}99$

$$\varepsilon_{Fe} = -0{,}001 \cdot \tau^2 + 0{,}34 \cdot \tau - 1{,}25 \quad (3.16)$$

$R^2 = 0{,}99$

Все полученные уравнения характеризуются достаточно высоким коэффициентом детерминации (R^2 = 0,99). Результаты математической обработки могут быть использованы на практике для прогнозирования извлечения металлов в раствор по ходу выщелачивания, а также для разработки системы АСУ ТП гидрометаллургических переделов.

Полученные зависимости извлечения от продолжительности процесса τ позволили определить изменение скорости растворения $d\alpha_I/d\tau$ во времени дифференцированием данных, полученных для никеля, кобальта и железа.

Величину α_i (степень выщелачивания) рассчитывали, как долю растворенного компонента в момент времени τ по формуле [98]:

$$\alpha_i = C_{\tau i}/C_{0i}, \quad (3.17)$$

где $C_{\tau i}$ – текущая концентрация ионов i-компонента в растворе,

C_{0i} – максимальная концентрация ионов i-компонента в навеске.

Полученные зависимости представлены на рисунках 3.6 – 3.7.

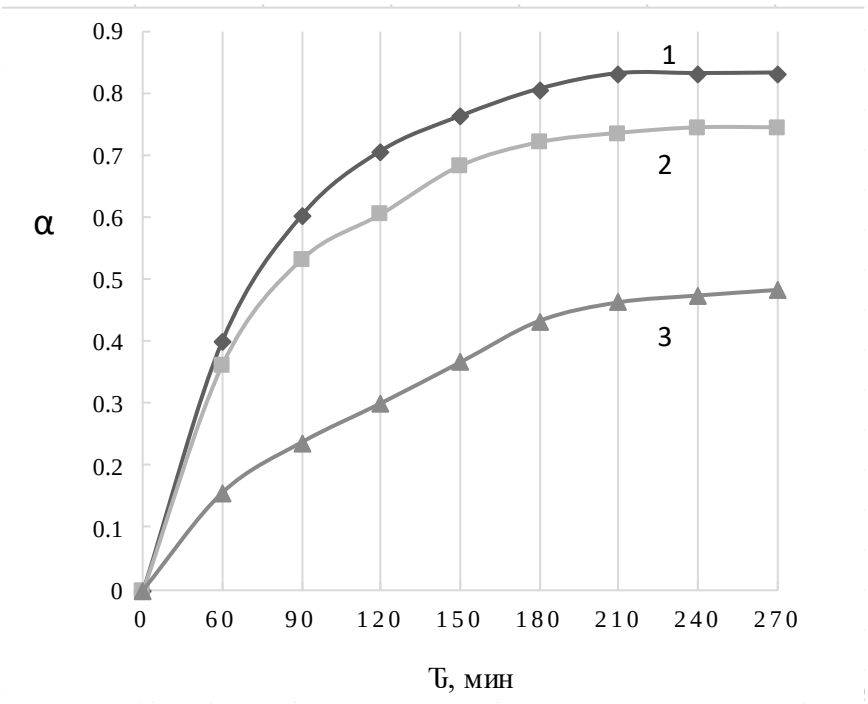


Рисунок 3.6 - Зависимость доли растворенного никеля, кобальта, железа от времени: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

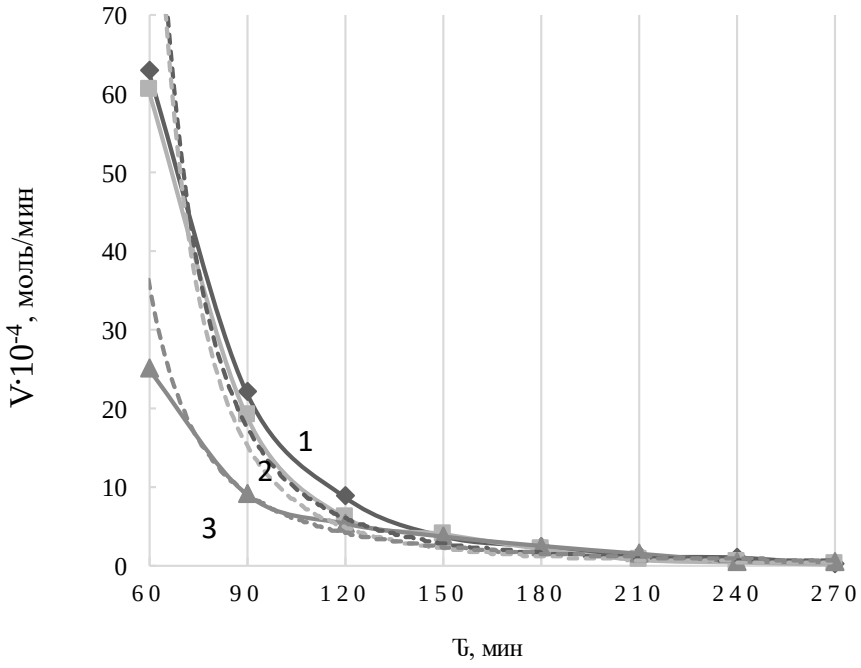


Рисунок 3.7 - Зависимость скорости растворения никеля, кобальта и железа от времени: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

Данные математически обработали с использованием стандартного пакета Excel и получили уравнения функций *V*i –f(τ), приведенные ниже:

$V_{Fe} = 36{,}27 \cdot \tau^{-1.99}$, моль/мин $R^2 = 0{,}91$ (3.18)

$V_{Ni} = 112{,}83 \cdot \tau^{-2.69}$, моль/мин $R^2 = 0{,}88$ (3.19)

$V_{Co} = 110{,}83 \cdot \tau^{-2.63}$, моль/мин $R^2 = 0{,}86$ (3.20)

Данные уравнения характеризуются достаточно высоким коэффициентом детерминации ($R^2 > 0{,}86$ для никеля и кобальта и $R^2 > 0{,}91$ для железа), что свидетельствует о хорошей корреляции с моделью. Полученные зависимости изменения скорости процесса от времени могут быть использованы для оперативного расчета скорости по ходу выщелачивания.

Характер кривых изменения скорости показывает, что процесс растворения никеля и кобальта начинается с высоких скоростей. Затем скорость снижается в течение первых 2 часов выщелачивания, после чего монотонно приближается к зависимости для всех компонентов, что

объясняется снижением концентрации элемента в навеске В то же время, концентрация компонентов α_i в растворе продолжает расти. Можно предположить, что падение скорости связано с тем, что в первый период растворяются легковскрываемые минералы никеля, кобальта и железа, а затем в реакцию вступают оксиды и гидроксиды, связанные в сложные силикаты. На падение скорости оказывает влияние также уменьшение размера частиц, т.е. сокращение поверхности реагирующего вещества.

Порядок реакции для каждого элемента при этих условиях определили графическим методом путем построения полулогарифмической зависимости $\ln C_i - \tau$. Полученные зависимости приведены на рисунке 3.8.

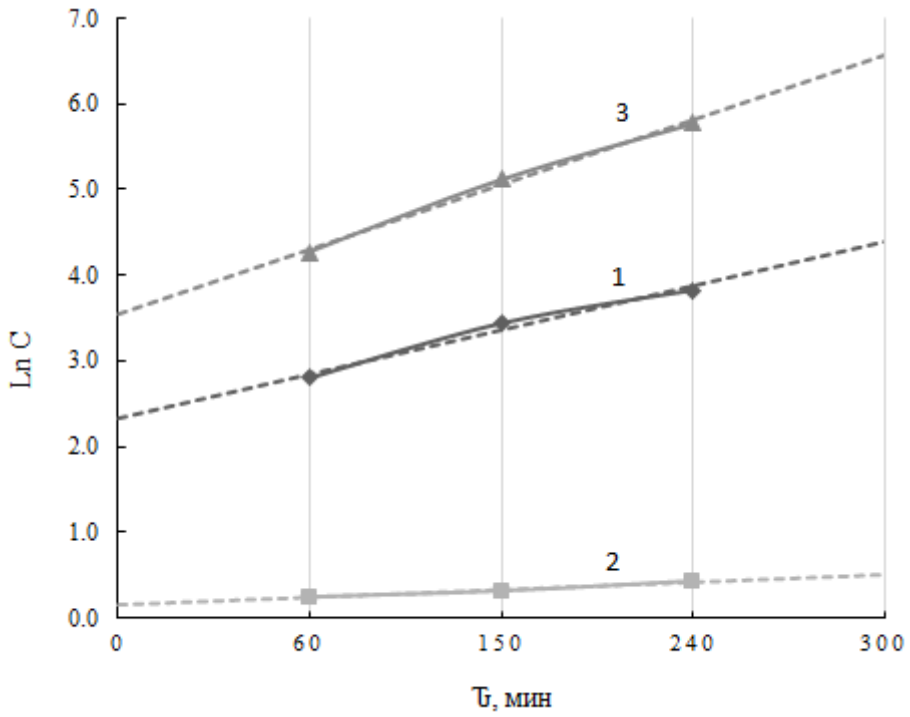


Рисунок 3.8 – Графическое определение порядка реакции: 1 – Ni; 2 – Co; 3 - Fe

Получаем уравнения, описывающие эти зависимости:

$$\ln C_{Ni} = 0{,}514 \cdot \tau + 1{,}81 \qquad R^2 = 0{,}98 \tag{3.21}$$

$$\ln C_{Co} = 0{,}75 \cdot \tau + 2{,}79 \qquad R^2 = 0{,}99 \tag{3.22}$$

$$\ln C_{Fe} = 0{,}09 \cdot \tau + 0{,}06 \qquad R^2 = 0{,}98 \tag{3.23}$$

Таким образом, зависимость $\ln C_i - \tau$ (полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой) изображена во всех случаях прямой линией. Это условие является основным критерием, позволяющим считать эти реакции реакциями первого порядка [99]. Это характерно для реакций, идущих при избытке одного из компонентов – в данном случае, соляной кислоты, а скорость реакции будет практически зависеть только от изменения концентраций C_i в исходном материале.

Константу скорости химических реакций k, не зависящую от концентрации реагирующих веществ и зависящую только от температуры и природы реагирующих веществ, определили графическим методом по тангенсу угла наклона прямой $\ln C_i$ к оси времени.

$k_{Ni} = 5{,}31 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$; $k_{Co} = 6{,}43 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$; $k_{Fe} = 4{,}01 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$

Аналитическим методом определили константу скорости для никеля при температурах ведения процесса выщелачивания 20, 55 и 90 ^{o}C по формуле:

$$k_{Ni}=(2{,}3\lg C_{нач}/C_{кон}) / (\tau_{кон} - \tau_{нач}) \qquad (3.24)$$

Полученные значения k_{Ni}: $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$; $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$ и $6{,}46 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$, соответственно для 20, 55 и 90 ^{o}C. Значения константы скорости для температуры процесса 90 ^{o}C, полученные графическим и расчетным методом, практически совпадают. Кроме того, константы скорости при минимальной и средней температуре процесса выщелачивания практически одинаковы, при минимальной и максимальной температурах различаются всего в два раза – таким образом, температурный коэффициент реакции мал, что подтверждает выводы о слабом влиянии температуры на извлечение никеля в раствор и позволяет предположить диффузионный контроль.

Энергию активации процесса определяли графическим методом, используя уравнение Аррениуса [100]:

$d \ln k / dT = E_a / R \cdot T^2$ (3.25)

где E_a- энергия активации (кДж/моль);

T - температура (К);

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль).

Проинтегрировав это уравнение, получаем зависимость, которую используем для определения энергии активации:

$$\ln \frac{(da_1/dt_1)}{(da_{2/dt_2})} = \frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (3.26)$$

Выражение (3.25) - это уравнение прямой в координатах ln da/dt - 1/T, где тангенс угла наклона равен $-E_a/R$. Для определения величины энергии активации E_a построили логарифмическую зависимость ln*V*-1/T для никеля, железа и кобальта (рисунок 3.9).

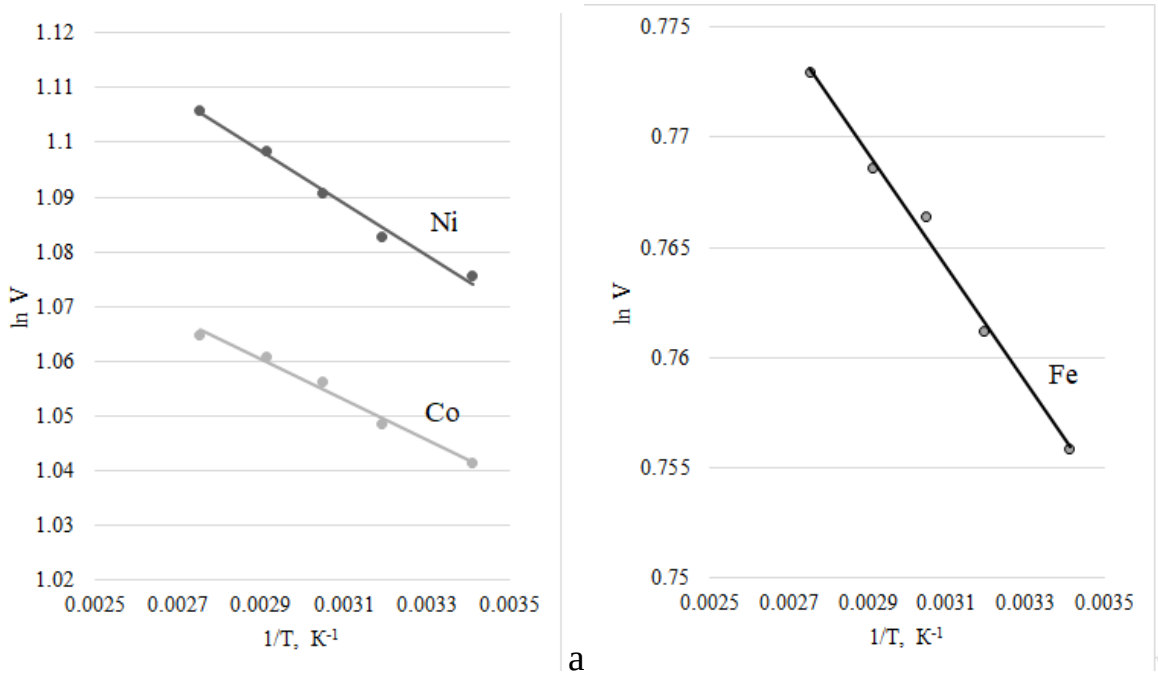


Рисунок 3.9 - Логарифмическая зависимость для определения энергии активации для Ni и Co (а) и Fe (б)

Значения энергии активации определили по тангенсу угла наклона графика по формуле:

$E_a = -R \cdot tg\ \phi$ (3.27)

Полученные значения энергии активации, кДж/моль: для никеля 10,53; для кобальта 8,81; для железа 27,21.

Значения энергии активации, полученные для никеля и кобальта характерны для диффузионного режима процесса (8-10 кДж/моль), когда скорость диффузии реагента к поверхности выщелачиваемого вещества, а, следовательно, и скорость всего процесса выщелачивания, возрастает с увеличением скорости перемешивания и концентрации реагента (первый порядок по концентрации реагента). Что подтверждает сделанный ранее вывод о первом порядке реакций. Повышение температуры оказывает слабое влияние на скорость диффузионных процессов, т.к. при повышении температуры незначительно уменьшается толщина диффузионного слоя и слабо возрастает коэффициент диффузии, что также согласуется с выводами, сделанными ранее при обработке статистических данных и расчетов в программе HSC.

В тоже время, значение энергии активации для железа, составляющее 27,2 кДж/моль, выше значений, которые характерны для диффузионных режимов, но не достигает значений, характерных для кинетического режима - более 40 кДж/моль. Очевидно, процесс выщелачивания железа протекает в переходном режиме и на его протекание оказывает влияние температура.

За 4,5 часа выщелачивания перевели в раствор 83 % никеля, 74 % кобальта и 48,4 % железа. Полученные растворы имели сложный состав - около 3 г/дм^3 никеля и 12 г/дм^3 железа. Концентрация кобальта в растворе составила 0,06 г/дм^3. Основное количество никеля, кобальта и железа перешло в раствор за 2,5 часа, в дальнейшем рост извлечения был незначителен и за последующие 2 часа выщелачивания в раствор дополнительно перешло около 6 % никеля и кобальта, 18 % железа. При этом, в период с 3,5 ч до 4,5 ч от начала опыта извлечение в раствор никеля не менялось, хотя железо продолжало выщелачиваться. Таким образом,

оптимальная продолжительность выщелачивания составила 3 ч. Фильтрация полученных пульп была затруднена из-за высокой остаточной кислотности.

3.5 Нейтрализация растворов и дробное осаждение металлов

Для нейтрализации кислоты была использована свежая ОНР. Основным нейтрализующим компонентом являлся оксид магния (содержание в руде 22,3 %). Нейтрализацию проводили путем добавления свежей руды в полученный раствор при постоянном перемешивании, без нагрева, при постоянном контроле pH. Начальное значение pH = 1. Нейтрализацию вели до pH=2,5, чтобы избежать интенсивного гидролиза Fe (III) (таблица 3.6) [98], т.к. полученный в результате нейтрализации кек возвращали на стадию выщелачивания руды. Такая схема позволяет нейтрализовать раствор, а затем снизить расход кислоты на стадии выщелачивания, т.к. значительное количество HCl расходуется не на перевод в раствор никеля и кобальта, а на взаимодействие с оксидом магния, содержащимся в руде.

Таблица 3.6 - Значения pH начала осаждения гидроксидов металлов

Металл	pH выделения
Fe (III)	1,6
Al (III)	3,1
Cu (II)	4,5
Co (II)	6,4
Fe (II)	6,7
Ni (II)	7,1
Mg (II)	8,4

После нейтрализации кислоты провели двухстадийное осаждение гидроксидов. Качество осаждения металлов определяется полнотой связывания ионов металлов в гидроксиды, которая зависит от концентрации металлов в растворе, величины pH, при которой проводится осаждение, а также от растворимости образующихся гидроксидов.

Значения pH начала осаждения гидроксидов металлов и pH полного осаждения зависят от концентрации металлов в растворе, температуры, содержания примесей и других факторов [101,102].

Для оценки устойчивости состояний системы никель – вода при температуре 20° С и оценки возможности протекания соответствующих реакций с использованием программного комплекса HSC-6.0 была построена диаграмма Пурбэ (Eh—pH) (рисунок 3.10).

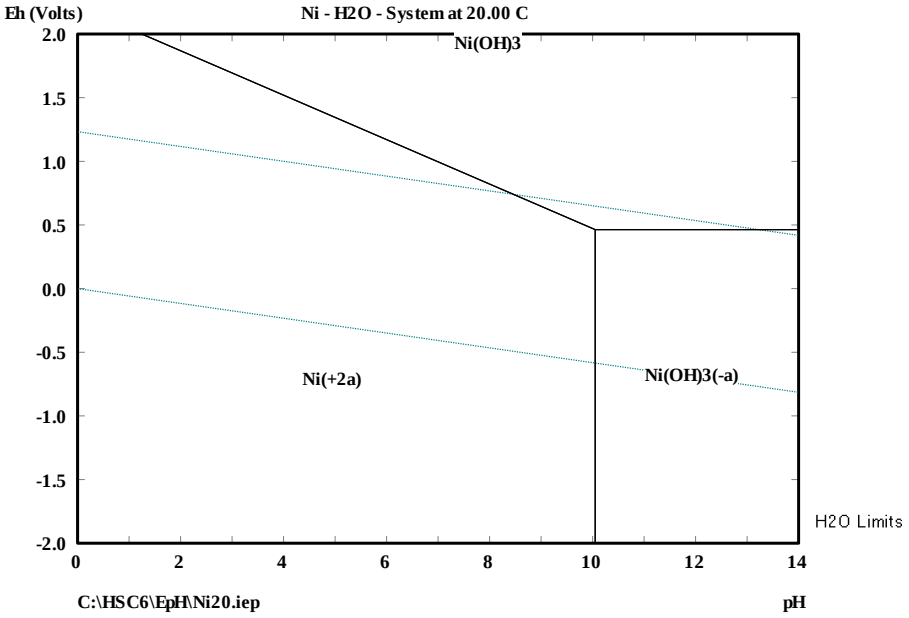


Рисунок 3.10 - Диаграмма Пурбэ для системы никель – вода при 20° С

На диаграмме показаны области устойчивости соединений никеля, разграниченные между собой линиями равновесия. Из приведенных данных следует, что осаждение гидроксида никеля начнется при pH раствора, близким к 7. Эти данные согласуются с расчетными, полученными по методике [103, 104]: зная величину произведения растворимости, можно определить растворимость гидроксидов:

$$S^0_{Me(OH)_n} = \sqrt[3]{ПР/4} \qquad (3.28)$$

Где $S^0_{Me(OH)_n}$ - растворимости гидроксидов металлов, моль/дм^3;

ПР – произведение растворимости.

и pH начала осаждения гидроксидов в зависимости от концентрации ионов металла в растворе:

$$pH = 14 + \frac{1}{n}\lg ПР - \frac{1}{n}\lg C_{Me^{n+}} \quad (3.29)$$

Результаты расчетов значений растворимости и значений pH начала осаждения гидроксидов на первой стадии (осаждение гидроксида железа) и на второй стадии (осаждение гидроксидов никеля и кобальта) приведены в таблице 3.7

Таблица 3.7 - Значения растворимости и pH начала осаждения гидроксидов

Соединение	ПР теоретические [94]	Расчетные значения растворимости S^0, моль/дм^3	Расчетные значения pH начала осаждения гидроксидов	
			на I стадии	на II стадии
$Fe(OH)_2$	$8{,}0 \cdot 10^{-16}$	$5{,}85 \cdot 10^{-6}$	5,629	6,134
$Fe(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-38}$	$2{,}15 \cdot 10^{-13}$	1,586	2,201
$Ni(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	6,816	6,819
$Co(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-15}$	$7{,}37 \cdot 10^{-6}$	7,213	7,253

Значения pH на первой и второй стадии отличаются, т.к. меняется концентрация компонентов в растворе.

Полученные расчетные значения подтверждают правильность выбранного диапазона pH для осаждения гидроксидов железа, никеля и кобальта.

3.5.1. Методика осаждения гидроксидов

Из полученного раствора на первом этапе осаждали гидроксиды железа, а затем - никеля и кобальта. Дробное осаждение проводили обработкой раствора пульпой известкового молока из расчета 10 г CaO на 90 мл H_2O:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \downarrow \quad (3.30)$$

Известь (в виде известкового молока) позволяет осадить ионы тяжелых металлов в виде малорастворимых в воде гидроксидов [105-107].

На данном этапе исследований определили величины pH начала осаждения и полного осаждения металлов из растворов выщелачивания, расход извести на осаждение металлов, степень осаждения металлов из раствора и потери никеля и кобальта с промежуточными осадками.

Пульпу после каждой стадии осаждения фильтровали, фильтрат первой стадии отправляли на вторую стадию. Все кеки тщательно промывали, сушили и взвешивали; промводы и фильтраты анализировали на никель, кобальт, кислоту и железо.

Сложность подобного процесса в данном случае заключается в невысокой концентрации никеля и кобальта и в значительном превышении концентрации железа над концентрацией никеля и кобальта в растворе.

Осаждение железа:

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 + 3H_2O = Fe_2O_3 \cdot 6H_2O \downarrow + 3CaCl_2 \quad (3.31)$$

Процесс вели добавлением известкового молока до pH = 4,5. Полученные осадки имели бурый цвет. При проведении осаждения железа было отмечено, что если добавлять известковое молоко разово – все необходимое количество для осаждения – то получается бурый коллоидный раствор, фильтрация которого вызывала значительные трудности. Введение в процесс известкового молока небольшими порциями, а также нагрев раствора приводит к коагуляции образовавшегося гидроксида железа, и последующая фильтрация идет легче. Тем не менее, промывка осадка вызывает трудности и приводит к тому, что с полученным осадком выводится из процесса порядка 3 % никеля.

На рисунке 3.11 приведены зависимости остаточных концентраций железа, никеля и кобальта в растворе от pH.

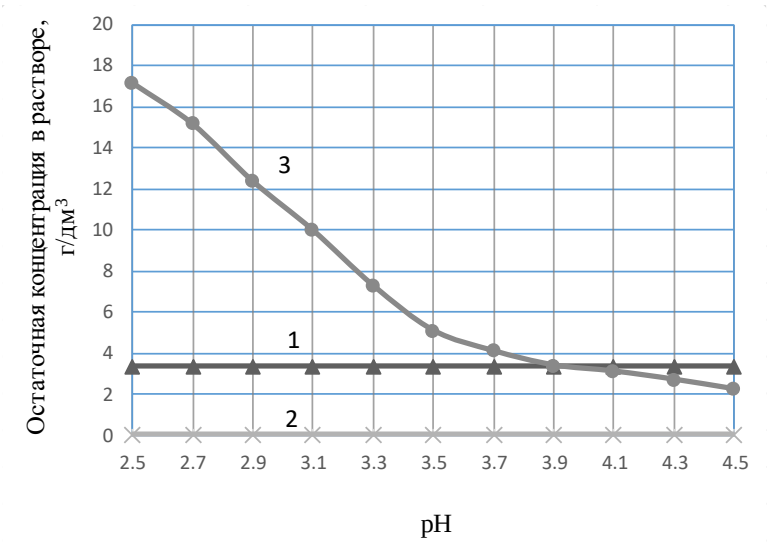


Рисунок 3.11 – Остаточное содержание ионов никеля, кобальта и железа в растворе в зависимости от pH на первой стадии осаждения: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

Осветленные растворы направляли на осаждение никеля и кобальта.

$$NiCl_2 + Ca(OH)_2 = Ni(OH)_2\downarrow + CaCl_2 \quad (3.32)$$

$$CoCl_2 + Ca(OH)_2 = Co(OH)_2\downarrow + CaCl_2 \quad (3.33)$$

На рисунке 3.12 приведены зависимости остаточных концентраций железа, никеля и кобальта в растворе от pH на втором этапе осаждения.

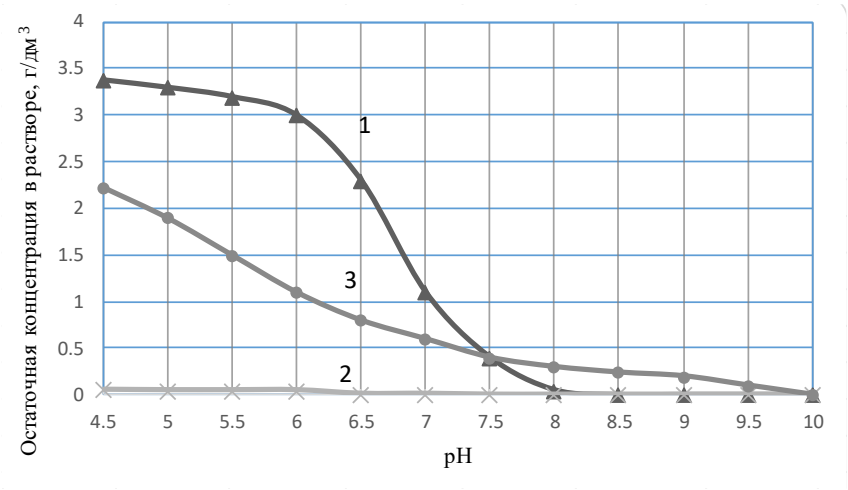


Рисунок 3.12 – Остаточное содержание ионов никеля, кобальта и железа в растворе в зависимости от pH на второй стадии осаждения: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

При pH 8,1 никель и кобальт в растворе не обнаружили, что позволяет сделать вывод о количественном осаждении. Фильтрация осадков затруднений не вызывала. Содержание никеля в осадке составило 10,36 %.

3.6 Технологическая схема прямого выщелачивания ОНР

По результатам проведенных исследований предложена технологическая схема для переработки ОНР (рисунок 3.13).

Схема включает в себя дробление и измельчение исходной руды, одностадийное солянокислое выщелачивание, нейтрализацию полученных растворов свежей окисленной никелевой рудой, осаждение из полученных растворов гидроксидом кальция на первой стадии гидроксидов железа и на второй стадии – гидроксидов никеля.

По результатам проведенных опытов рассчитали материальный баланс каждой стадии (таблица 3.8) и сквозное извлечение никеля, которое составило с учетом потерь никеля с осадками гидроксидов и возврата в процесс промывных вод 79,7 %. Основные потери никеля пришлись на операции выщелачивания (17 %) и стадию осаждения гидроксида железа (3,3 %). Конечным продуктом схемы является осадок гидроксидов (11,36 % никеля и 7,54 % железа), который может быть переработан пирометаллургическим способом.

Таблица 3.8 Материальный баланс процесса выщелачивания, нейтрализации и осаждения гидроксидов

	Объем / масса	Ni			Co			Fe		
		% (г/дм^3)*	г	ε,%	% (г/дм^3)*	г	ε,%	% (г/дм^3)*	г	ε,%
Загружено:										
Руда, г	100	1,44	1,44	100	0,031	0,031	100	15,4	15,4	100
Раствор HCl , дм^3	0,60									
Итого			1,44	100		0,031	100		15,4	100
Получено:										
Раствор 1, дм^3	0,39	3,076	1,20	83,3	0,059	0,023	74,5	19,11	7,45	48,4
Кек 1, г	65,7	0,37	0,24	16,7	0,012	0,008	25,5	12,03	7,91	51,6
Итого			1,44	100,0		0,031	100,0		15,36	100,0
Нейтрализация растворов выщелачивания										
Раствор 1, дм^3	0,390	3,076	1,20	100	0,059	0,023	100	19,11	7,45	100
свежая ОНР, г	8,50	1,44	0,12	100	0,031	0,003	100	15,40	1,31	100
Итого			1,32	100,0		0,026	100,0		8,76	100,0
Раствор 2, дм^3	0,35	3,41	1,19	90,29	0,066	0,023	89,78	17,20	6,02	68,70
Кек - 2, г	9,20	1,30	0,12	9,05	0,030	0,003	10,73	29,20	2,69	30,66
Итого			1,3	99,3		0,0	100,5		8,7	99,4
Невязка			0,01	0,67		0,00	-0,51		0,06	0,64
Осаждение гидроксидов железа										
Раствор 2, дм^3	0,35	3,41	1,19	100	0,07	0,023	100	17,20	6,02	100
Ca(OH)2, г	13,21		0,00			0,00			0,00	
Итого			1,19	100,0		0,023	100,0		6,02	100,0
Раствор 3, дм^3	0,31	3,38	1,05	87,79	0,055	0,017	73,81	2,23	0,69	11,48
Кек - 3, г	22,40	0,61	0,14	11,45	0,0003	0,006	26,18	23,70	5,31	88,19
Итого			1,18	99,24		0,02	99,99		6,00	99,67
Невязка			0,01	0,76		0,00	0,01		0,02	0,33
Осаждение гидроксидов никеля и кобальта										
Раствор 3, дм^3	0,31	3,38	1,05	100	0,06	0,017	100	2,23	0,69	100
$Ca(OH)_2$, г	6,50		0,00			0,00			0,00	
Итого			1,05	100,0		0,017	100,0		0,69	100,0
Раствор 4, дм^3	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Кек 4, г	9,21	11,36	1,05	99,85	0,0019	0,017	99,93	7,54	0,69	100,45
Итого			1,05	99,85		0,02	99,93		0,69	100,45
Невязка			0,00	0,15		0,00	0,07		0,00	-0,45

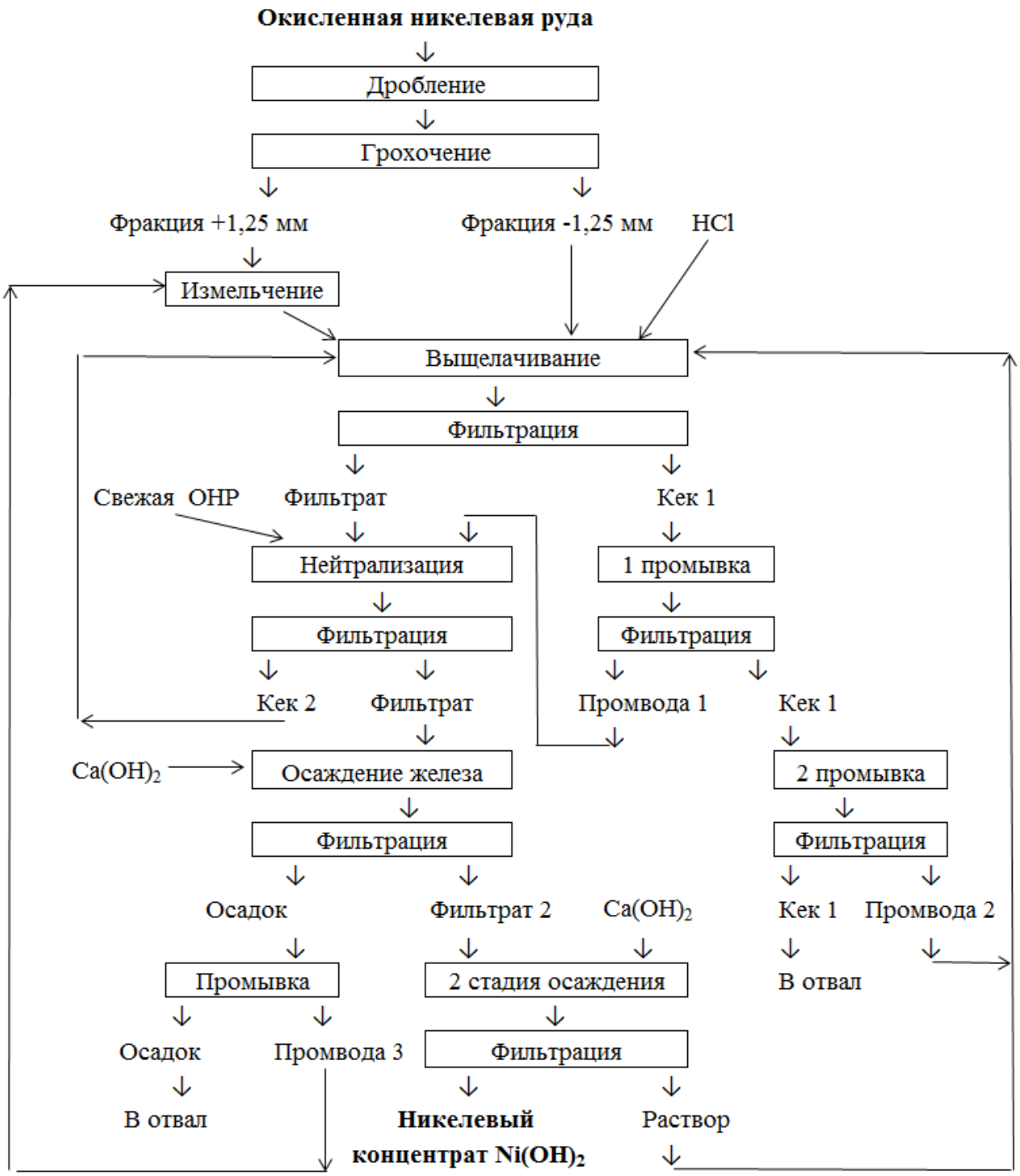


Рисунок 3.13 - Схема переработки ОНР прямым выщелачиванием

Выводы по главе 3

1. Показано, что зависимость термодинамических характеристик реакций выщелачивания от температуры наиболее выражена для оксидов железа; повышение температуры процесса приводит с снижению перехода железа в раствор, что подтверждено экспериментальными данными.

2. Статистический анализ влияния основных факторов на извлечение в раствор никеля выявил, что наибольшее влияние на извлечение оказывает расход кислоты на выщелачивание и продолжительность процесса; температура оказывает меньшее влияние. Результаты проведенных экспериментов подтвердили это положение.

3. Определен первый порядок реакций выщелачивания по никелю, кобальту и железу. Рассчитаны константы скорости реакций перехода никеля в раствор при температурах ведения процесса выщелачивания 20, 55 и 90 ^{o}C: $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ c^{-1}; $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ c^{-1} и $6{,}46 \cdot 10^{-3}$ c^{-1}, соответственно. Установлено, что константы скорости при минимальной и средней температуре процесса выщелачивания практически одинаковы, что подтверждает выводы о слабом влиянии температуры на извлечение никеля в раствор и позволяет предположить диффузионный контроль процесса.

4. Определены значения энергии активации процесса выщелачивания для никеля (10,53 кДж/моль) и кобальта (8,81 кДж/моль), характерные для диффузионного режима. Полученное для железа значение энергии активации составляет 27,2 кДж/моль, что дает возможность предположить переходный режим;

5. Получены уравнения зависимостей извлечения и скорости перехода никеля, кобальта и железа в раствор от продолжительности выщелачивания и температуры процесса.

6. Высокотемпературное (90 ^{0}C) выщелачивание ОНР позволило достичь извлечения никеля в раствор на уровне 83 % за 3 часа, извлечение железа при этом составило не более 49 %.

7. Эксперименты по дробному осаждению металлов показали принципиальную возможность осаждения никеля в виде гидроксида из растворов высокотемпературного выщелачивания. Полученные в результате осадки содержали 10,36 % никеля.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РУДЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Прямое солянокислое выщелачивание не позволило достичь извлечения никеля в раствор более 83 % даже при высокотемпературном выщелачивании. Сквозное извлечение никеля по данной технологической схеме составило всего 79 %. Кроме того, при проведении экспериментов по прямому солянокислому выщелачиванию ОНР выявили существенные проблемы процесса - переход в раствор значительного количества железа, образование труднофильтруемых пульп и потери никеля с осадками при нейтрализации растворов и осаждении железа; образование большого количества промывных вод.

Для устранения этих недостатков исследовали технологию, включающую термохимическую обработку руды, а затем выщелачивание полученного продукта (огарка) водой.

4.1 Термодинамические расчеты

Последовательность химических превращений процесса предварительной обработки руды соляной кислотой:

$$SiO_2 + HCl \neq \quad (4.1)$$

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 \cdot 6H_2O \quad (4.2)$$

$$NiO + 2HCl = NiCl_2 \cdot H_2O \quad (4.3)$$

$$Ni(OH)_2 + 2HCl = NiCl_2 \cdot H_2O \quad (4.4)$$

$$CoO + 2HCl = CoCl_2 \cdot H_2O \quad (4.5)$$

$$Co(OH)_2 + 2HCl = CoCl_2 \cdot H_2O \quad (4.6)$$

В результате этих взаимодействий образуются хлориды никеля, кобальта и железа, которые растворяются в воде.

При последующей термической обработке возможно протекание следующих химических превращений:

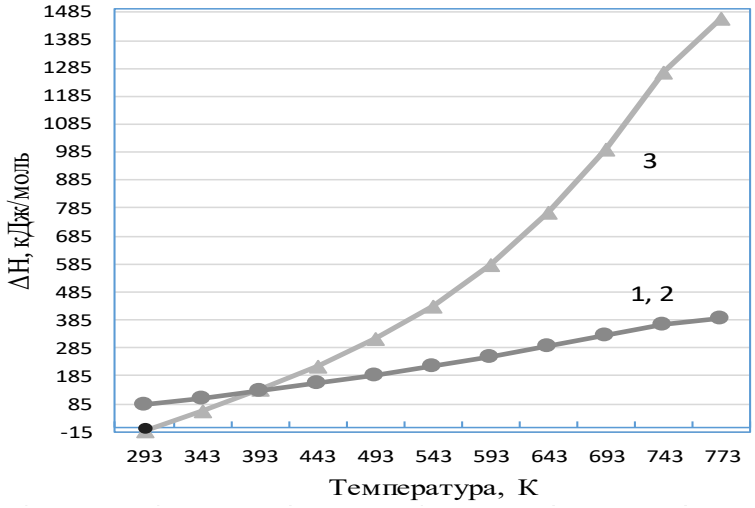
$$2(FeCl_3 \cdot 6H_2O) = Fe_2O_3 + 6HCl + 9H_2O \quad (4.7)$$

$$NiCl_2 \cdot H_2O = NiCl_2 + H_2O \quad (4.8)$$

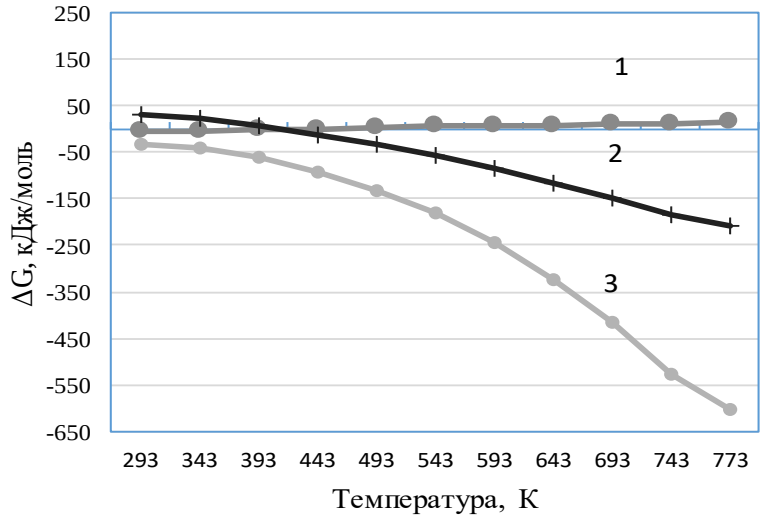
$$CoCl_2 \cdot H_2O = CoCl_2 + H_2O \quad (4.9)$$

В результате никель и кобальт останутся в виде водорастворимых хлоридов, а железо перейдет в гематит – нерастворимое в воде соединение. Для оценки возможности протекания химических реакций, идущих при термохимической обработке, с помощью программы HSC рассчитали термодинамические функции для каждой реакции, приведенные в ПРИЛОЖЕНИИ 2. На основе полученных данных построили зависимости, приведенные на рисунке 4.1. На рисунках 4.1, а и 4.1,в ход кривых для хлоридов никеля и кобальта практически совпадают.

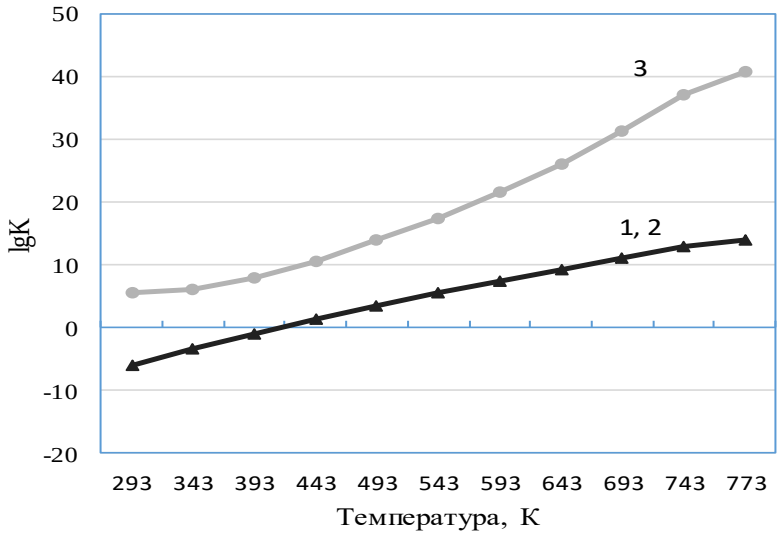
Зависимость изменения энтальпии от температуры для всех реакций больше нуля (рисунок 4.1, а), соответственно, это эндотермические реакции. По общему закону смещения химического равновесия (принцип Ле-Шателье), согласно которому при внешнем воздействии на равновесную систему химическое равновесие смещается в сторону, противоположную этому воздействию, с ростом температуры эндотермические реакции будут смещаться в сторону конечных продуктов. Наиболее явно эта зависимость выражена для реакции (4.7).



а



б



в

Рисунок 4.1 - Термодинамические характеристики реакций диссоциации хлоридов никеля, кобальта и железа при термической обработке: 1 - $NiCl_2$; 2 - $CoCl_2$; 3 – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

С повышением температуры для хлоридов железа и кобальта происходит убыль свободной энергии Гиббса (рисунок 4.1, б), что особенно заметно в температурном интервале 500 К и выше. Таким образом, повышение температуры благоприятствует протеканию процесса диссоциации хлоридов железа с образованием нерастворимого гематита. В тоже время, для хлорида никеля свободная энергия Гиббса начиная с 650 К переходит в область положительных значений, что сужает температурный интервал термохимической обработки.

Повышение логарифма константы равновесия с повышением температуры (рисунок 4.1, в) характерно для всех реакций термохимической обработки. Можно предположить, что повышение температуры в системе позволит сместить равновесие в сторону прямых реакции, подавить обратные реакции (в соответствии с принципом Ле-Шателье).

Проведенные расчеты показали, что в интервале температур 400-650 К термодинамически возможны химические реакции перевода соединений железа из водорастворимых соединений (хлоридов) в нерастворимые.

Последовательность химических превращений процесса выщелачивания продукта термохимической обработки водой:

Fe_2O_3 (гематит) - не реагирует с водой

$$FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow [Fe(OH)_2]Cl + 2HCl \quad (4.10)$$

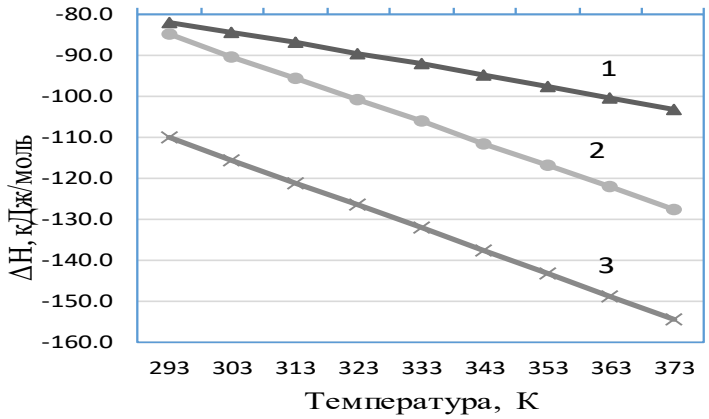
$$NiCl_2 + 6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^- \quad (4.11)$$

$$CoCl_2 + 6H_2O = [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^- \quad (4.12)$$

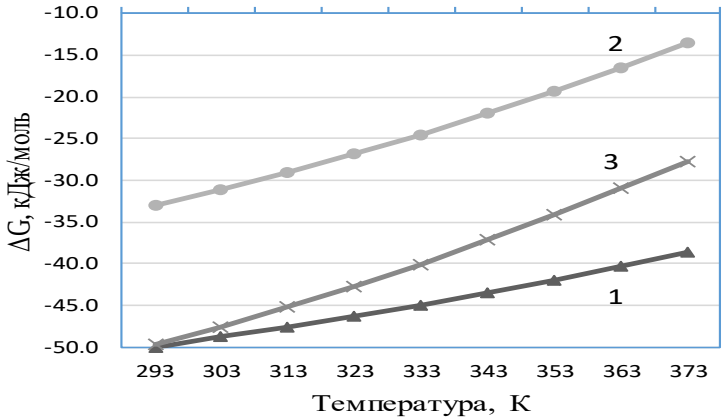
В связи с тем, что $FeCl_3$ хорошо растворяется в воде, необходимо провести термохимическую обработку до полного разложения этого соединения.

Для оценки возможности протекания химических реакций, идущих при выщелачивании полученного продукта термохимической обработки, с

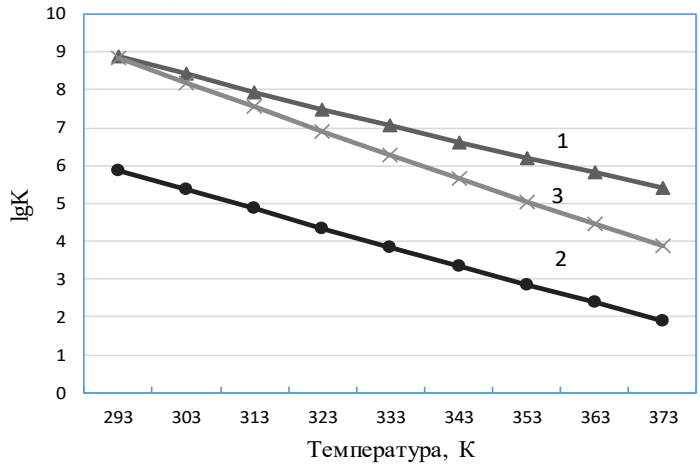
помощью программы HSC рассчитали термодинамические функции для каждой реакции, приведенные в ПРИЛОЖЕНИИ 3. Полученные данные систематизировали (рисунок 4.2).



а



б



в

Рисунок 4.2 - Термодинамические характеристики реакций взаимодействия хлоридов никеля, кобальта и железа с водой при выщелачивании продукта термохимической обработки: 1 - $NiCl_2$; 2 - $CoCl_2$; 3 - $FeCl_3$

Зависимость изменения энтальпии от температуры для всех реакций меньше нуля (рисунок 4.2, а), что характерно для экзотермических реакций. По принципу Ле-Шателье, с ростом температуры экзотермические реакции будут смещаться в сторону начальных продуктов реакции и повышение температуры при выщелачивании продукта термохимической обработки нежелательно.

Изменения свободной энергии Гиббса с повышением температуры растет для всех реакций (рисунок 4.1, б), но не переходит в область положительных значений. В соответствии с этим, изменение температуры не должно оказывать существенного влияния на выщелачивание хлоридов никеля, кобальта и железа.

Логарифм константы равновесия уменьшается с повышением температуры (рисунок 4.1, в) для всех соединений. Наиболее ярко эта зависимость просматривается для соединений кобальта. Можно предположить, что повышение температуры в системе позволит сместить равновесие всех реакций выщелачивания продукта термохимической обработки в сторону обратных реакций в соответствии с принципом Ле-Шателье, и в большей степени это смещение повлияет на равновесие реакций хлорида кобальта.

Таким образом, на основании проведенных расчетов можно определить ориентировочные температурные параметры проведения выщелачивания полученного продукта термохимической обработки – 293 - 363 К.

4.2 Методика проведения термохимической обработки ОНР и последующего выщелачивания

Пробу руды дробили в щековой лабораторной дробилке и рассеивали сухим методом на сите с отверстиями 5 мм (ГОСТ 6613-86). Фракцию +5 мм возвращали на повторное дробление. Выход крупной фракции составил

порядка 4-6 % от массы обрабатываемого материала. Для проведения исследований отбирали навески из усредненной фракции –5 мм. Масса навесок во всех опытах была постоянной – 100 г руды. Руду смешивали с соляной кислотой (концентрация 11,27 моль/дм^3), расход кислоты варьировали. После тщательного перемешивания пульпу помещали в алундовый тигель и направляли в муфельную печь с закрытыми нагревательными элементами. Схема установки приведена на рисунке 4.3. Продолжительность и температуру термохимической обработки варьировали. Полученный материал охлаждали, взвешивали и направляли на выщелачивание.

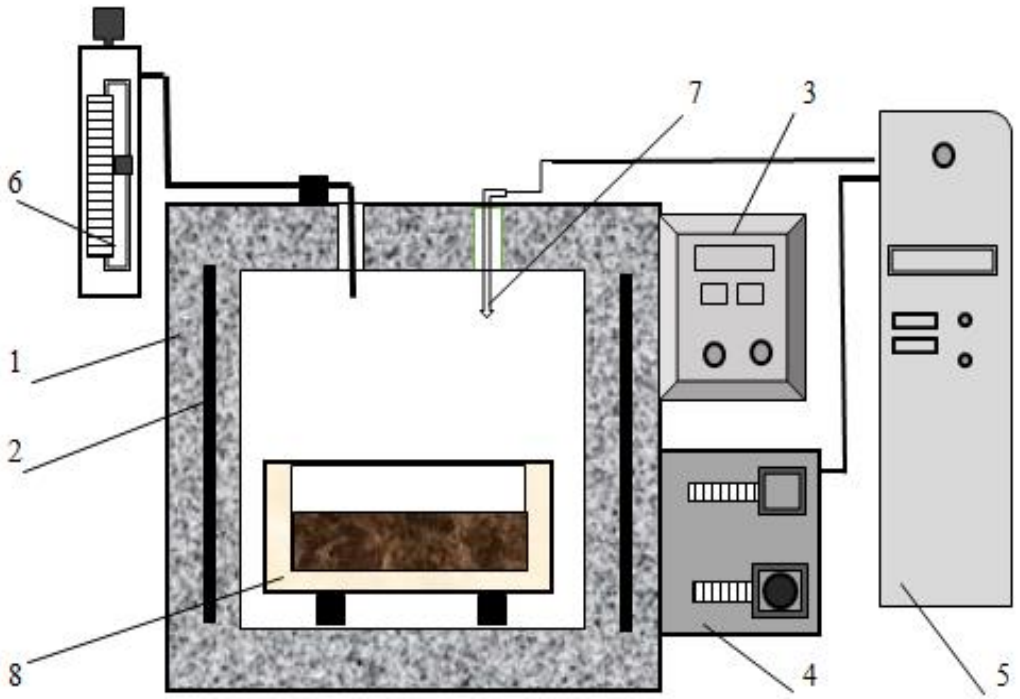


Рисунок 4.3 - Схема лабораторной установки для термохимической обработки: 1 - электропечь муфельная; 2 - нагревательный элемент; 3 - панель управления печью; 4 - блок управления печью с пакетными выключателями и индикаторами; 5 - ПК; 6 - реометр; 7 - термопара; 8 - алундовый тигель с материалом

Выщелачивание продукта термохимической обработки проводили водой при атмосферном давлении, температуре 20 ^{0}С и постоянном

перемешивании. Схема установки для выщелачивания приведена на рисунке 4.4.

В реакционный стакан заливали необходимый объем воды, опускали мешалку, устанавливая ее лопасти на расстоянии ~ 10 мм от дна стакана. Включали перемешивание. Скорость вращения мешалки составляла 400 об/мин. Затем в стакан засыпали навеску материала. Этот момент принимали за начало опыта. В течение заданного времени выщелачивания (4 ч) каждые 30 мин отбирали пробы пульпы для анализа раствора на содержание никеля, железа, кобальта и кислоты. Контролировали pH раствора.

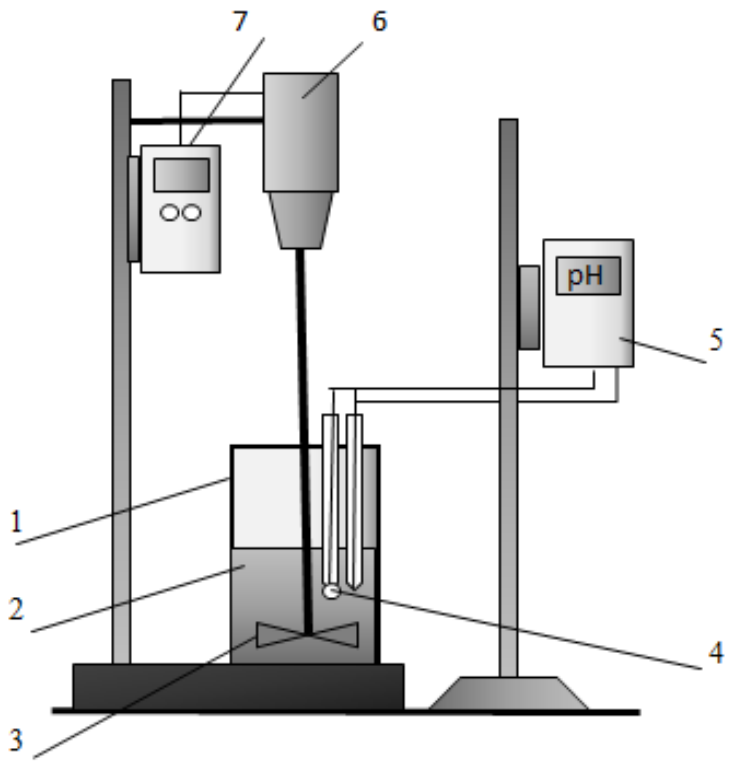


Рисунок 4.4 – Схема лабораторной установки для выщелачивания: 1 - реакционный стакан; 2 - пульпа; 3 - мешалка; 4 - комбинированный электрод; 5 - pH-метр; 6 - привод мешалки; 7 - блок управления мешалки.

После окончания выщелачивания выключали мешалку, пульпу фильтровали на лабораторном вакуум-фильтре, кек промывали горячей

водой. Фильтрат и промводу анализировали на Ni, Co, $Fe_{общ}$, HCl, кек - на содержание Ni, Co, $Fe_{общ}$. Анализ растворов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAS vario 6 фирмы «Analytik Jena AG». Промытый кек сушили в течение 24 часов при температуре 100-105 ^{0}C в сушильном шкафу марки ШС-0,25-20 и взвешивали.

4.3 Оптимизация условий термохимической обработки

Цель настоящих экспериментов – установить закономерности влияния параметров термохимической обработки (расхода соляной кислоты, температуры процесса и продолжительности) окисленной никелевой руды на извлечение в раствор никеля, кобальта и железа при последующем выщелачивании.

Для определения влияния факторов на полноту протекания реакций и дальнейшее выщелачивание полученного продукта термохимической обработки применяли метод математического планирования эксперимента. Матрица полного факторного эксперимента приведена в таблице 4.1.

Переменными параметрами выбрали следующие факторы:

- расход HCl г/г руды (X_1) - варьировали от 0,5 до 1,5;

- температура термохимической обработки (X_2) - от 250 до 350 ^{0}C;

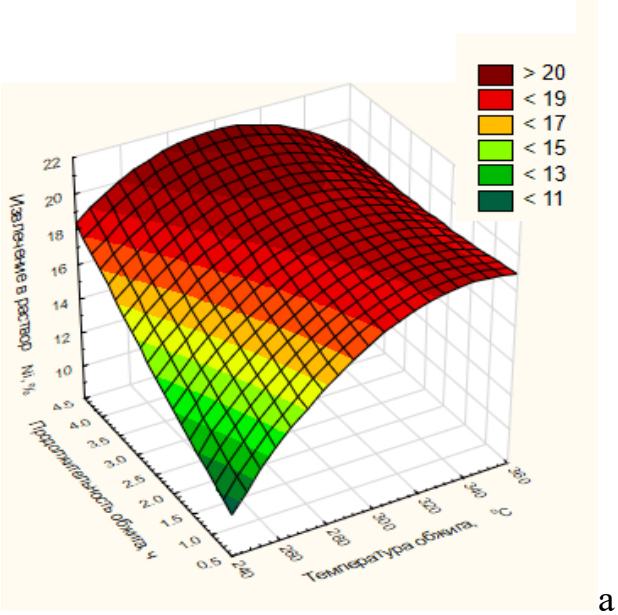
- продолжительность термохимической обработки (X_3) –от 1 до 4 ч.

Результирующими параметрами выбрали показатели извлечения в раствор никеля (Y_1) и железа (Y_2) при последующем выщелачивании продукта термохимической обработки (огарка).

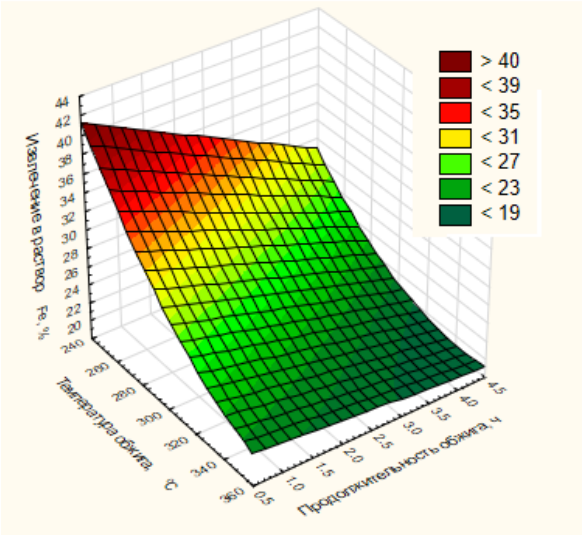
Таблица 4.1 – Матрица полного факторного эксперимента

номер оп	Кодовый масштаб			Натуральный масштаб			Извлечение в раствор, %	
	X_1	X_2	X_3	расход HCl, г/г руды	t терм.обр °C	τ терм.обр час	Ni Y_1	Fe Y_2
1	1	1	1	1,5	350	4	93,9	1,1
2	-1	1	1	0,5	350	4	19,3	20,1
3	1	-1	1	1,5	250	4	88,3	4,3
4	-1	-1	1	0,5	250	4	18,7	29,7
5	1	1	-1	1,5	350	1	83,5	3,2
6	-1	1	-1	0,5	350	1	18,7	21
7	1	-1	-1	1,5	250	1	64,1	9,1
8	-1	-1	-1	0,5	250	1	12,7	36,9
9	0	1	1	1,0	350	4	35,5	18,1
10	0	1	-1	1,0	350	1	30,9	19,6
11	0	-1	1	1,0	250	4	35,5	19,1
12	0	-1	-1	1,0	250	1	32,6	20
13	1	0	-1	1,5	300	1	86,4	5,1
14	-1	0	1	0,5	300	4	20,3	19,7
15	-1	0	-1	0,5	300	1	18,6	28,3
16	1	0	1	1,5	300	4	93,7	1,1
17	-1	-1	0	0,5	250	2,5	14,8	31,9
18	1	1	0	1,5	350	2,5	88,6	1,3
19	-1	1	0	0,5	350	2,5	19,1	20,5
20	1	-1	0	1,5	250	2,5	78,8	7,2
21	0	0	0	1,0	300	2,5	38,7	19,65
22	0	0	-1	1,0	300	1	35,3	20,1
23	0	0	1	1,0	300	4	41	19,1
24	0	-1	0	1,0	250	2,5	33,9	19,7
25	0	1	0	1,0	350	2,5	32,9	18,4
26	1	0	0	1,5	300	2,5	92,5	2,4
27	-1	0	0	0,5	300	2,5	19,4	25,3

Для обработки данных и визуализации полученных результатов использовали пакет статистического анализа Statistica-10. Полученные поверхности отклика приведены на рисунках 4.5– 4.6.



а



б

Рисунок 4.5 - Влияние температуры и продолжительности термохимической обработки (при расходе кислоты 0,5 г/г руды) на извлечение в раствор никеля (а) и железа (б)

Уравнения для поверхностей рисунка 4.5:

$$\varepsilon_{Ni} = -83{,}96+0{,}6 \cdot t+5{,}9 \cdot \tau - 0{,}001 \cdot t^2 - 0{,}02 \cdot t \cdot \tau+0{,}07 \cdot \tau^2 \quad (4.13)$$

$$E_{Fe} = 162{,}83-0{,}72 \cdot t - 8{,}27 \cdot \tau + 0{,}001 \cdot t^2 +0{,}02 \cdot T \cdot \tau + 0{,}02 \cdot \tau^2 \quad (4.14)$$

Адекватность полученных уравнений (4.13) и (4.14) проверяли по коэффициенту детерминации R^2:

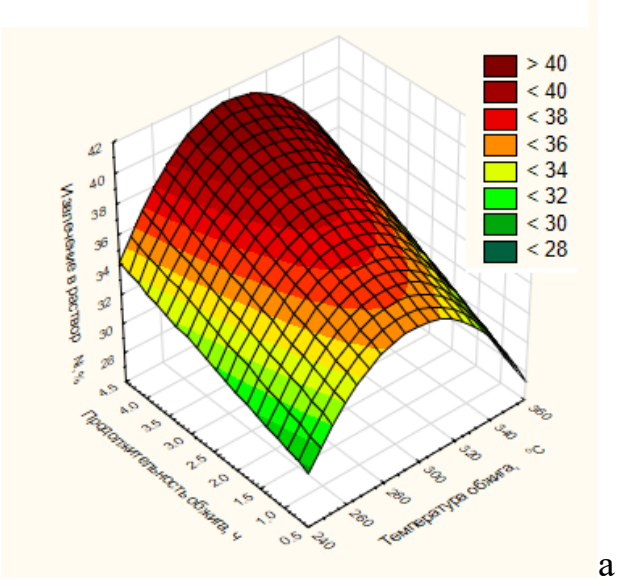
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(\varepsilon_{факт}-\varepsilon_{расч})^2}{\sum_{i=1}^{n}(\varepsilon_{факт}-\varepsilon_{ср})^2} \quad (4.15),$$

Где $\varepsilon_{факт}$, $\varepsilon_{расч}$ – фактическое и расчетное извлечение компонентов (никеля и железа) в раствор при выщелачивании продукта термохимической обработки, %;

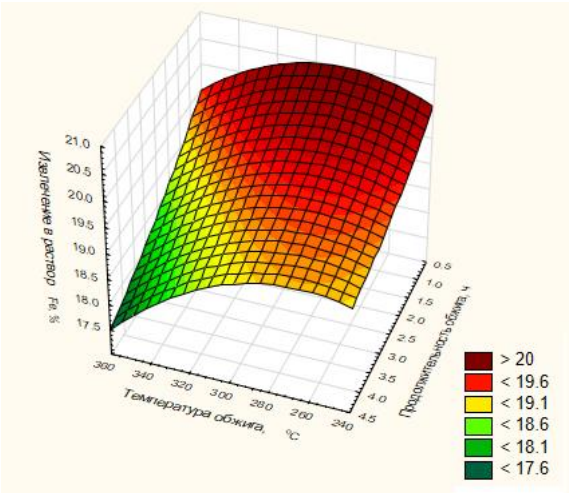
$\varepsilon_{ср}$ – среднее фактическое извлечение компонентов в раствор при выщелачивании продукта термохимической обработки, %

$$\varepsilon_{ср} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{факт}$$

R^2 для никеля составил 89 %, для железа – 93 %.



а



б

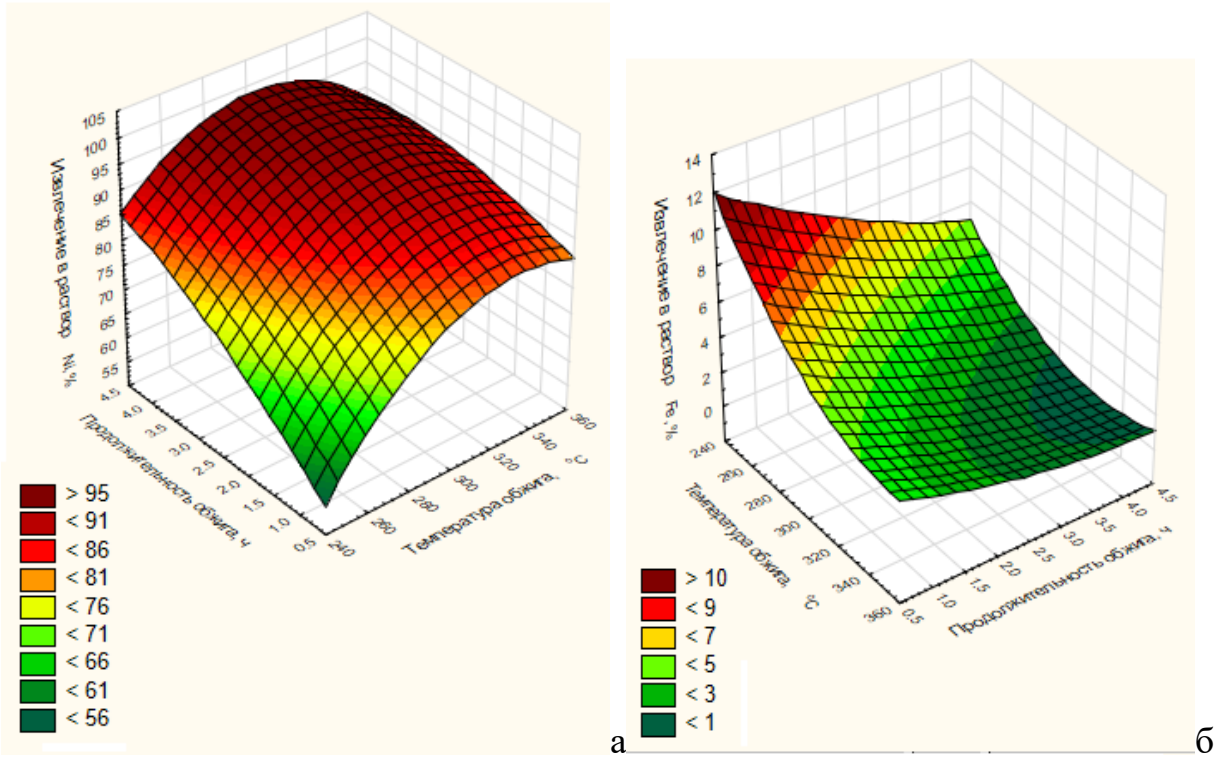
Рисунок 4.6 - Влияние температуры и продолжительности термохимической обработки (при расходе кислоты 1 г/г руды) на извлечение в раствор никеля (а) и железа (б)

Уравнения для поверхностей рисунка 4.6:

$$\varepsilon_{Ni} = -130{,}6 + 1{,}13 \cdot t - 0{,}16 \cdot \tau - 0{,}002 \cdot t^2 + 0{,}006 \cdot t \cdot \tau - 0{,}02 \cdot \tau^2 \quad (4.16)$$

$$\varepsilon_{Fe} = 5{,}14 + 0{,}11 \cdot t + 0{,}04 \cdot \tau - 0{,}0002 \cdot t^2 - 0{,}002 \cdot t \cdot \tau + 0{,}04 \cdot \tau^2 \quad (4.17)$$

Адекватность полученных уравнений (4.16) и (4.17) проверяли по коэффициенту детерминации R^2, рассчитанному по уравнению (4.15). Коэффициент детерминации для никеля составил 91 %, для железа – 94 %.



а б

Рисунок 4.7 - Влияние температуры и продолжительности термохимической обработки (при расходе кислоты 1,5 г/г руды) на извлечение в раствор никеля (а) и железа (б)

Уравнения для поверхностей рисунка 4.7:

$$\varepsilon_{Ni} = -281{,}6+2{,}15\cdot t +22{,}12\cdot\tau - 0{,}003\cdot t^2 -0{,}05\cdot t\cdot\tau - 0{,}73\cdot\tau^2 \quad (4.18)$$

$$\varepsilon_{Fe} = 82{,}4 -0{,}4\cdot t - 4{,}7\cdot\tau + 0{,}001\cdot t^2 +0{,}01\cdot t\cdot\tau +0{,}16\cdot\tau^2 \quad (4.19)$$

Адекватность полученных уравнений (4.18) и (4.19) проверяли по коэффициенту детерминации R^2, рассчитанному по уравнению (4.15). Коэффициент детерминации для никеля составил 94 %, для железа – 92 %.

Анализ полученных поверхностей показывает, что увеличение продолжительности термохимической обработки снижает переход в раствор железа, но слабо влияет на извлечение никеля. Минимальное извлечение железа в раствор достигается при продолжительности термохимической обработки 4 часа. При термохимической обработке с высоким расходом

кислоты извлечение в раствор никеля возрастает: при расходе кислоты 1,5 г/г руды извлечение никеля в раствор не опускается ниже 56 %. На извлечение в раствор железа наибольшее влияние оказывает продолжительность термохимической обработки – с увеличением продолжительности извлечение снижается при любых расходах соляной кислоты.

Таким образом, для никеля главным фактором максимального перехода в раствор оказывается расход кислоты, для железа главным фактором минимального перехода в раствор - температура и продолжительность термохимической обработки.

На основании проведенных опытов можно сделать следующие выводы:

- расход кислоты на предварительную обработку руды влияет на извлечение в раствор никеля и слабее – на извлечение железа. Максимальное извлечение в раствор никеля было достигнуто при расходе кислоты 1,5 г/г руды. При этом в полученном растворе наблюдалась самая высокая остаточная кислотность – 11 г/дм^3 HCl;

- продолжительность и температура термохимической обработки заметно влияют на переход в раствор железа – с увеличением температуры и продолжительности извлечение железа в раствор снижается. Минимальное извлечение железа в раствор (1,2 %) получено при максимальной продолжительности процесса - 4 часа и температуре 350 ^{0}C.

- оптимальными условиями термохимической обработки, дающими при последующем выщелачивании максимальный переход в раствор никеля и минимальный железа, нами предложены температура 300 ^{o}C, продолжительность 4 часа при расходе кислоты 1,5 г/г руды

4.4 Закономерности выщелачивания продукта термохимической обработки

Цель данного этапа экспериментов – установить оптимальные параметры выщелачивания продукта термохимической обработки водой (температуру процесса и продолжительность) для максимального извлечения в раствор никеля, кобальта и минимального извлечения в раствор железа.

Для проведения этой серии опытов использовали материал, полученный при термохимической обработке в оптимальных условиях: температура 300 °С, продолжительность 4 часа, расход кислоты 1,5 г/г руды.

После термохимической обработки материал усреднили и отобрали 2 пробы массой 100 г. Одну пробу использовали для выщелачивания без нагрева – при температуре 20 ^{0}С; другую - для выщелачивания при температуре 90 ^{0}С. Продолжительность выщелачивания составила 4,5 часа. Получили зависимости извлечения в раствор никеля, кобальта и железа от продолжительности выщелачивания. Для более наглядного представления зависимостей извлечения металлов в раствор от температуры процесса выщелачивания построили сводные графики для никеля, кобальта и железа (рисунки 4.8- 4.10).

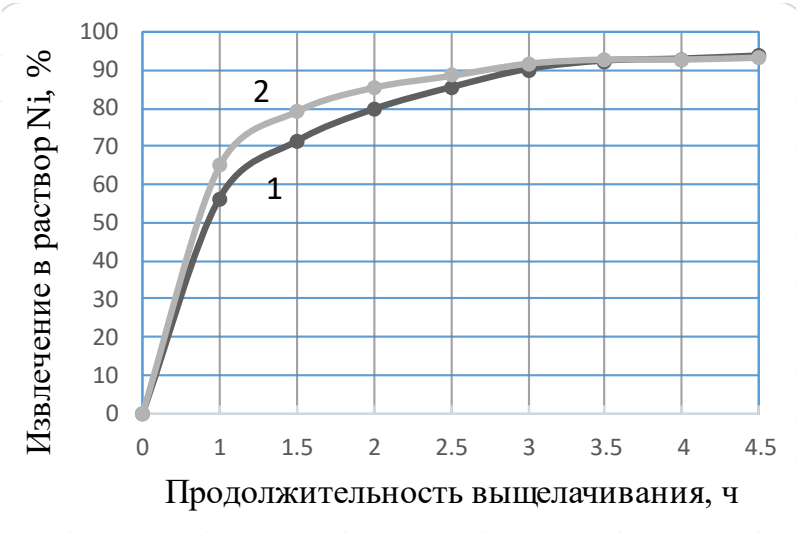


Рисунок 4.8 - Зависимости извлечения в раствор никеля при водном выщелачивании: 1 - температура 20 ^{0}С; 2 - температура 90 ^{0}С

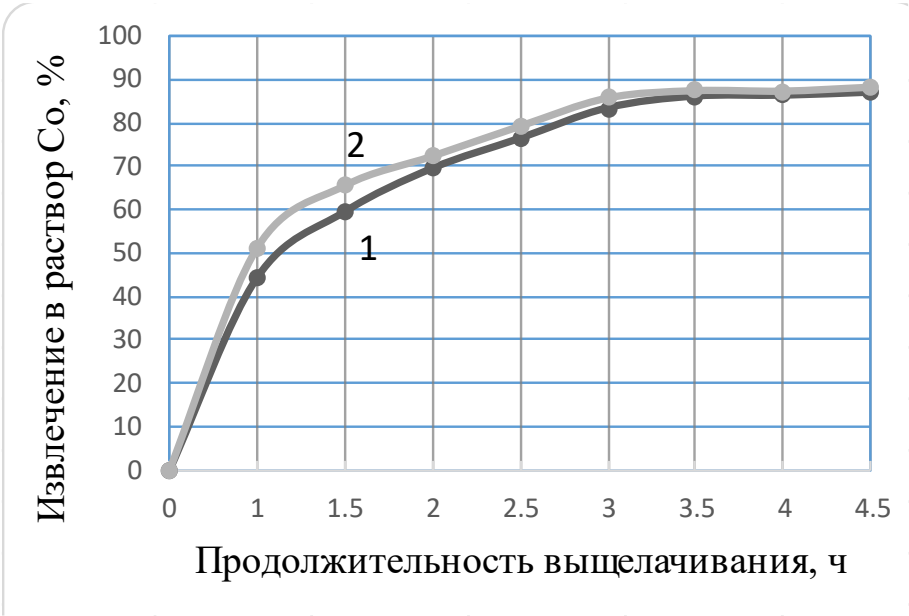


Рисунок 4.9 - Зависимости извлечения в раствор кобальта при водном выщелачивании: 1 - температура 20 ^{0}C; 2 - температура 90 ^{0}C

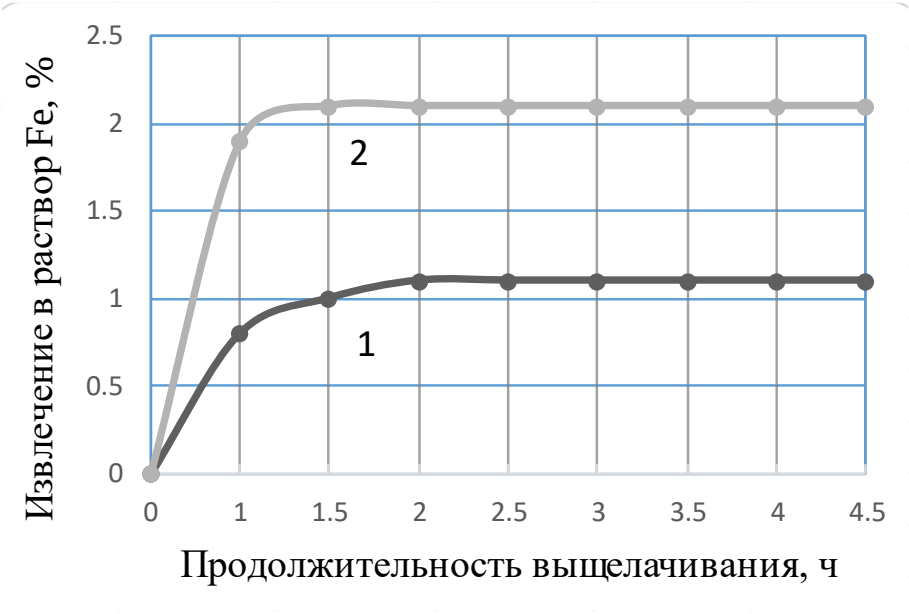


Рисунок 4.10 - Зависимости извлечения в раствор железа при водном выщелачивании: 1 - температура 20 ^{0}C; 2 - температура 90 ^{0}C

Из представленных графиков следует, что форма кривых извлечения никеля, полученных при выщелачивании продукта термохимической обработки при температурах 20 и 90 ^{o}C практически идентична. В обоих случаях максимальное извлечение никеля в раствор составило порядка 93 %. Это значение извлечения никеля в раствор достигается за 3 часа и в

дальнейшем практически не меняется. Эта же зависимость справедлива для кобальта. С повышением температуры выщелачивания возрастает в 2 раза извлечение в раствор железа, что в данном случае, является отрицательным фактором. При этом, практически все железо переходит в раствор в течение первых 1,5 часов процесса и в дальнейшем концентрация железа в растворе и его извлечение практически не меняются.

На основании полученных данных выбрали оптимальные параметры выщелачивания: продолжительность 3 ч и температуру 20 °С.

4.5 Исследование кинетических закономерностей водного выщелачивания

На данном этапе исследований провели водное выщелачивание продукта термохимической обработки в определенных ранее оптимальных условиях – температуре выщелачивания 20 °С и продолжительности процесса 3 часа. Были получены кинетические кривые извлечения в раствор не только никеля и железа, но и кобальта. Результаты показаны на рисунке 4.11.

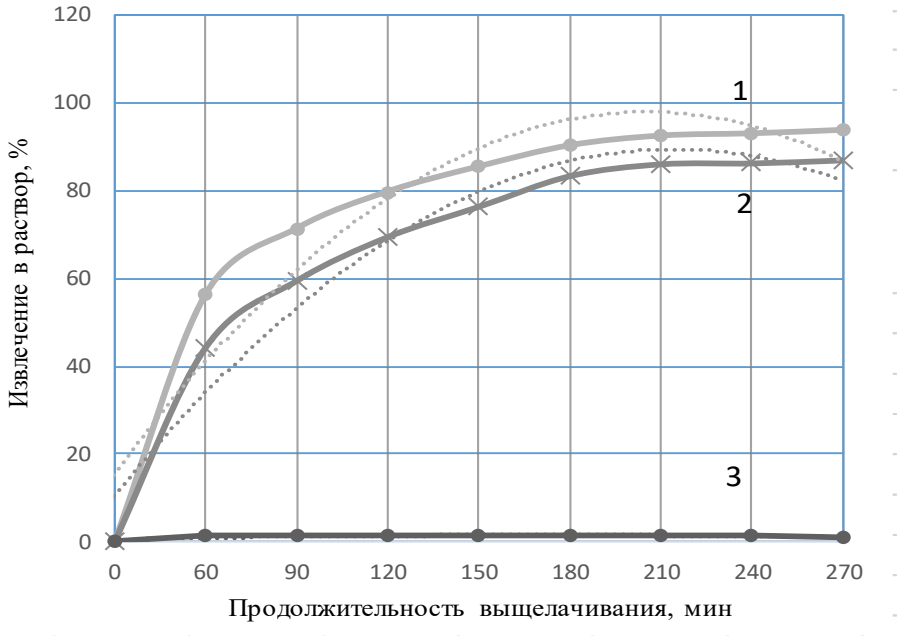


Рисунок 4.11 - Зависимость извлечения в раствор никеля (1), кобальта (2) и железа (3) от продолжительности выщелачивания при температуре 20 °С

На основании экспериментальных данных получили эмпирические зависимости перевода в раствор никеля, кобальта и железа по мере увеличения продолжительности процесса выщелачивания. Опытные данные математически обработали с использованием стандартного пакета Excel и получили уравнения функций $\varepsilon_i - f(\tau)$:

$$\varepsilon_{Ni} = -2{,}42 \cdot \tau^2 + 33{,}2 \cdot \tau - 15{,}6 \qquad R^2 = 0{,}91 \qquad (4.20)$$

$$\varepsilon_{Co} = -2{,}1 \cdot \tau^2 + 30{,}03 \cdot \tau - 17{,}8 \qquad R^2 = 0{,}95 \qquad (4.21)$$

$$\varepsilon_{Fe} = -0{,}05 \cdot \tau^2 + 0{,}57 \cdot \tau - 0{,}13 \qquad R^2 = 0{,}7 \qquad (4.22)$$

Данные уравнения характеризуются достаточно высоким коэффициентом детерминации для никеля и кобальта ($R^2 > 0{,}90$) и несколько более низким для железа, что говорит об адекватности полученных уравнений.

Полученные зависимости извлечения компонентов в раствор от продолжительности процесса τ позволили определить изменение скорости растворения $d\alpha_i/d\tau$ во времени графическим дифференцированием для никеля, кобальта и железа.

В данном случае α_i (степень превращения) рассчитывали, как долю компонента, не вступившего в реакцию в момент времени τ по формуле:

$$\alpha_i = (C_{0i} - C_{\tau i})/C_{0i}, \qquad (4.23)$$

где $C_{\tau i}$ – текущая концентрация ионов i-компонента в растворе,

C_{0i} – максимальная концентрация ионов i-компонента в навеске.

Полученные зависимости представлены на рисунке 4.12

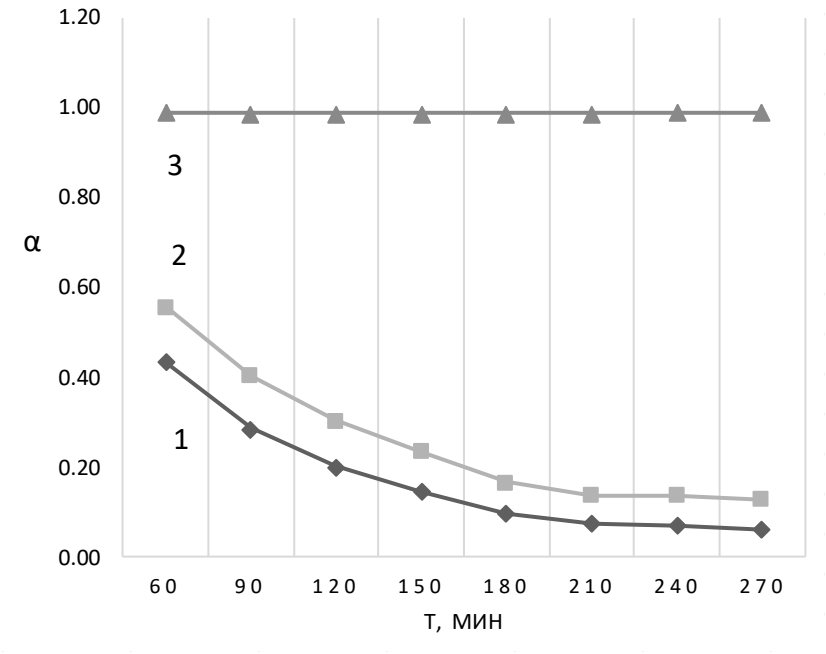


Рисунок 4.12 - Зависимость доли нерастворенного никеля, кобальта, железа от времени: 1 – Ni; 2 – Co; 3 – Fe

Скорость реакции водного выщелачивания представляет собой первую производную от концентрации по времени: $V = \pm\, dC/d\tau$ (рисунок 4.13).

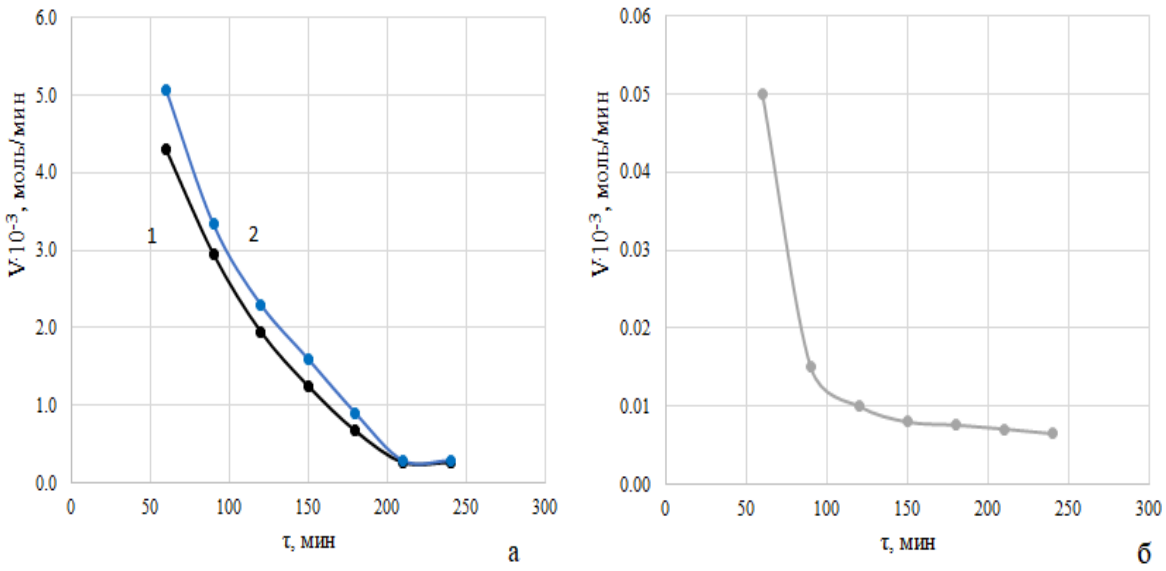


Рисунок 4.13 - Зависимость скорости водного выщелачивания: а - никеля (1) и кобальта (2), б - железа от времени

Как видно из полученных зависимостей, скорость растворения никеля и кобальта убывает в течение 2,5 часов выщелачивания, а затем стабилизируется, что объясняется снижением концентраций никеля и

кобальта в навеске. Скорость реакции для железа также убывает – растворимые соединения железа перешли в раствор в течение первых 100-120 минут процесса и дальнейшего развития реакций выщелачивания железа не происходит. Это хорошо отвечает условиям поставленной задачи – перевести в раствор никель и кобальт и оставить железо в нерастворимом осадке.

Порядок реакции для никеля, кобальта и железа определили графическим методом путем построения полулогарифмической зависимости $\ln C_i$ – τ. Полученные зависимости приведены на рисунке 4.14.

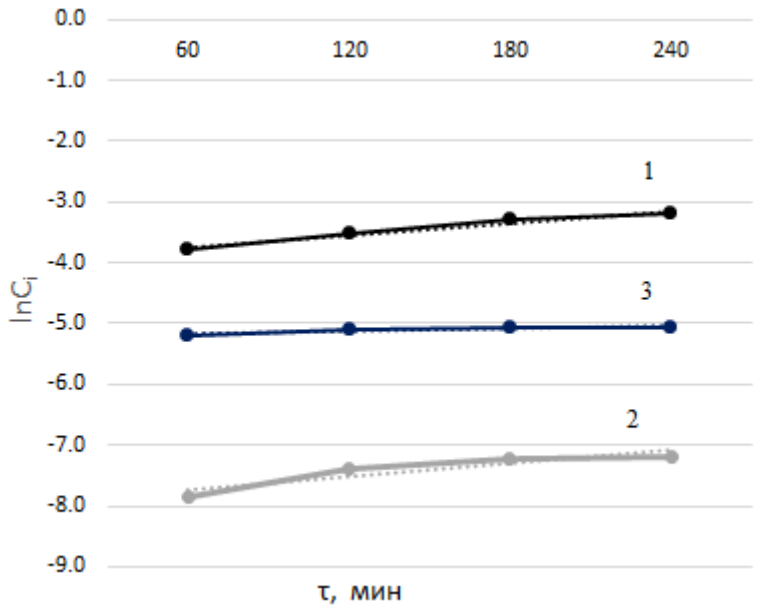


Рисунок 4.14 – Зависимости $\ln C_i$ от времени: 1 – Ni; 2 – Co; 3 - Fe

Уравнения, описывающие эти зависимости:

$$\ln C_{Ni} = 0{,}19\tau - 3{,}93 \qquad R^2 = 0{,}97 \tag{4.24}$$

$$\ln C_{Co} = 0{,}22\tau - 7{,}96 \qquad R^2 = 0{,}84 \tag{4.25}$$

$$\ln C_{Fe} = 0{,}05\tau - 5{,}22 \qquad R^2 = 0{,}75 \tag{4.26}$$

На основе полученных уравнений все реакции определяем, как реакции первого порядка. Скорость реакции первого порядка прямо пропорциональна концентрации исходного вещества: $V = -kC_o$.

Константу скорости для никеля, кобальта и железа при температурах ведения процесса выщелачивания 20 и 90 °С определили аналитическим методом по формуле (3.23):

$k_{Ni}=(2,3lgC_{нач}/C_{кон}) / (\tau_{кон} - \tau_{нач})$

Результаты расчета приведены в таблице 4.2

Таблица 4.2 - Константа скорости реакций

	Константа скорости, $с^{-1}$	
	293 К	363 К
Ni	$6,41 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
Co	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$
Fe	$4,14 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$

Полученные константы скорости при минимальной и максимальной температуре процесса выщелачивания для никеля и кобальта практически одинаковы – таким образом, температурный коэффициент реакции мал, что подтверждает выводы о независимости извлечение никеля и кобальта в раствор от температуры процесса и хорошо иллюстрируют зависимости на рисунке 4.8-4.9. Для железа константа скорости, которую рассчитали для максимальной температуры на порядок превосходит константу скорости для минимальной температуры. Соответственно, влияние температуры на процесс перехода железа в раствор велико. Этот результат получили и в результате экспериментов (рисунок 4.10).

Для определения энергии активации процесса получили кинетические кривые выщелачивания при различных температурах, К: 293; 308; 328; 352; 363. Энергию активации определили по методике, описанной в главе 3 – графическим методом с помощью логарифмической зависимости ln*V*-1/T (рисунок 4.15).

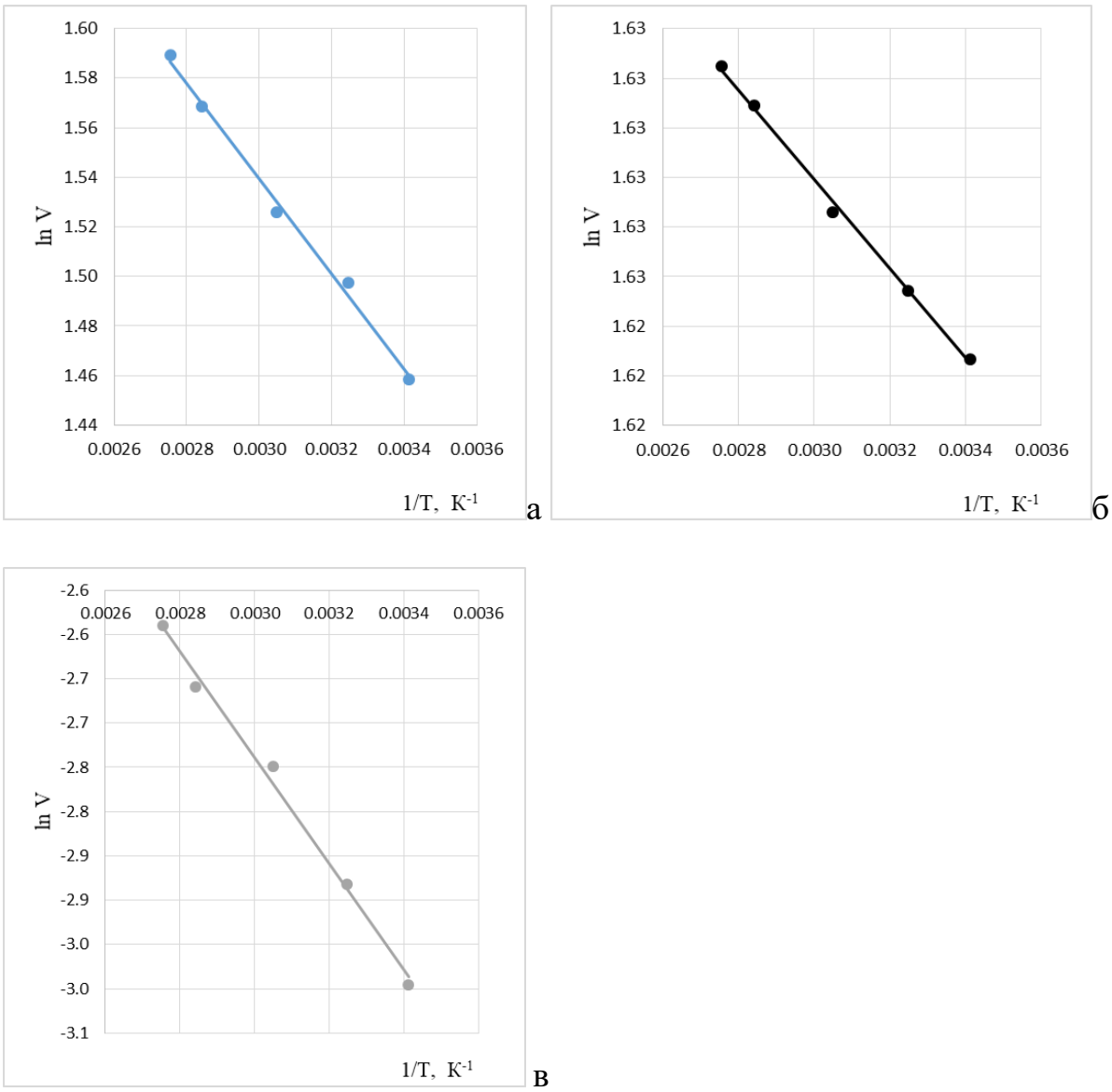


Рисунок 4.15 - Логарифмическая зависимость для определения энергии активации для Ni (а); Co (б); Fe (в)

Значения энергии активации определили по тангенсу угла наклона полученных графиков. Значения энергии активации, кДж/моль: для никеля 9,81; для кобальта 8,9; для железа 13,8. Такие значения энергии активации для никеля и кобальта характерны для диффузионных режимов. В данном случае лимитирующим фактором процесса выщелачивания будет подвод растворителя (H_2O) в зону реакции. С учетом небольшого размера частиц и низкого содержания хлоридов никеля и кобальта в огарке, толщина диффузионного слоя невелика. Кроме того, в процессе выщелачивания реакционная поверхность твердого вещества уменьшается. Это приводит к

снижению скорости реакции. Повышение температуры не оказывает значительного влияния на скорость диффузионных процессов. Поэтому интенсификация процесса выщелачивания никеля и кобальта в данном случае возможна только за счет перемешивания пульпы. Для железа полученное значение энергии активации несколько превышает рамки диффузионного режима - 8-10 кДж/моль. Подобное превышение дает возможность говорить о смешанном режиме процесса выщелачивания железа, и то, что температура в данном случае оказывает влияние на переход железа в раствор подтверждают зависимости, представленные на рисунке 4.10.

4. 6 Осаждение никеля из растворов

Полученные в результате выщелачивания растворы содержали порядка 2 г/дм^3 никеля, 0,04 г/дм^3 кобальта, 0,25 г/дм^3 железа и 11,6 г/дм^3 кислоты. Для выделения никеля из растворов рассмотрели следующие технологии:

- сорбция на модифицированном коксе;

- осаждение в виде гидроксидов известковым молоком.

4.6.1 Сорбционное выделение никеля

При рассмотрении процесса сорбции, как метода выделения никеля из полученных растворов, главным был вопрос о выборе сорбента. В связи с тем, что одним из основных требований к технологии переработки ОНР является низкая себестоимость процесса, затраты на сорбент должны быть минимальными. Синтетические сорбенты и активированные угли, используемые для извлечения металлов из бедных технологических растворов, в большинстве своем весьма дороги. Затраты на активированный

уголь, в том случае, если операция десорбции не предусмотрена, составляют до 30-40 % от себестоимости передела. [108-111]. В этой связи актуален поиск сорбентов, сочетающих доступность, достаточную емкость, требуемую степень извлечения и низкую цену. Вариантом такого сорбента может служить металлургический кокс, традиционно используемый никелевыми заводами в качестве топлива и восстановителя при шахтной плавке окисленных никелевых руд. Использование кокса в качестве сорбента даст возможность в последствии не проводить операцию десорбции, а кокс вместе с сорбированным никелем отправлять в пирометаллургическое производство.

Основная сложность при использовании кокса в качестве сорбента связана с недостаточной сорбционной емкостью кокса. Повысить сорбционную емкость можно, модифицируя кокс различными способами.

Вариантом такой обработки потенциальных сорбентов является их пропитка специально приготовленными растворами, содержащими вещества или их анионные формы (импрегнирующие агенты), которые с одной стороны – достаточно прочно закрепляются в порах носителя, с другой – способны образовывать с извлекаемыми металлами труднорастворимые соединения. Чем прочнее образующиеся соединения, тем выше степень извлечения металлов из растворов [112, 113].

Селективность обеспечивается химизмом взаимодействия импагента с извлекаемым металлом. Взаимодействия катионов или комплексных ионов металлов с импагентом отличается от такового в объеме водного раствора. В фазе импрегнированного сорбента концентрация реагирующих веществ гораздо выше, чем в объеме раствора. За счет этого возрастает емкость сорбента и скорость сорбции. Образующееся труднорастворимое соединение извлекаемого металла остается в фазе сорбента и отпадает необходимость его фильтрации. В качестве наиболее очевидного импагента для извлечения никеля выбрали бутиловый ксантогенат калия (БКК), так как с никелем он

образует трудно растворимое устойчивое соединение - ксантогенат никеля $(C_5H_9OCSS)_2Ni$ с произведением растворимости $1{,}35 \cdot 10^{-5}$ [114] (таблица 4.3).

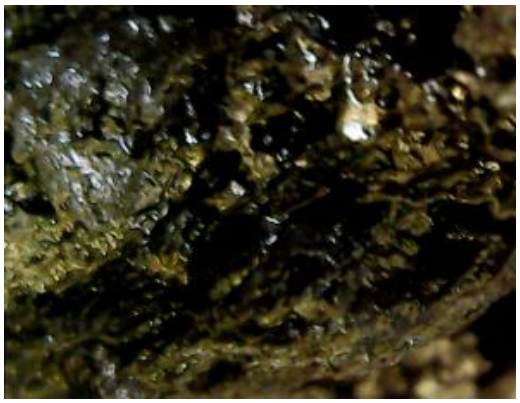
Таблица 4.3 – Растворимость ксантогенатов никеля при температуре 25 °С, моль[8]/г растворителя

Ксантогенат никеля	Растворитель					
	Вода	Спирт				Бензол
		Метиловый	Этиловый	Бутиловый	изоамиловый	
Метиловый	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$					$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
Этиловый	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,2
Бутиловый	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$		$6{,}1 \cdot 10^{-3}$	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$		
изо-амиловый	$0{,}57 \cdot 10^{-5}$	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	2,6

Покрывая поверхность частиц кокса, включая поры, монослоем, ксантогенат калия закрепляется на поверхности и в порах кокса. После предварительной обработки раствором ксантогената. кокс помещали в никельсодержащий раствор в статическом или динамическом режиме. В силу большой прочности связи ксантат-иона с никелем, последний вытесняет калий из поверхностного соединения по реакции:

$$Ni^{2+} + 2C_5H_9OCSSK \rightarrow (C_5H_9OCSS)_2Ni\downarrow + 2K^- \qquad (4.27)$$

В лабораторных условиях модификацию кокса проводили при различных условиях. Микрограммовые концентрации в растворе ионов ксантогената определяли спектрофотометрией на спектрофотометре SPECORD 250 (спектральный диапазон – 190-1100 нм) в кварцевых кюветах. Применяли метод атомно-абсорбционного анализа на атомно-абсорбционном спектрофотометре с пламенной атомизацией. Микрофотографии исходного и модифицированного кокса, выполненные с помощью цифрового микроскопа, приведены на рисунке 4.16.


а

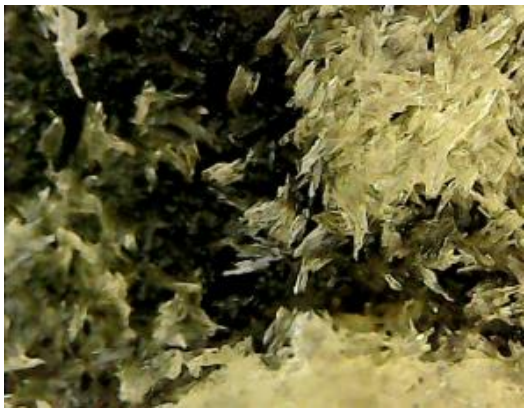

б

Рисунок 4.16 – Микрофотографии образцов кокса (увеличение 120-140 раз): а – исходный кокс; б – кокс, модифицированный ксантогенатом

Аналогичный метод использовали и для определения микрограммовых количеств никеля при элюировании никельсодержащего комплекса (и регенерации сорбента) для дополнительного определения содержания никеля на коксе, которое осуществляли кислым раствором концентрированной азотной кислоты. Минимально определяемая концентрация составляет в данном случае 1 мкг/дм^3. Результаты опытов по сорбции никеля на коксе, модифицированном ксантогенатом, представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты опытов по сорбции никеля модифицированным коксом

τ, мин	C_{Ni} в растворе, г/дм^3	Масса никеля в растворе, г	Доля сорбированного никеля, %
0	2,165	1,083	0
10	2,112	1,056	1,22
20	2,011	1,006	4,67
30	1,756	0,878	11,78

При проведении экспериментов выявили проблему слабого закрепления образовавшегося осадка на поверхности кокса, кроме того, кокс даже в сочетании с БКК оказался слабым собирателем. В качестве дополнения к БКК использовали неионогенный (аполярный) собиратель – техническое масло.

Ксантогенат не растворяется в масле, а образует эмульсию. Для получения масляной эмульсии ксантогената в масле 75 мл масла смешивали с навеской ксантогената 0,75; 1,125; 1,5 г. Концентрация полученных растворов составляла 10, 15 и 20 г/дм^3 ксантогената в масле соответственно. Применение технического масла создает условия для образования на поверхности кокса масляной пленки, которая дает сорбционный эффект и позволяет закрепить БКК. Для оценки подобной комбинации собирателей провели исследования с использованием технических масел разных марок. После модификации пробы сорбента промывали водой, сушили или не подвергали никакой дополнительной обработке перед помещением в никелевый раствор. Подготовленный сорбент заливали 50 мл раствора с концентрацией никеля 2,5 г/дм^3.

Продолжительность процесса сорбции составляла 20-30 минут. Результаты оценивали по следующим параметрам: оптимальная концентрация БКК для модификации, продолжительность выдержки кокса в эмульсии «масло-БКК», оптимальная фракция кокса, время сорбции и сушки сорбента. Результаты балансовых опытов представлены на рисунке 4.17.

Установили, что модификация кокса существенно интенсифицирует процесс сорбции, извлечение никеля при этом из растворов как минимум в 2 раза выше по сравнению с сорбцией на немодифицированном сорбенте. Лучшие результаты достигнуты на образце, модифицированном при помощи обоих реагентов, с концентрацией 10 г/дм^3 БКК в масле, без предварительной сушки; извлечение никеля из раствора составило 52,5 %.

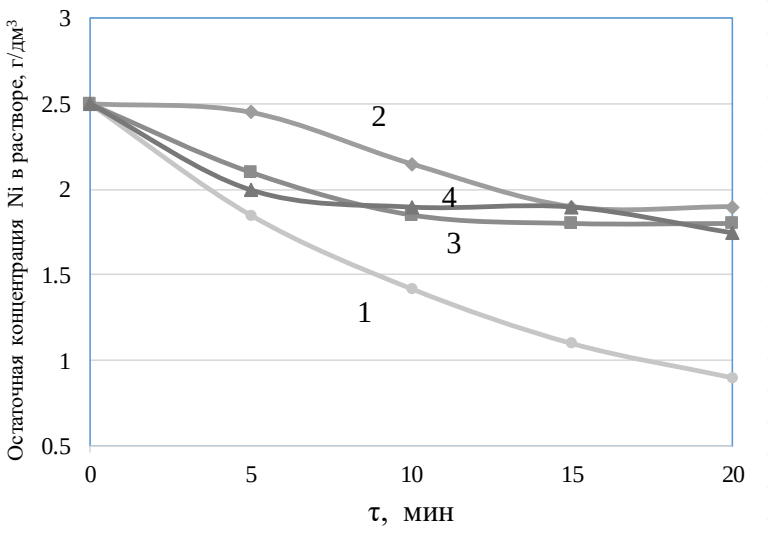


Рисунок 4.17 – Зависимость изменения содержания никеля в растворе при сорбции модифицированным коксом: 1 образец – выдержан в эмульсии «масло+БКК» в течение 5 ч; 2 образец – выдержан в эмульсии «масло+БКК» 5 ч, сушка– 2 ч; 3 образец – выдержан в масле 5 ч, непосредственно помещен в раствор никеля; 4 образец – выдержан в масле 5 ч, сушка 1 ч

Промывка модифицированного сорбента приводит к разрушению маслянистого слоя модификатора на пористой поверхности сорбента, что ведет к уменьшению содержания частиц БКК на коксе и занижению результатов на 5 % по сравнению с непромытым коксом. При сушке сорбента теряется 20-50 % эмульсии с его поверхности. Повышение сорбционной емкости модифицированного сорбента за счет уменьшения фракции сорбента (так как контакт с маслом приводит к блокировке внутренних пор сорбента и, как следствие этого, к уменьшению сорбционной емкости сорбента и значительному снижению кинетических параметров) не дали удовлетворительных результатов, при этом расход реагента увеличился в 2 раза.

Таким образом, в результате проведенных исследований установили, что модифицированный кокс проявляет большие сорбционные свойства по отношению к ионам никеля по сравнению с необработанным коксом. Установлена степень влияния различных факторов (продолжительность

контакта, исходная концентрация БКК в растворе) на сорбционную емкость модифицированного кокса. Выявлена принципиальная возможность модификации кокса бутиловым ксантогенатом калия. Использование масла в комбинации с БКК существенно ускоряет процесс сорбции и повышает извлечение никеля из раствора. Наибольшее осаждение никеля достигнуто при использовании кокса фракции -40 мм / +20 мм – самой крупной из исследуемых, что благоприятно для дальнейших работ в этой области, так как дальнейшая переработка предусматривает загрузку кокса в шахтную печь.

Тем не менее, при сорбции извлечение никеля из растворов не превышало 52,5 %, кроме того, такой вид выделения металлов требует предварительной модификации кокса с использованием масла и БКК. Поэтому в качестве способа выделения никеля из растворов был выбран способ осаждения в виде гидроксидов.

4.6.2 Осаждение никеля в виде гидроксидов

В отличие от растворов прямого выщелачивания, после выщелачивания с предварительной термохимической обработкой растворы не требуют нескольких стадий нейтрализации и осаждения, т.к. остаточная кислотность невелика, а концентрация железа в растворе примерно в 10 раз ниже концентрации никеля. Это создает предпосылки для получения одного осадка с высоким содержанием никеля и низким содержанием железа, что исключает дополнительные стадии фильтрации и потери никеля с промежуточными кеками.

Последовательность химических превращений процессов нейтрализации раствора и осаждения гидроксидов:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O \quad (4.28)$$

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 + 3H_2O = Fe_2O_3 \cdot 6H_2O \downarrow + 3CaCl_2 \quad (4.29)$$

$NiCl_2 + Ca(OH)_2 = Ni(OH)_2 \downarrow + CaCl_2$ (4.30)

$CoCl_2 + Ca(OH)_2 = Co(OH)_2\downarrow + CaCl_2$ (4.31)

Зафиксированы следующие последовательно протекающие стадии – нейтрализация кислоты без видимого изменения концентраций металлов растворе и осаждение гидроксидов Fe (III); при достижении pH =5 начинается осаждение гидроксидов Ni и Co. Это согласуется с расчетными данными, полученными по методике, описанной в п.3.4.1 (таблица 4.5)

Таблица 4.5 - Значения растворимости и pH начала осаждения гидроксидов

Формула	Расчетные значения растворимости S^0, моль/дм^3	Расчетные значения pH начала осаждения гидроксидов
$Ni(OH)_2$	$1{,}97 \cdot 10^{-5}$	7,012
$Co(OH)_2$	$7{,}69 \cdot 10^{-6}$	7,22

Полное осаждение гидроксидов Ni и Co заканчивается при pH=8,1.

Зависимости остаточного содержания ионов никеля, кобальта и железа в растворе от pH осаждении приведены на рисунке 4.18.

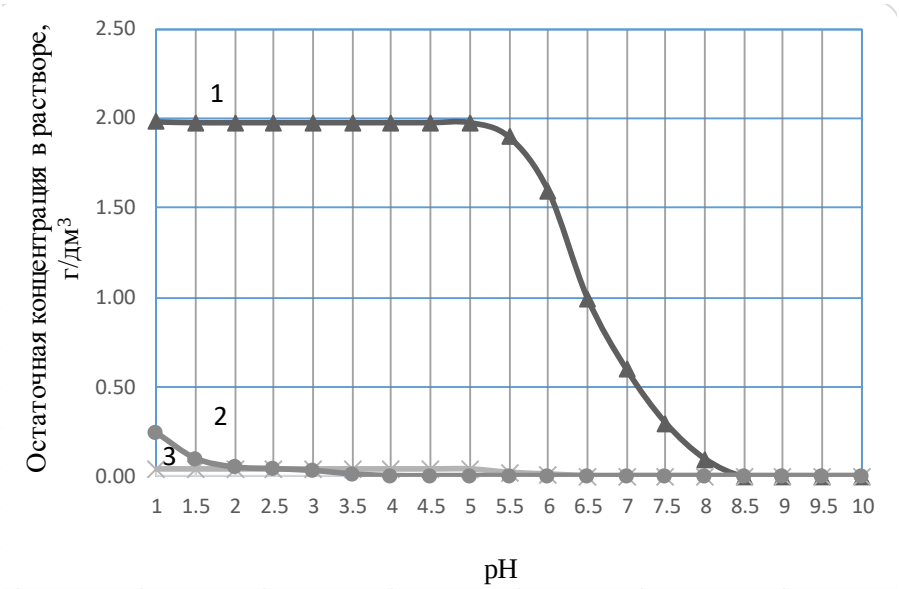


Рисунок 4.18 - Остаточное содержание ионов никеля, кобальта и железа в растворе в зависимости от pH при осаждении гидроксидов: 1 – Ni; 2 – Co; 3 - Fe

Предлагаемая схема переработки ОНР приведена на рисунке 4.19. В таблице 4.6 приведены материальные балансы стадий выщелачивания и осаждения гидроксидов.

Таблица 4.6 - Материальные балансы по схеме выщелачивания продукта термохимической обработки

	Объем / масса	Ni			Co			Fe		
		% (г/дм^3)*	г	ε,%	% (г/дм^3)*	г	ε,%	% (г/дм^3)*	г	ε,%
Выщелачивание										
Загружено:										
Огарок, г	114,5	1,26	1,440	100	0,03	0,031	100	13,38	15,32	100
Вода, дм^3	0,7									
Итого			1,440	100		0,031	100		15,32	100
Получено:										
Раствор 1, дм^3	0,68	1,98	1,35	93,7	0,040	0,027	88,1	0,25	0,17	1,1
Кек 1, г	93,2	0,10	0,09	6,3	0,004	0,004	11,9	16,26	15,15	98,9
Итого			1,44	100,0		0,031	100,0		15,32	100,0
Нейтрализация раствора и осаждение гидроксидов										
Раствор 1, дм^3	0,680	1,98	1,35	100	0,040	0,027	100	0,25	0,17	100
$Ca(OH)_2$, г	14,50		0,00			0,00			0,00	
Итого			1,35	100,0		0,03	100,0		0,17	100,0
Раствор 2, дм^3	0,54	0,00	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00
Кек 2, г	11,40	11,8	1,35	100,00	0,24	0,027	100,00	1,48	0,17	100,0
Итого			1,3	100,0		0,0	100,0		0,2	100,0

* концентрации в растворах указаны в г/дм^3, в твердых веществах в %

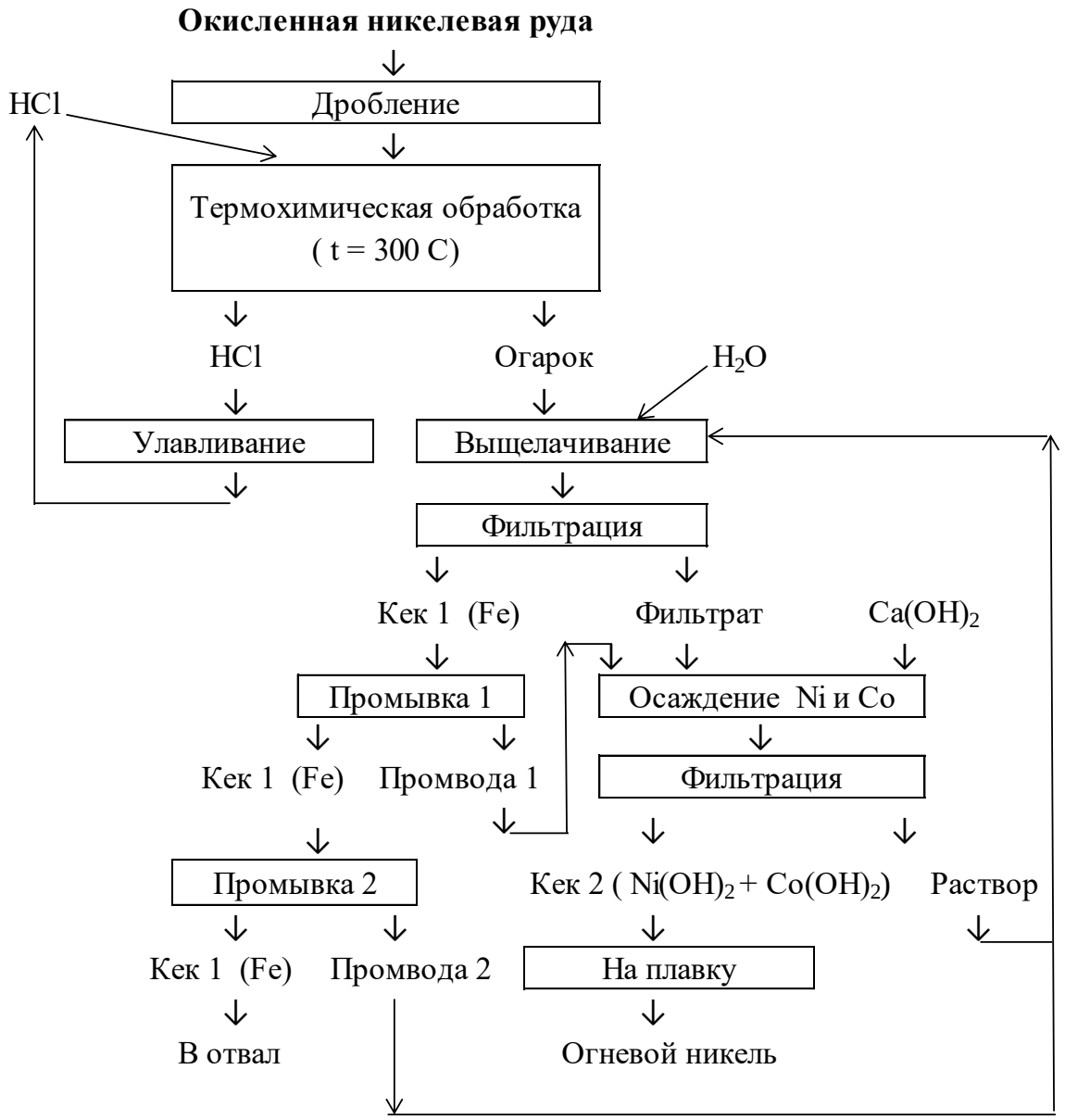


Рисунок 4.19- Принципиальная технологическая схема выщелачивания ОНР с предварительной термохимической обработкой

Выводы по главе 4

1. Термодинамический анализ реакций высокотемпературной (300 ^{0}C) обработки ОНР с соляной кислотой показал возможность перевода соединений никеля и кобальта в водорастворимые хлориды, а оксидов железа – в нерастворимый гематит.

2. Методом планирования эксперимента оптимизированы условия термохимической обработки ОНР: температура 300 ^{o}C, продолжительность 4 ч, расход соляной кислоты 1,5 г/г руды

3. Установлен первый порядок реакций выщелачивания для всех компонентов. Определены значения энергии активации, кДж/моль: для никеля 9,81; для кобальта 8,9; которые соответствуют диффузионному режиму. Для железа полученное значение 13,8 кДж/моль, предположительно говорит о переходном режиме процесса выщелачивания.

4. Термодинамические расчеты позволили предположить, что реакции выщелачивания компонентов продукта термохимической обработки являются экзотермическими; повышение температуры выщелачивания не оказывает положительного влияния на перевод никеля и кобальта в раствор. Извлечение никеля и кобальта при температуре 20 ^{0}C и 90 ^{0}C за 3 часа выщелачивания составило 93 % и 85 %, соответственно.

5. Рассчитаны константы скорости при минимальной (293 К) и максимальной (363 К) температуре процесса выщелачивания: для никеля $6{,}41\cdot10^{-3}$ и $6{,}4\cdot10^{-3}$ c^{-1} и кобальта - $3{,}21\cdot10^{-3}$ и $3{,}28\cdot10^{-3}$ c^{-1}, соответственно. Для железа константы скорости составили $4{,}14\cdot10^{-4}$ c^{-1} для 293 К и $3{,}09\cdot10^{-3}$ c^{-1} для 363 К.

6. Эксперименты по коллективному осаждению гидроксидов металлов показали принципиальную возможность получения осадка, в который полностью перешли гидроксиды никеля и кобальта. Подобная схема

позволяет избежать потерь металлов с промежуточными кеками. В полученных в результате осаждения кеках содержание никеля составило около 11,8 %, что дает возможность рассматривать их в качестве никелевого концентрата, который можно переработать пирометаллургическим способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ литературных источников показал, что в настоящее время отсутствует в промышленности технология переработки ОНР с использованием солянокислых сред. Актуально исследование процессов, протекающих при прямом солянокислом выщелачивании ОНР и комбинации процессов «термохимическая обработка-водное выщелачивание».

2. Объектом исследований выбрана высокомагнезиальная руда Серовского месторождения – одного из крупнейших рудников на Урале; принято представленное содержание никеля в руде 1,44 %. Основными составляющими в исходной пробе являются кремнезем, оксиды железа и оксид магния. В изученных фракциях содержание кремнезема уменьшается от крупного класса к тонкому. Содержания оксида железа и оксида магния сопоставимы для всех фракций.
3. Основная часть никеля (89,67 %) приходится на шламовые фракции (крупность -1,25 мм), соответственно, содержание никеля в них практически в два раза превышает содержание никеля в исходной руде. Содержание железа в обеих фракциях примерно одинаково – 13,68 % в шламах и 16,82 % в песковых фракциях.
4. Согласно термодинамическим расчетам, температура реакций процесса выщелачивания оказывает негативное влияние на извлечение в раствор железа: при повышении температуры с 293 до 363 К величина lg K для оксидов железа снижается с 11,8 до 1,6; для соединений никеля и кобальта уменьшение величины lg K менее заметно – с 16-18 до 10-11.
5. Определены кинетические параметры процесса солянокислого выщелачивания ОНР в интервале температур 20-90 ^{0}С. Установлено, что выщелачивание никеля и кобальта проходит в диффузионном режиме, а железа – в переходном, что согласуется с экспериментальными

результатами: предположительно, лимитирующей стадией процесса является акт внутридиффузионного торможения.

6. Для прямого солянокислого выщелачивания ОНР предложены следующие условия вскрытия исходного сырья: расход кислоты 1,5 г/г руды; температура 90 ^{0}С, продолжительность 3 часа, что позволяет извлечь в раствор до 83 % никеля;
7. Использование предварительной термохимической обработки руды в смеси с соляной кислотой увеличивает селективность выщелачивания никеля и кобальта; железо в этих условиях образует нерастворимый в воде гематит.
8. Исследована кинетика выщелачивания компонентов продукта термохимической обработки. Определены константы скорости реакций при температуре 293 К и 363 К: для никеля – $6{,}41.10^{-3}$ и $6{,}4\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$ соответственно; для кобальта - $3{,}21\cdot10^{-3}$ и $3{,}28\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$ и железа - $4{,}14\cdot10^{-4}$ и $3{,}09.10^{-3}$ $с^{-1}$. Установлен первый порядок реакций по HCl для всех компонентов. Процессы выщелачивания протекают в диффузионной области и, вероятнее всего, лимитируются диффузией реагентов, что определяет необходимость организации более интенсивного перемешивания пульпы. Методом математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры водного выщелачивания продукта термохимической обработки, при которых достигается извлечение в раствор никеля на 93 %, кобальта на 88 %. При этом в раствор переходит не более 1,1 % железа.
9. На основании полученных экспериментальных данных предложена технологическая схема переработки окисленной никелевой руды Серовского месторождения, включающая термохимическую обработку руды, водное выщелачивание и осаждение гидроксидов никеля и кобальта. Технология обеспечивает высокое сквозное извлечение никеля, железо выводится из процесса в виде кека на стадии выщелачивания.

10. Предварительные экономические расчеты показали, что при реализации комбинированной технологии переработки ОНР экономический эффект получения никелевого концентрата составит порядка 29 тыс руб/т никеля. Подготовлен регламент для испытания технологии в укрупненном масштабе.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Дальнейшую работу по тематике диссертации целесообразно продолжить в следующих направлениях:

1. Изучение методов вывода кальция из растворов выщелачивания;
2. Изучение поведения магния в условиях солянокислого выщелачивания и поиск путей получения магния в виде товарной продукции;
3. Поиск путей снижения расхода соляной кислоты;
4. Изучение возможности применения технологии «жидкостная экстракция – электроэкстракция» для выделения никеля и кобальта из растворов водного выщелачивания и получения катодного металла;
5. Поиск и опробование альтернативных хлорирующих агентов, в том числе в смеси с соляной кислотой.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОНР – окисленная никелевая руда

МПГ – металлы платиновой группы

ГПТ – геолого-промышленный тип

КИС - комплексность использования сырья

ГМК – горно-металлургическая компания

ТЭР - топливно-энергетические ресурсы

HPAL - High Pressure Acid Leach (выщелачивание под высоким давлением)

SX-EW - Solvent extraction and electrowinning (жидкостная экстракция - электролиз)

ПАВ – поверхностно-активные вещества

БКК – бутиловый ксантогенат калия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вершинин А.С. Никелевый пояс Урала. Рудные субформации гипергенных никелевых месторождений Урала и их особенности / А.С. Вершинин// Горный журнал.- 1996.-№8-9-.С.5-16
2. Соболь С.И. Автоклавные способы переработки окисленных никелевых руд / С.И. Соболь. - ЦНИИ ЭиИ ЦМ М. - 1980,- вып.13
3. Батурин Г.Н. Рудный потенциал океана / Г.Н. Батурин // Природа. - 2002.-№ 5.
4. Глумов И. Мировой океан — кладовая металлургического сырья /И. Глумов, М Задорнов, К. Кузнецов и др.// Металлы Евразии.- 1998.- № 3.- С. 40-45.
5. Яковлев П.Д. Промышленные типы рудных месторождений. Учебное пособие для ВУЗов / П.Д. Яковлев. - М.- Недра. - 1986. - 358 с
6. U. S. Geological Survey, Nickel Statistics and Information, “http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/index.html”, retrieved May 29, 2006
7. Roorda, H.J., Queneau, P.E., “Recovery of Nickel and Cobalt from Ilmenites by Aqueous Chlorination in Sea Water”, Trans. Inst. Min. Metal. (Sec.C: Mineral Process. Extr. Metall), Vol. 82, pp. 79-87, 1973
8. Егорова И.В. Геолого-разведочные работы в России в 2005-2006 гг./ И.В. Егорова, В.Н. Войтенко // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление.- 2007.-№ 1.- С. 10-20
9. Wood Mackenzie Ltd. Global Nickel Long-term Outlook Q1 2016, March 2016.
10. Минеральное сырье: от недр до рынка: в 3-х т.- Т.2 Цветные металлы. Алюминий, медь, никель, олово, свинец, цинк / Коллектив авторов; отв.ред.А.П.Ставский. - М.- Научный мир. - 2011. – 496 с.
11. Nickel Report 2005”, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2006
12. Игревская Л.В. Освоение латеритных кобальто-никелевых месторождений нового поколения в Австралии и мировой рынок никеля /Л.В. Игревская.-ИАЦ «Минерал».-Минеральные ресурсы мира. - 2002.
13. Кривцов А.И. Минеральное сырье. Никель и кобальт: Справочник / А.И. Кривцов, П.Е. Остапенко.-М.- ЗАО "Геинформмарк"- 1997. - 56 с
14. Резник И.Д. Никель: в 3 т. / И.Д.Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон.- М.- Наука и технологии.- 2003. -Т. 3. - 608 с.
15. Вейзагер М.Л. Современные методы переработки окисленных никелевых руд за рубежом/ М.Л. Вейзагер, С.П. Кормилицын // Цветные металлы.- 1992.- №6. - С.11-16
16. World Nickel Statistics // International Nickel Study Group. Hague, 2007. V.16, N 5. 96 p

17. Пришлецов Д.В. Развитие производства никеля из окисленных никелевых руд в СССР./ Д.В. Пришлецов.-Труды института «Гипроникель». вып. 35 «Вопросы технологии». Л. - 1967 – 312 с.
18. Тарасов А.В. Комбинированные технологии цветной металлургии / А.В. Тарасов, В.А. Бочаров. - М. - ФГУП «Институт «Гинцветмет». - 2001.- 304 с.
19. Коновалова Л.И. Серовсеое месторождение гипергенного никеля / Л.И. Коновалова, К.Г. Бородина, Н.Д. Вохмянина.-Рудоносные коры выветривания. М.- Наука.- 1974.- С.272-284
20. Никеленосные коры выветривания Урала // Монография. Под ред Н.В.Павлова.-М. - Наука. - 1970-288 с.
21. Цейдлер А.А. Металлургия никеля / А.А. Цейдлер.-М.-ГНТИ литературы по черной о цветной металлургии. – 1947- 134 с.
22. Смирнов В.И Металлургия никеля и кобальта / В.И. Смирнов, А.А. Цейдлер, И.Ф. Худяков и др.-М.- Металлургия.- 1966-.406 с
23. Резник И.Д. Кобальт: в 2 т. / И.Д.Резник, С.И. Соболь, В.М. Худяков.- М.- Машиностроение.- 1995. -Т. 2.- 470 с
24. International Nickel Study Group. INSG October 2015 Meetings, Press Release, Lisbon, 7 October 2015
25. -U. S. Geological Survey, MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2016. 2016, 202 pp.
26. Смирнов В.И. Металлургия меди, никеля и кобальта. / В.И. Смирнов и др.-М.- Металлургия.- 1966.- Т. 2.- 406 с.
27. Пименов Л.И. Переработка окисленных никелевых руд / Л.И. Пименов, В.И. Михайлов.- М.- Металлургия.- 1972. -336 с.
28. Мищенко В.Н. Подготовка окисленных никелевых руд к плавке / В.Н. Мищенко, В.А. Книсс, В.А. Кобелев и др.- Екатеринбург - УрО РАН.- 2005. -324 с.
29. Вершинин А.С. Месторождения никеля на Урале /А.С. Вершинин// Горный журнал.- 1996. -№8-9.- С.23-57
30. Никеленосные коры выветривания Урала. Монография. / Под ред Н.В.Павлова.-М.- Наука. – 1970. -288с.
31. Ashok, D. Dalvi, et. al., “The Past and the Future of Nickel Laterites”, PDAC 2004 International Convention, Trade Show & Investors Exchange, March 2004
32. Вершинин А.С. Геология, поиски и разведка гипергенных месторождений никеля/ А.С. Вершинин.- М. –Недра.- 1993.-304 с.
33. Кононова Л.И. Серовское месторождение гипергенного никеля / Л.И. Кононова, К.Г. Бородина, Б.П. Мамаев. В кн. «Рудоносные коры выветривания»- М.- Наука.- 1974.
34. Кононова Л.И. Никеленосные коры выветривания Северного Урала / Л.И. Кононова // Тезисы доклада на межведомственном совещании по корам выветривания Урала. -Свердловск.- 1966 – С.34-36.

35. Производство металлов за полярным кругом» Технологическое пособие для инженерно-технических работников, специалистов, рабочих Заполярного филиала ОАО ГМК «Норильский Никель». 2007
36. M.Elias (CSA Global). Nickel Laterites in SE Asia. Presentation at ‘Bali 2013’ (East Asia: Geology, Exploration Technologies and Mines), May 27, 2013, 48 pp
37. F. Crundwell, M. Moats et al. Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and PlatinumGroup Metals. Elsevier, 2011, 609 pp
38. Bailey, J. E., et. al., “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2002
39. Floyd JM. Возрастающая роль новой технологии плавки в ванне в производстве цветных металлов. Представлено на: Международный симпозиум по плавке в ванне. Встреча TMS по технологиям экстракции и металлургии, Канада, октябрь 1992 года
40. Floyd JM, Lightfood, BW Robilliard KR, Swayn GP, Плавка никелевого латерита и прочих никелевых оксидных материалов, содержащих железо Номер Австралийского Патента 633153, действует до 10/10/2010
41. J.M. Floyd, B.W. Lightfoot и W.E. Short Ausmelt Limited (ASN 005 884 355) Использование процесса Ausmelt при переработке никелевых латеритовых руд. Alta Metallurgical Services Мельбурн, Австралия
42. Кульвицкий Л.С. Комплексное использование сырья в никель-кобальтовой промышленности / Л.С. Кульвицкий, П.С. Матвеев, В.Н. Цейнер // М.-Бюллетень ЦМ ЦИИН №13-14.- 1958.- с.54-56
43. Вейзагер М.Л. Современные методы переработки окисленных никелевых руд за рубежом/ М.Л. Вейзагер, С.П. Кормилицын// Цветные металлы. -1992. -№6. -С. 11-17.
44. C. S. Simons, The Production of Nickel: Extractive Metallurgy – Past, Present and Future, Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt: Proceedings of a Symposium, The Metallurgical Society, C.P. Tyroler and C. A. Landolt Ed., 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, 1988 pp 91-134
45. A. Taylor, Review of Nickel-Cobalt Laterite Processes, Nickel-Cobalt-6, Technical Sessions Proceedings, Alta Metallurgical Services, Perth, W. Australia 2000
46. R. A. Bergman, Nickel Production from Low-Iron Laterite Ores: Process Descriptions, CIM Bull, Vol. 96, No. 1072, June-July, 2003 pp127-138
47. C. M. Diaz, C. A. Landolt, A. Vahed, A.E.M. Warner and J. C. Taylor, Extractive Metallurgy of Nickel and Cobalt: Proceedings of a Symposium, C.P. Tyroler and C. A. Landolt Ed., The Metallurgical Society, 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona, 1988 TMS 1988
48. E. Ozberk, A. S. Gendron, G. H. Kaiura, Review of Nickel Smelters, Proceedings- Nickel Metallurgy, Vol. I: Extraction and Refining of Nickel,

Ed. E. Ozberk and S. W. Marcuson, Met Soc. CIM and NiDI, Montreal (1986), pp 304-313
49. Резник И.Д. Никель: в 3 т. / И.Д.Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон.- М.- Наука и технологии.- 2000. -Т. 1. - 384 с.
50. Bailey, J. E., et. al., “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2002
51. Борбат В.Ф. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта/ В.Ф. Борбат, И.Ю. Лещ.-М.: Металлургия.- 1976.- 360 с.
52. Вендт Н. Гидрометаллургическая переработка окисленных никелевых руд в Кьяно (Чили) / Н. Вендт//РЖМ.- №5.- 1956
53. Цветная металлургия капиталистических стран (сборник) // М.- Металлургиздат.- 1955.- 345 с.
54. Пахомова Г.Н. Гидрометаллургические способы извлечения никеля и кобальта из окисленных железистых руд / Г.Н. Пахомова.- Сборник материалов по металлургии кобальта. ЦНИИМ. М..-1962. -С.128-134
55. Фишкова П.Э. Проверка новой схемы переработки окисленных никелевых руд / П.Э. Фишкова.-Труды института Гинцветмет.- М.- 1945.- 123 с.
56. Фишкова П.Э. Разработка схемы переработки окисленных никелевых руд аммиачным способом с проверкой в укрупненном лпбораторном масштабе/ П.Э. Фишкова.-Труды института Гинцветмет.- М.-1945.- 123 с.
57. Пахомова Г.Н. Разработка технологии переработки руд Буруктальского месторождения / Г.Н. Пахомова, С.И. Соболь.-Труды института Гинцветмет. - М.-1959. -152 с.
58. Соболь С.И. Извлечение кобальта в аммиачном процессе переработки окисленных никелевых руд / С.И. Соболь.-ЦНИИМ.- Москва.- 1963.- 60 с.
59. Красовский Г.И. Получение кобальта из окисленных руд методом аммиачного выщелачивания/ Г.И. Красовский.- Сборник материалов по металлургии кобальта. ЦНИИ.- М.-1962.- с.145-150
60. J. Reid and S. Barnett, Nickel Laterite Hydrometallurgical Processing Update, Nickel-Cobalt-8, Technical Sessions Proceedings, Alta Metallurgical Services, Perth, W. Australia 2002 p. 27
61. R. M. Berezowsky, Laterite: New Life of Limonite, Miner. Ind. Int. No. 1034, Jan 1997, pp. 46-55
62. R. M. Berezowsky, Laterite: New Life of Limonite, Miner. Ind. Int. No. 1034, Jan 1997, pp. 46-55
63. G. Motteram, M. Ryan, R. M. Berezowsky, R. Raudsepp, Murrin Murrin Nickel-Cobalt Project: Project Development Overview, in Nickel-Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy forum held in Perth, Australia, May 13-14, 1996, Alta Metallurgical Services, 1996
64. D. Urbain, J. P. Duterque, Ph. Palanque, P. Rey, Economic Comparison Between the Sulphuric Acid Leach Process and Other Processes for

Oxidized Nickel Ores, Proceedings- Nickel Metallurgy, Vol. I: Extraction and Refining of Nickel, Ed. E. Ozberk and S. W. Marcuson, Met Soc. CIM and NiDI, Montreal (1986), pp 578-596

65. P. T. O'Kane, Energy Consumption and Economic Trends in the Production of Nickel from Laterites, International Laterite Symposium, D. J. Evans, R. S. Shoemaker, H. Veltman Ed., New Orleans, Louisiana, The Society of Mining Engineers of AIME, New York, 1979 pp 503-521
66. Набойченко С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко и др.-Екатеринбург- ГОУ УГТУ-УПИ.- 2002.- 940 с
67. Калабин А.И. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием и другими геотехнологическими методами / А.И. Калабин.- М.- Атомиздат.- 1981.- 375 с.
68. Подземное выщелачивание полиэлементных руд / под ред. Н.П. Лаверова.-М.- Издательство Академии горных наук.- 1998.-. 437 с
69. Гецкин Л.С. Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов / Л.С. Гецкин и др.-сб. науч. тр. ВНИИЦветмет. -М.- Металлургия.- 1968. -№12.- С. 73
70. Цидаев Б.С. Комбинирование методов скважинной гидродобычи и кучного выщелачивания / Б.С. Цидаев, В.И. Голик, Г.Т. Гуриев // Цветная металлургия. -2001.- № 7.- с. 4-6
71. Свиблов В.В. Опытные работы по подземному выщелачиванию никеля из силикатных руд / В.В. Свиблов и др. // Недропользование-XXI век.- 2009.- №2.- С. 68 – 73
72. Heap leaching of nickel containing ore: Пат. 6312500 США, МПК 7. Duyveysten W. P. C. № 09/539063. Заявл. 30.03.2000; Опубл. 06.11.2001; НПК 75/712. Англ.
73. Труды института «Гипроникель» / Гидрометаллургические процессы в технологии никеля и кобальта. -М.- 1978.- Вып. 9.- С. 19 – 26
74. European Nickel PLC, Ȝaldağ Project, "http://www.enickel.co.uk/Caldag-Project", retrieved May 24, 2005
75. Патент US №6312500, опубл. 06.11.2001
76. Патент RU №2006115189, опубл. 20.11.2007
77. Bailey, J. E., et. al., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany, 2002
78. D. Neudorf, "Atmospheric Leaching of Laterites", presented at ALTA Nickel/Cobalt 12, Perth, WA, May 15-17, 2007
79. Verbaan, F. Sist, S. Mackie, I. Todd and D. Neudorf, "Development and Piloting of Skye's Atmospheric Limonite and Saprolite Leach Process (SAL) at SGS Minerals", presented at ALTA Nickel/Cobalt 12, Perth, WA, May 15-17, 2007
80. W.D. Vardill and M.J. Collins, "Introduction to the Ambatovy Nickel Project in Madagascar", presented at ALTA Nickel-Cobalt, Perth, WA, May 16-18, 2005

81. W.G. Bacon, D.F. Colton, E. Krause, I.O. Mihaylov, A. Singhal, A. Vahed and J.P. Duterque, “The Development of the Goro Nickel Process”, presented at ALTA Nickel-Cobalt 2005, Perth, WA, May 16-18, 2005
82. E. Lynch, M. G. Baillie, M. Steemson and D.A. Buhrer, “Recent Advances in the Weda Bay Nickel/Cobalt Laterite Project”, presented at ALTA Nickel-Cobalt, Perth, WA, and May 16-18, 2005.
83. P. Matheson, “Gladstone Pacific Nickel Ltd A New Lateritic Nickel/Cobalt Project for Central Queesland”, presented at ALTA Nickel-Cobalt, Perth, WA, May 16-18, 2005
84. G. Becker and L. Park, “The Gladstone Nickel Project – Location, Location, Location”, presented at ALTA Nickel/Cobalt 11, Perth, WA, May 15-17, 2006
85. G.S. Becker and P.G. Mason, “Gladstone Nickel Project – Benefiting from Regional Resources, Australian Infrastructure, Proven Technology and Chinese Project Implementation”, presented at ALTA Nickel-Cobalt, Perth, WA, June 16-18, 2008
86. M.E. Chalkley and I.L. Toirac, “The Acid Pressure Leach Process for Nickel and Cobalt Laterite. Part 1: Review of Operations at Moa”, Nickel Cobalt 97, Volume 1, Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt, I. Mihaylov and W.C. Cooper, Editors, Proceedings of the 27th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, CIM Montreal, August 1997, p. 341
87. A. Taylor, “Nickel Processing Technology 10 Years on from Cawse, Bulong and Murrin Murrin”, presented at ALTA Nickel/Cobalt 12, Perth, WA, May 15-17, 2007
88. Патент 2393251 Российская Федерация, МПК C22B23/00, C22B3/06. Способ переработки никель-кобальтового сырья/ Нестеров Ю.В., Канцель А.В. и др. Заявитель и патентообладатель ООО ИНТЕГРА РУ- №2009103061/12/ заявл.30.01.2009, опубл.27.06.2010 – 12 с.
89. Patent US 2010/0064854 A1/ Nickel- Laterite process/ Willian F., Drinkard appl No: 12/451229; filed 01.05.2008. publ. 18.03/2010.
90. Patent US 3720749 Treadmet of nickel leach liquor/ Malvin L., Taylor V., Nelson J., appl No: 67249; filed 26.08.1970. publ. 13.03.1973
91. Уразов Г.Г., Черноморский М.Л. Металлургия никеля / Г.Г.Уразов, М.Л. Черноморский.- М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство, 1931 – 228 с.
92. L. Franklyn and S. Manchanda, “Cawse: 10 Years On”, presented at ALTA Nickel-Cobalt, Perth, WA, June 16-18, 2008
93. Bryn Harris, John Magee and Ricardo Valls, Beyond PAL: The Chesbar Option, AAL, Presented at ALTA Nickel-Cobalt-9, Perth, WA, May 18-20, 2003
94. G.B Harris, T.J. Magee, V.I. Lakshmanan and R. Sridhar, The Jaguar Nickel Inc. Sechol Laterite Project Atmospheric Chloride Leach Process, in Proceedings of International Laterite Nickel Symposium 2004 (W.P.

Imrie and D.M. Lane, Editors), TMS Annual Meeting, Charlotte, North Carolina, March 14-18, 2004, p. 219

95. Bryn Harris, Carl White, Mal Jansen and Duncan Pursell, A New Approach to High Chloride Leaching of Nickel Laterites, Presented at ALTA Ni/Co 2006, Perth, WA, May 2006
96. Willem P.C. Duyvesteyn, Manuel R. Lastra and Houyuan Liu, “Method for Recovering Nickel From High Magnesium-Containing Ni-Fe-Mg Lateritic Ore”, US Patent 5,571,308, November 5, 1996
97. Harris, G.B., et. al., “The Jaguar Nickel Inc. Sechol Laterite Project Atmospheric Chloride Leach Process”, International Laterite Nickel Symposium, Charlotte, N.C., pp. 219-241, March 2004
98. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов Учебное пособие для вузов / Г.М. Вольдман, А.Н.Зеликман.- М. -Интермет Инжиниринг.- 2003. - 464 с.
99. Эмануэль Н.М. Курс химической кинетики. Учебник для хим.фак. - 3-е изд., перераб. и доп./ Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре.-М.--Высшая школа.- 1974. - 400 с.
100. Горбунов А.И. Теоретические основы общей химии: учебник для студентов технических университетов и вузов / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов и др.-М.-Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.- 2001.– 720 с.
101. Алферова Л. А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов / Л. А. Алферова, А. П. Нечаев.- М.- Стройиздат.- 1984. – 412 с.
102. Красногорская Н.Н. Очистка сточных вод гальванического производства / Н. Н. Красногорская, Л. Г. Елкина, М. Г. Богуславский // Экология и промышленность России. – 2000. – № 8. – С. 33–34
103. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье.- М.- Химия.- 1984. – 464 с
104. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ / А. П. Крешков.- М.- Химия, 1965. – Т. 1. – 472 с.
105. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений / Э. Бучило.- М.-Металлургия.- 1974 - 200 с.
106. Проскуряков В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт.- Л.- Химия.-1977. – 464 с
107. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов.- М.- Производственно-издательское предприятие «Глобус».- 1998. – 302 с.
108. Пат. 2433195. Российская федерация МКИ С22В 23/00. Способ извлечения никеля из никельсодержащих продуктивных растворов сернокислотного подземного или кучного выщелачивания / Басков Д.Б.,

Орлов С.Л., Громов Е.В. № 2010107715/02. - Заявл. 2009.07.02; Опубл. 2011.11.10

109. Гецкин Л.С. Экстракция и сорбция в металлургии цветных металлов: сб. науч. тр. ВНИИЦветмет / Л.С. Гецкин и др. // М.- Металлургия.-1968. -№12. - С. 73

110. Кузнецов Б.Н. Синтез и применение углеродных сорбентов / Б.Н. Кузнецов, М.Л. Щипко, В.Е. Тарабанько // Соросовский образовательный журнал. 1999. – №12. – С. 29–34.

111. Абрамов А.А. Технология обогащения окисленных и смешанных руд цветных металлов / А.А. Абрамов.- М.: Недра.- 1986.- 302 с.

112. Матвеева Т.Н. Перспективность применения, модифицированного ксантогената / Т.Н. Матвеева, Т.А. Иванова, Н.К. Громова и др.- Плаксинские чтения 2006.- Красноярск.- 2006.- с. 79-70.

113. В.М.Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля / В.М.Пешкова, В.М.Савостина.- М.- Издательство Наука.- 1966.- 204 с.

114. Каковский А.И. Кинетика процессов растворения / И. А. Каковский, Ю. М. Поташников.- М. – Металлургия.- 1975. - 224 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

$Fe_2O_3+6HCl=2FeCl_3+3H_2O$					
T К	ΔH кДж/моль	ΔS Дж/Кмоль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-273.330	-705.720	-66.448	6.934E+011	11.841
303	-271.911	-700.962	-59.415	1.731E+010	10.238
313	-270.473	-696.295	-52.428	5.572E+008	8.746
323	-269.017	-691.717	-45.488	2.257E+007	7.353
333	-267.549	-687.245	-38.594	1.126E+006	6.052
343	-266.077	-682.889	-31.743	6.798E+004	4.832
353	-264.603	-678.656	-24.936	4.881E+003	3.689
363	-263.130	-674.544	-18.170	4.109E+002	2.614
373	-261.660	-670.550	-11.444	4.001E+001	1.602
$NiO+2HCl=NiCl_2+H_2O$					
T К	ΔH кДж/моль	ΔS Дж/Кмоль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-167.083	-245.091	-95.235	9.348E+016	16.971
303	-166.600	-243.470	-92.792	9.772E+015	15.990
313	-166.125	-241.929	-90.365	1.187E+015	15.075
323	-165.654	-240.449	-87.953	1.653E+014	14.218
333	-165.187	-239.026	-85.556	2.603E+013	13.415
343	-164.725	-237.658	-83.173	4.589E+012	12.662
353	-164.266	-236.340	-80.803	8.965E+011	11.953
363	-163.812	-235.071	-78.446	1.925E+011	11.284
373	-163.361	-233.847	-76.101	4.505E+010	10.654
$Ni(OH)_2+2HCl=NiCl_2+2H_2O$					
T К	ΔH кДж/моль	ΔS Дж/Кмоль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-163.083	-225.641	-96.936	1.879E+017	17.274
303	-162.260	-222.879	-94.694	2.078E+016	16.318
313	-161.443	-220.229	-92.478	2.673E+015	15.427
323	-160.629	-217.669	-90.289	3.942E+014	14.596
333	-159.816	-215.194	-88.125	6.580E+013	13.818
343	-159.006	-212.797	-85.985	1.230E+013	13.090
353	-158.197	-210.474	-83.868	2.547E+012	12.406
363	-157.389	-208.217	-81.775	5.798E+011	11.763
373	-156.581	-206.022	-79.704	1.439E+011	11.158
$Co(OH)_2+2HCl=CoCl_2+2H_2O$					
T К	ΔH кДж/моль	ΔS Дж/Кмоль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-157.839	-210.049	-96.263	1.425E+017	17.154
303	-157.033	-207.349	-94.176	1.692E+016	16.228
313	-156.228	-204.736	-92.115	2.325E+015	15.366

323	-155.425	-202.212	-90.081	3.648E+014	14.562
333	-154.624	-199.770	-88.071	6.454E+013	13.810
343	-153.824	-197.405	-86.085	1.274E+013	13.105
353	-153.026	-195.111	-84.122	2.778E+012	12.444
363	-152.227	-192.881	-82.183	6.637E+011	11.822
373	-151.428	-190.711	-80.265	1.724E+011	11.237
$CoO+2HCl=CoCl_2+H_2O$					
T К	ΔH кДж/моль	ΔS Дж/Кмоль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-175.962	-248.285	-103.178	2.433E+018	18.386
303	-175.559	-246.932	-100.701	2.254E+017	17.353
313	-175.146	-245.593	-98.239	2.443E+016	16.388
323	-174.727	-244.274	-95.790	3.054E+015	15.485
333	-174.301	-242.977	-93.353	4.346E+014	14.638
343	-173.870	-241.701	-90.930	6.960E+013	13.843
353	-173.433	-240.447	-88.519	1.242E+013	13.094
363	-172.991	-239.213	-86.121	2.446E+012	12.388
373	-172.544	-237.998	-83.735	5.278E+011	11.722

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ, ИДУЩИХ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

$2(FeCl_3 \cdot 6H_2O) = Fe_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$					
T, K	ΔH. кДж/моль	ΔS, Дж/К*моль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-11.180	66.996	-30.820	3.105E+005	5.492
343	62.996	300.706	-40.192	1.314E+006	6.119
393	138.671	506.447	-60.439	1.073E+008	8.031
443	221.437	704.377	-90.707	4.928E+010	10.693
493	317.741	909.960	-131.006	7.539E+013	13.877
543	435.223	1136.473	-182.052	3.231E+017	17.509
593	583.491	1397.129	-245.216	3.947E+021	21.596
643	771.788	1701.507	-322.536	1.576E+026	26.198
693	999.665	2042.321	-415.970	2.236E+031	31.349
743	1274.244	2424.411	-527.457	1.194E+037	37.077
773	1464.477	2675.272	-603.910	6.369E+040	40.804
$NiCl_2 \cdot H_2O = NiCl_2 + H_2O$					
T, K	ΔH. кДж/моль	ΔS, Дж/К*моль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	80.069	164.493	31.848	2.112E-006	-5.675
343	106.335	247.213	21.504	5.325E-004	-3.274
393	132.883	319.425	7.302	1.071E-001	-0.970
443	159.996	384.322	-10.317	1.645E+001	1.216
493	188.172	444.539	-31.053	1.947E+003	3.289
543	218.244	502.582	-54.733	1.837E+005	5.264
593	252.089	562.117	-81.331	1.455E+007	7.163
643	291.174	625.374	-111.035	1.044E+009	9.019
693	330.404	684.115	-143.791	6.866E+010	10.837
743	369.658	738.798	-179.379	4.067E+012	12.609
773	393.223	769.884	-202.012	4.459E+013	13.649
$CoCl_2 \cdot H_2O = CoCl_2 + H_2O$					

T, K	ΔH. кДж/моль	ΔS, Дж/К*моль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	84.873	176.949	33.001	1.316E-006	-5.881
343	111.455	260.663	22.008	4.463E-004	-3.350
393	138.294	333.668	7.113	1.135E-001	-0.945
443	165.684	399.231	-11.235	2.110E+001	1.324
493	194.134	460.034	-32.731	2.932E+003	3.467
543	224.480	518.605	-57.200	3.172E+005	5.501
593	258.600	578.625	-84.611	2.830E+007	7.452
643	297.960	642.327	-115.152	2.255E+009	9.353
693	337.464	701.478	-148.765	1.628E+011	11.212
743	376.988	756.536	-185.232	1.049E+013	13.021
773	400.712	787.832	-208.400	1.205E+014	14.081

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗНАЧЕНИЯ РЕАКЦИЙ, ИДУЩИХ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ПРОДУКТА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

$NiCl_2 + 6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$					
T, K	ΔH. кДж/моль	ΔS, Дж/К*моль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-81.795	-108.588	-49.963	8.003E+008	8.903
303	-84.270	-116.890	-48.835	2.602E+008	8.415
313	-86.806	-125.120	-47.625	8.804E+007	7.945
323	-89.408	-133.297	-46.333	3.090E+007	7.490
333	-92.073	-141.420	-44.959	1.121E+007	7.050
343	-94.803	-149.493	-43.505	4.196E+006	6.623
353	-97.596	-157.516	-41.969	1.615E+006	6.208
363	-100.452	-165.491	-40.354	6.382E+005	5.805
373	-103.371	-173.419	-38.660	2.583E+005	5.412
$CoCl_2 + 6H_2O = [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$					
T, K	ΔH. кДж/моль	ΔS, Дж/К*моль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-84.873	-176.949	-33.001	7.597E+005	5.881
303	-90.170	-194.717	-31.142	2.325E+005	5.366
313	-95.479	-211.946	-29.108	7.174E+004	4.856
323	-100.796	-228.661	-26.905	2.235E+004	4.349
333	-106.122	-244.890	-24.536	7.037E+003	3.847
343	-111.455	-260.663	-22.008	2.241E+003	3.350
353	-116.797	-276.009	-19.325	7.220E+002	2.859
363	-122.150	-290.955	-16.489	2.355E+002	2.372
373	-127.515	-305.530	-13.507	7.778E+001	1.891
$FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2Cl + 2HCl$					
T, K	ΔH. кДж/моль	ΔS, Дж/К*моль	ΔG кДж/моль	K	Log(K)
293	-110.074	-205.900	-49.715	7.229E+008	8.859
303	-115.562	-224.306	-47.563	1.571E+008	8.196
313	-121.074	-242.197	-45.230	3.509E+007	7.545

323	-126.610	-259.597	-42.721	8.055E+006	6.906
333	-132.163	-276.522	-40.040	1.898E+006	6.278
343	-137.731	-292.990	-37.192	4.591E+005	5.662
353	-143.313	-309.023	-34.182	1.138E+005	5.056
363	-148.907	-324.644	-31.013	2.892E+004	4.461
373	-154.515	-339.877	-27.690	7.524E+003	3.876

.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ОНР МЕТОДОМ «ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА-ВОДНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ»

По результатам проведенных исследований выбрали технологию «термохимическая обработка-выщелачивание». Технико-экономическую оценку предлагаемой технологии выполнили для предприятия (гидрометаллургического цеха) производительностью по никелевой руде 1000000 т/г.

1. Исходные данные для проектирования

Состав исходной руды приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный состав окисленной никелевой руды по основным компонентам

Ni	Co	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SiO_2
0.6-1.6	0.03	17.2 -21.9	16.3-23.3	2.3-7.1	38.1-43.9

Товарная продукция – никелевый концентрат (смесь гидроксидов), содержание никеля не менее 11 %.

Сквозное извлечение никеля в концентрат – не менее 93 %.

При содержании никеля в руде на уровне 1.4 % годовое производство никеля в концентрате составит:

$1000\,000 \cdot 0{,}014 \cdot 0.93 = 13\,020$ тонн

2. Технологическая схема производства

Проектируемый технологический процесс включает в себя дробление руды, термохимическую обработку, водное выщелачивание и осаждение гидроксидов никеля и кобальта.

Технологическая схема приведена на рисунке 1.

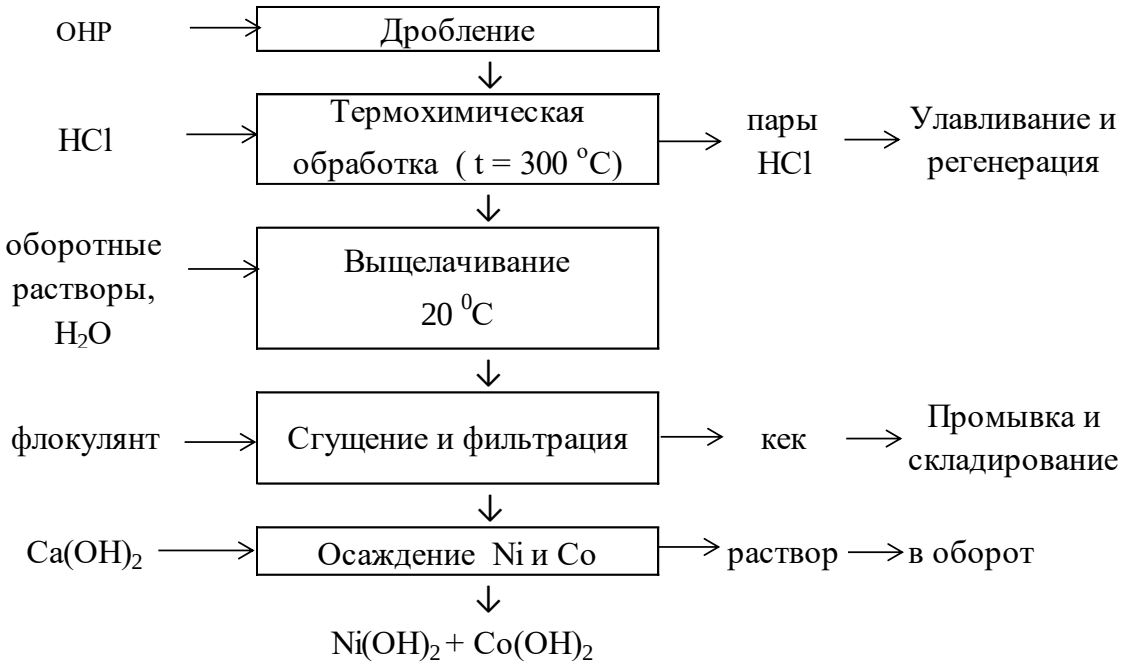


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема

На первом этапе руду дробят до крупности -5 мм. Дробленую руду перемешивают с соляной кислотой в реакторе кислотной обработки (хлораторе) при температуре 20 ^{0}C и атмосферном давлении с последующей термической обработкой. Минералы, содержащиеся в руде, реагируют с кислотой с образованием хлоридов никеля, кобальта и железа. При последующей термической обработке железо переходит в нерастворимый гематит, пары хлорводорода улавливают в скруббере, регенерированную соляную кислоту возвращают на стадию перемешивания с ОНР.

Продукт термохимической обработки (огарок) направляют на стадию водного выщелачивания для растворения хлоридов. Основные химические реакции происходят на стадии обработки руды кислотой, выщелачивание ведут без нагрева при атмосферном давлении.

При выщелачивании никель и кобальт переходят в раствор, железо в виде гематита остается в кеке. После выщелачивания пульпу сгущают. Из полученных растворов осаждают никель и кобальт в виде гидроксидов с помощью известкового молока. Полученный осадок сгущают, фильтруют и направляют на переработку.

Кек выщелачивания промывают для доизвлечения никеля и кобальта, промытый кек складируют в хвостохранилище.

3. Основное оборудование и капитальные затраты

Аппаратурная схема приведена на рисунке 2.

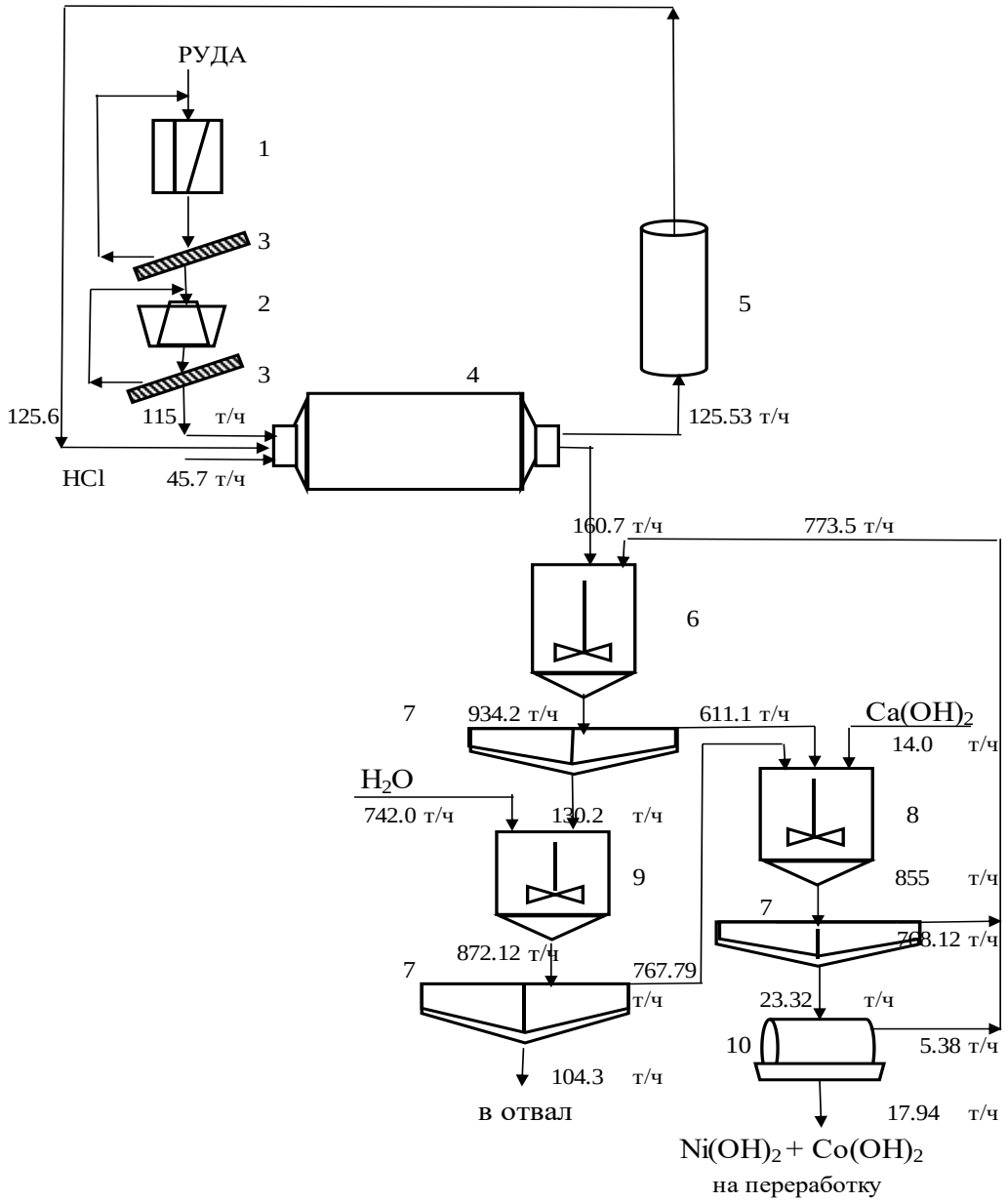


Рисунок 2 - Схема цепи аппаратов: 1 - щековая дробилка; 2 - конусная дробилка; 3 – грохот; 4 - реактор термохимической обработки; 5 - скруббер улавливания хлорводорода HCl; 6 - реактор водного выщелачивания; 7 – сгуститель; 8 - реактор осаждения гидроксидов; 9 - промывной аппарат; 10 – фильтр

При расчете капитальных затрат исходили из того, что гидрометаллургическое производство будет расположено на территории действующего предприятия, что даст возможность использовать имеющиеся здания, коммуникации и оборудование. Цены на вновь закупаемое

оборудование приняли по данным заводов-изготовителей. Капитальные затраты на переработку ОНР приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Капитальные затраты на переработку ОНР

№	Наименование затрат	Количество, шт.	Стоимость единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость, тыс руб
	Участок рудоподготовки			
1	погрузочно-доставочная машина	1	3 105.01	3105.01
2	щековая дробилка	1	14 833.65	14833.65
3	конусная дробилка	1	7 853.59	7853.59
4	классификатор	2	2 070.00	4140.01
5	вибропитатель	1	2 529.00	5235.04
6	реактор термохимической обработки	2	165 000.00	330000.00
7	скруббер улавливания HCl	1	15 400.00	15400.00
	Итого по участку рудоподготовки			**380567.29**
	Участок выщелачивания			
8	агитаторы	8	25 732.73	205861.87
9	насосное оборудование	12	269.10	3229.21
10	узел сгущения	3	3 450.01	10350.02
11	фильтр	1	10 000.00	20700.04
12	известковая мельница	1	5 990.59	5990.59
13	вентиляционная система		7 245.01	7245.01
14	вспомогательное оборудование		40 365.07	40365.07
	Итого по участку выщелачивания			**293741.81**
15	Склад кислоты			165000.00
16	Электроснабжение			35750.00
17	КИП и А			8250.00
18	Водоснабжение			6600.00
19	Прочие неучтенные расходы			79000.00
	ВСЕГО			**968909.11**

4. Характеристика вспомогательных материалов

4.1 Соляная кислота

Для выщелачивания ОНР предлагается использовать техническую соляную кислоту (ГОСТ 857-95 Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия (с Поправкой)). По физико-химическим показателям техническая синтетическая соляная кислота должна соответствовать нормам, указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Требования к соляной кислоте по ГОСТ 857-95

Наименование показателя	Норма для марки		
	А ОКП 2 122 110 100	Б ОКП 21 2211 0200	
		высшего сорта ОКП 2122110220	первого сорта ОКП 2122110230
1 Внешний вид	Прозрачная бесцветная или желтоватая жидкость		Прозрачная желтая жидкость
2 Массовая доля хлористого водорода, %, не менее	35	33	31,5
3 Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,001	0,002	0,015
4 Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,010	0,015	0,100
5 Массовая доля свободного хлора, %, не более	0,002	0,002	0,008
6 Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,0001	0,0001	0,0002
7 Массовая доля ртути (Hg), %, не более	0,0003	0,0004	0,0005

Транспортировку технической соляной кислоты осуществляют в специальных гуммированных цистернах согласно действующей нормативной документации, для хранения кислоты на промплощадке предусматриваем склад кислоты.

4.2 Известь негашеная

Известь негашеная должна соответствовать требованиям ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия (с Изменением N 1), указанным в таблице 4. При транспортировке на предприятие комовую известь отгружают навалом, порошкообразную - навалом или в бумажных мешках по ГОСТ 2226.

Для приготовления водного раствора гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ (известкового молока), предусматриваем специальный участок приготовления реагентов (статья 14 таблицы 2 – вспомогательное оборудование).

Таблица 4 – Требования к извести по ГОСТ 9179-77

Наименование показателя	Норма для извести, %, по массе							
	негашеной						гидратной	
	кальциевой			магнезиальной и доломитовой				
	сорт							
	1	2	3	1	2	3	1	2
Активные CaO+MgO, не менее:								
- без добавок	90	80	70	85	75	65	67	60
- с добавками	65	55	-	60	50	-	50	40
Активный MgO, не более	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)	-	-
CO_2, не более								
- без добавок	3	5	7	5	8	11	3	5
- с добавками	4	6	-	6	9	-	2	4
Непогасившиеся зерна, не более	7	11	14	10	15	20	-	-

4.3 Флокулянт ПАА-ГС

Для интенсификации процесса сгущения пульп предлагаем использовать ПАА-ГС (полиакриламид гранулированный) - синтетический полимерный неионный флокулянт (ТУ Уз 6.1-29-94), состоящий из смеси полиакриламида с сульфатом аммония. Технические характестики ПАА приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Технические характеристики ПАА-ГС

Наименование показателя	Норма	
	Марка А	Марка Б
Внешний вид	Гранулы неправильной формы желтоватого или слабо-коричневого цвета	
Массовая доля нерастворимого вещества, %, не более	Отсутствие	1,0
Массовая доля воды, %, не более	10,0	9,0
Массовая доля аммония сернокислого, %, не более	34	40
Массовая доля полимера в товарном продукте, % не менее	56	50
Кинематическая вязкость 0,1% водного раствора при pH 7-8, кв.м/с, не менее	1,7 х 106	1,6 х 106

Для приготовления водного раствора ПАА предусматриваем специальный участок приготовления реагентов.

5. Себестоимость продукции

Для расчета себестоимости использовали данные таблицы 2; расход электроэнергии и природного газа определили по паспортным данным выбранного оборудования с учетом практических данных работы подобного оборудования. При расчете расхода соляной кислоты учли только расход свежей кислоты, вводимой в процесс. Расчет себестоимости приведен в таблице 6.

Таблица 6 - Расчет себестоимости добычи и переработки ОНР

№ п/п	Наименование статей затрат	Ед. измер	Кол-во	Цена за ед, руб.	Затраты на 1 т руды, руб
1	Добыча руды	т/год	1000000	146.0	146.00
2	Соляная кислота (техническая)	т/т	0.4	9500.0	3800.00
3	Известь	т/т	0.027	1500.0	40.50
4	Брони на дробилки	т	66	100000.0	6.60
5	Лента транспортерная	$м^2$	800	1600.0	1.28
6	Сита для грохотов	$м^2$	40	300000.0	12.00
7	Фильтроткань	$м^2$	100	150.0	0.02
8	Флокулянты	т/год	17	140000.0	2.38
9	Электроэнергия	КВт/ч	78000000	1.6	124.80
10	Вода техническая	$м^3$	550000	23.0	12.65
11	Газ природный	$м^3$	9000000	4.5	40.50
12	ФЗП и налоговые отчисления	руб			200.00
13	Амортизация (10 лет)	руб			97.00
14	Расходы на ремонт и содержание зданий и оборудования	руб			150.00
15	Прочее (неучтенные расходы)	руб			100.00
	Общая себестоимость переработки 1 т руды	руб			4733.73

6. Расчет товарной продукции

Продуктом процесса является осадок гидроксидов Ni и Co, содержащий не менее 11 % никеля. Такой продукт можно реализовать стороннему потребителю или переработать на существующем пирометаллургическом предприятии. В случае продажи на сторонние предприятия, кобальт, находящийся в осадке не оплачивается. Товарной продукцией является только никель.

Стоимость никеля в концентрате принята в размере 55 % от стоимости никеля на Лондонской бирже металлов. Стоимость никеля на ЛБМ в январе

2018 года составила 12500 долл/т; или (при курсе валют руб/долл США = 55) 687500 руб/т (рисунок 3).

Рисунок 3 - График динамики цен LME на никель

Стоимость 1 тонны никеля в концентрате составит:

687500 · 0,55 = 378125 руб/т

Для получения 1 тонны никеля неоходимо переработать 73,7 т руды. Себестоимость переработки такого количества материала (таблица 6) составит: 73,7 · 4733,73 = 349030, 4 руб

Ожидаемая прибыль: 378125 - 349030, 4 = 29094,6 руб/т

На весь объем производства: 13000 · 29094,6 = 378229800 руб/год

Анализ статей затрат в себестоимости продукции показывает, что самая главная статья расходов – затраты на соляную кислоту. Технология является прибыльной только с учетом улавливания и возврата кислоты в технологический процесс, при использовании свежей кислоты только для восполнения потерь; соответственно, снижение расхода свежей кислоты за счет улавливания, регенерации паров и организации полноценного водооборота приведет к существенному снижению себестоимости. Более точную экономическую оценку можно будет получить по результатам укрупненных испытаний, максимально приближенных к производственным условиям.

Технология является рентабельной и перспективна для дальнейшего освоения.