

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392597 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.01.29

(51) Int. Cl. C22B 1/00 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)

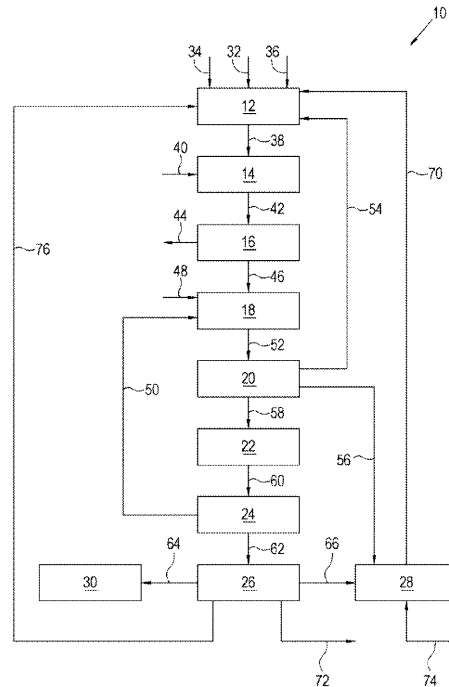
(22) Дата подачи заявки
2022.03.31

(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЛИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

(31) 2027874
(32) 2021.03.31
(33) NL
(86) PCT/IB2022/053009
(87) WO 2022/208428 2022.10.06
(71) Заявитель:
АФРИКАН РЭЙНБОУ МИНЕРАЛЗ
ЛИМИТЕД (ZA)

(72) Изобретатель:
Преториус Джерард (ZA)
(74) Представитель:
Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бельтюкова М.В. (RU)

(57) Способ обработки металлического или металлсодержащего материала включает на стадии окислительного или восстановительного выщелачивания приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом, выбираемым из хлорида железа (FeCl₃), соляной кислоты (HCl) и их сочетания, таким образом образуя раствор хлорида железа (FeCl₂).



202392597 A1

202392597 A1

Извлечение металлов из металлических или металлосодержащих материалов

Область техники

Изобретение относится к извлечению металлов из твердых металлических или металлосодержащих материалов. В изобретении предложен способ обработки твердого металлического или металлосодержащего материала для извлечения одного или более металлов из металлического или металлосодержащего материала посредством хлоридной среды. В этом смысле термин «металл» имеет широкое значение, включая как металл в элементарной металлической форме, так и соединения металлов. Изобретение распространяется на технологический способ реализации способа.

Уровень техники

Во многих минеральных концентратах и других металлических и металлосодержащих материалах железо является основной загрязняющей примесью. Работа с железом обычно приводит к высокому расходу кислоты и образованию отходов, когда такие материалы обогащают с использованием гидрометаллургических процессов. Настоящее изобретение направлено на обеспечение более эффективного и экономически выгодного подхода, не ограничиваясь при этом обогащением металлических и металлосодержащих материалов, загрязненных железом.

Цель изобретения

Целью изобретения является обеспечение обработки металлических или металлосодержащих материалов, которые содержат металлы, отличные от железа, и возможно также содержат железо, при этом железо обычно включено в основу, содержащую другие металлы, для высвобождения таких металлов, отличных от железа, из таких основ. В этом смысле, опять же, «металл» имеет широкое значение, включая как металлы в элементарной металлической форме, так и соединения металлов. Что касается соединений металлов, предусмотрено, что такие соединения находятся в форме, которая может быть более легко обогащена, чем первоначальная форма, в которой такие металлы обнаруживаются в металлическом или металлосодержащем материале.

Краткое описание изобретения

В этом описании указание признаков в скобках вносит вклад в существенное содержание описания и, следовательно, в характеристику изобретения. В частности, в тех случаях, когда общие химические формулы и численные значения символов таких общих формул приводятся в скобках, это следует интерпретировать как существенный вклад в характеристику изобретения.

Согласно первому аспекту изобретения, обеспечивают способ обработки твердого металлического или металлсодержащего материала, содержащего один или более металлов в металлической форме или в форме соединения, для извлечения одного или более металлов из металлического или металлсодержащего материала в металлической форме или в форме соединения, при этом способ включает на стадии окислительного или восстановительного выщелачивания получение раствора хлорида двухвалентного железа (FeCl_2) путем приведения металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания, выбираемым из

хлорида трехвалентного железа (FeCl_3), обычно в водном растворе,

газообразной соляной кислоты (HCl),

HCl в водном растворе и

возможно сочетания любых двух или более из них, и

восстановление любого FeCl_3 в растворе, полученном в результате контакта металлического или металлсодержащего материала с реагентом для выщелачивания, до FeCl_2 в растворе.

Приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания можно осуществлять в водной среде. Таким образом, раствор FeCl_2 может представлять собой водный раствор FeCl_2 .

Когда реагентом для выщелачивания является HCl , приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с HCl может включать

приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт непосредственно с газообразной HCl (т.е. не в форме водного раствора HCl), или

приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с HCl в водном растворе, предпочтительно с концентрацией выше 30 об.%, например, от 30 об.% до 36 об.%, например, 33 об.%.

При контакте металлического или металлсодержащего материала с газообразной HCl металлический или металлсодержащий материал может, в частности, представлять собой содержащий воду рудный материал, который может представлять собой рудный

материал, содержащий химически связанную воду (в отличие от «свободной воды», т.е. химически не связанной воды), обычно от примерно 5 масс.% до примерно 70 масс.%, например в виде гидратов металлов и/или гидроксидов металлов. Возможно такой содержащий воду рудный материал может быть слегка смочен свободной водой, например, до примерно 5 масс.% от массы содержащей воду руды перед ее выщелачиванием на стадии выщелачивания.

Газообразная HCl предпочтительно может представлять собой безводную газообразную HCl, например, полученную согласно третьему аспекту изобретения.

При контакте металлического или металлсодержащего материала с водным раствором HCl способ может включать

приготовление водного раствора HCl путем мокрой очистки газообразной HCl водой и приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с приготовленным таким образом водным раствором HCl или

приготовление водной суспензии или взвеси металлического или металлсодержащего материала и мокрую очистку газообразной HCl суспензией или взвесью металлического или металлсодержащего материала.

Газообразная HCl может, в частности, представлять собой газообразную HCl и, более конкретно, безводную газообразную HCl, полученную согласно третьему аспекту изобретения.

Восстановление $FeCl_3$, полученного в результате приведения металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания, до $FeCl_2$ можно осуществлять с использованием восстанавливающего агента, например, металлического железа (Fe).

В зависимости от состава металлического или металлсодержащего материала приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания может привести к образованию раствора $FeCl_3$, исключая $FeCl_2$, или раствора, содержащего как $FeCl_3$, так и $FeCl_2$, что, таким образом, потребует проведения восстановления $FeCl_3$ с помощью восстанавливающего агента.

Также возможно получение раствора, не содержащего $FeCl_3$, и в этом случае не потребуется никакого восстановления.

Следует понимать, что восстановление требуется только в том случае, если в результате выщелачивания металлического или металлсодержащего материала образуется $FeCl_3$.

Таким образом, реагент для выщелачивания может, например, представлять собой

газообразную HCl , например, полученную в соответствии с третьим аспектом изобретения;

водный раствор HCl , например, полученный путем мокрой очистки водой газообразной HCl , полученной в соответствии с третьим аспектом изобретения;

водный раствор HCl , например, полученный путем мокрой очистки водной суспензией или взвесью твердого металлического или металлсодержащего материала газообразной HCl , например, полученной в соответствии с третьим аспектом изобретения;

водный раствор FeCl_3 , например, полученный приведением твердого гематита (Fe_2O_3), например, полученного в соответствии с третьим аспектом изобретения, в контакт с водным раствором HCl , полученным мокрой очисткой водой газообразной HCl , например, полученной в соответствии с третьим аспектом изобретения, или

представляет собой водный раствор FeCl_3 , например, полученный путем мокрой очистки водной суспензией твердого Fe_2O_3 , например, полученного в соответствии с третьим аспектом изобретения, газообразной HCl , например, полученной в соответствии с третьим аспектом изобретения.

Когда металлический или металлсодержащий материал содержит железо в металлической форме или в форме соединения, такое железо превращают в хлорид двухвалентного железа, как описано выше, и, таким образом, оно присутствует в виде хлорида двухвалентного железа в растворе FeCl_2 . Когда металлический или металлсодержащий материал содержит металлы (M), отличные от железа, в металлической форме или в форме соединения, тогда по меньшей мере некоторые такие металлы, отличные от железа, также можно было бы преимущественно перевести в растворимые, например двухвалентные, их хлориды (M^{2+}Cl_2).

В соответствии со вторым аспектом изобретения, обеспечивают способ обработки твердого металлического или металлсодержащего материала, содержащего один или более металлов в металлической форме или в форме соединения, для извлечения одного или более металлов из металлического или металлсодержащего материала в металлической форме или в форме соединения, при этом способ включает на стадии вытеснительной кристаллизации приведение раствора FeCl_2 , обычно водного раствора FeCl_2 , полученного окислительным/восстановительным выщелачиванием металлического или металлсодержащего материала, в контакт с реагентом для вытеснительной кристаллизации, предпочтительно HCl , наиболее предпочтительно газообразной HCl , которая вытесняет FeCl_2 из раствора FeCl_2 и, таким образом, образуется твердый гидрат

хлорида двухвалентного железа ($\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x \geq 1$, более предпочтительно $x > 1$), обычно твердый тетрагидрат хлорида двухвалентного железа ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, т.е. $x=4$).

HCl в газообразной форме может представлять собой безводную газообразную HCl .

HCl в газообразной форме, которую можно использовать при осуществлении вытеснительной кристаллизации, может, в частности, представлять собой HCl в газообразной форме и, более конкретно, безводную HCl в газообразной форме, полученную в соответствии с третьим аспектом изобретения.

Получение раствора FeCl_2 путем окислительного/восстановительного выщелачивания металлического или металлсодержащего материала может включать приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания, выбираемым из

FeCl_3 , обычно в водном растворе,

газообразной HCl ,

HCl в водном растворе и

возможно сочетания любых двух или более из них, и

восстановление любого FeCl_3 в растворе, получаемом в результате контакта металлического или металлсодержащего материала с реагентом для выщелачивания, до FeCl_2 .

Раствор FeCl_2 может, например, представлять собой раствор FeCl_2 , полученный в соответствии со стадией выщелачивания первого аспекта изобретения.

Как отмечено выше, $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ может, в частности, представлять собой $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, т.е. $x=4$.

Стадия вытеснительной кристаллизации может включать или, более типично, может сопровождаться стадией дегидратации (т.е. сушки), которая может включать проведение температурной обработки $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с получением дегидратированного твердого гидрата хлорида двухвалентного железа ($\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x > y > 0$). $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ может, в частности, представлять собой $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (моногидрат хлорида двухвалентного железа), т.е. $y=1$.

Таким образом, в том смысле, который используется в данном описании, в контексте стадии дегидратации, термины «дегидратация» и «дегидратированный» не требуют полной дегидратации для получения безводной формы, хотя такая возможность включена в значение этого слова. Поэтому стадию дегидратации можно точнее охарактеризовать как стадию «частичной» дегидратации, по меньшей мере с точки зрения изменения степени гидратации хлорида двухвалентного железа.

Температурная обработка, которой $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ подвергают на стадии дегидратации, может включать обработку $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при температуре от 70°C до 200°C , более предпочтительно от 70°C до менее 200°C , т.е. при температуре менее 200°C , но не ниже 70°C . Например, температура может составлять от 70°C до 150°C .

Стадию дегидратации можно проводить в неокислительных условиях, т.е. в условиях, исключающих окисление $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Это может включать предотвращение или по меньшей мере ограничение присутствия экзогенного кислорода на стадии дегидратации. Это, в свою очередь, может включать проведение стадии дегидратации при положительном давлении в паровой среде, причем пар может представлять собой тот пар, который образуется в результате дегидратации $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Когда кристаллизацию осуществляют посредством вытеснительной кристаллизации, реагент для выщелачивания обычно не представляет собой или не получен с использованием газообразной HCl , полученной на стадии выщелачивания, но тогда представляет собой или получен с использованием водного раствора HCl , полученного на стадии вытеснительной кристаллизации.

Когда металлический или металлсодержащий материал содержит железо в металлической форме или в форме соединения, такое железо должно быть преобразовано в хлорид двухвалентного железа на стадии выщелачивания и затем вытеснено в виде гидрата хлорида двухвалентного железа из раствора FeCl_2 на стадии вытеснительной кристаллизации.

Когда металлический или металлсодержащий материал содержит металлы (M), отличные от железа, в металлической форме или в форме соединения, тогда по меньшей мере некоторые такие металлы, отличные от железа, предпочтительно преимущественно преобразовывать в растворимые, например, в двухвалентные их хлориды (M^{2+}Cl_2) на стадии выщелачивания и затем также предпочтительно вытеснять из раствора в виде гидратов хлоридов двухвалентных металлов ($\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $z > 0$) на стадии вытеснительной кристаллизации.

В соответствии с третьим аспектом изобретения обеспечивают способ обработки твердого металлического или металлсодержащего материала, содержащего один или более металлов в металлической форме или в форме соединения, для извлечения одного или более металлов из металлического или металлсодержащего материала в металлической форме или в форме соединения, при этом способ включает на стадии термического разложения проведение температурной обработки $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x \geq 1$, более предпочтительно $x > 1$, x наиболее предпочтительно равно 4, полученного его

кристаллизацией из раствора FeCl_2 , полученного окислительным/восстановительным выщелачиванием металлического или металлсодержащего материала, и/или $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x > y > 0$, y предпочтительно равно 1, полученного путем дегидратации $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, таким образом разлагая $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с образованием твердого оксида трехвалентного железа (Fe_2O_3) и газообразной HCl .

Газообразная HCl может, в частности, представлять собой безводную газообразную HCl .

Следует отметить, что в контексте стадии термического разложения и изобретения в целом предпочтительно подвергать термическому разложению именно $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, исключая FeCl_3 . Это связано с тем, что FeCl_3 при термическом разложении не разлагается с образованием газообразной HCl и Fe_2O_3 , а вместо этого сублимируется.

Получение раствора FeCl_2 путем окислительного/восстановительного выщелачивания металлического или металлсодержащего материала может включать приведение металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания, выбираемым из

FeCl_3 , обычно в водном растворе,

газообразной HCl ,

HCl в водном растворе и

возможно их сочетания, и

восстановление любого количества FeCl_3 в растворе, получаемом в результате контакта металлического или металлсодержащего материала с реагентом для выщелачивания, до FeCl_2 .

Раствор FeCl_2 может, например, представлять собой раствор FeCl_2 , полученный согласно способу по первому аспекту изобретения.

Кристаллизация $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из раствора FeCl_2 может быть достигнута обычными способами, например, способом испарительной кристаллизации.

Однако более предпочтительно кристаллизация $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из раствора FeCl_2 может быть осуществлена в соответствии со вторым аспектом изобретения путем вытеснительной кристаллизации из раствора FeCl_2 , которая может включать приведение раствора FeCl_2 , полученного окислительным/восстановительным выщелачиванием металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для вытеснительной кристаллизации, предпочтительно соляной кислотой (HCl), наиболее предпочтительно газообразной HCl , которая вытесняет FeCl_2 из раствора и, таким образом, образуется $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Газообразная HCl может, в частности, представлять собой безводную газообразную HCl, предпочтительно полученную на стадии термического разложения по изобретению.

Использование вытеснительной кристаллизации, как описано выше в соответствии с изобретением, по сравнению с испарительной кристаллизацией является предпочтительным, поскольку в случае испарительной кристаллизации сдвиг pH, возникающий в результате испарения воды из раствора FeCl₂, приводит к тому, что FeCl₂ в растворе значительно более подвержен окислению до FeCl₃, чего следует избегать в контексте изобретения, ввиду того, что как отмечено выше, выше, FeCl₃ сублимируется при воздействии высоких температур, таких как используемые в изобретении на описанной стадии термического разложения, которая описана в этом документе.

Когда кристаллизацию осуществляют посредством вытеснительной кристаллизации, реагент для выщелачивания обычно не представляет собой газообразную HCl или не получен с использованием газообразной HCl, полученной на стадии разложения, но тогда он представляет собой водный раствор HCl или получен с использованием водного раствора HCl, который получают на стадии вытеснительной кристаллизации.

Кроме того, предпочтительным является получение FeCl₂yH₂O путем дегидратации FeCl₂·xH₂O и термическое разложение FeCl₂yH₂O. Такую дегидратацию можно осуществлять, как описано со ссылкой на второй аспект изобретения, подвергая FeCl₂·xH₂O температурной обработке при температуре от 70°C до 200°C, более предпочтительно от 70°C до менее 200°C, т.е. при температуре менее 200°C, но не ниже 70°C. Например, температура может составлять от 70°C до 150°C.

Особым преимуществом изобретения является то, что путем термического разложения FeCl₂yH₂O неожиданно достигается и используется эффект получения безводной газообразной соляной кислоты.

Твердый FeCl₂·xH₂O или FeCl₂yH₂O может, например, представлять собой FeCl₂·xH₂O или FeCl₂yH₂O, который был получен в соответствии со способом второго аспекта изобретения.

Когда металлический или металлсодержащий материал содержит железо в металлической форме или в форме соединения, тогда такое железо преобразуется в хлорид двухвалентного железа, вытесняется из раствора в виде гидрата хлорида двухвалентного железа, дегидратируется и разлагается, как описано.

Когда металлический или металлсодержащий материал содержит металлы (M), отличные от железа, в металлической форме или в форме соединения, тогда по меньшей мере некоторые из таких металлов, отличных от железа, также можно преимущественно преобразовать в растворимые, например двухвалентные их хлориды ($M^{2+}Cl_2$), вытеснять их из раствора в виде гидратов их двухвалентных хлоридов ($M^{2+}Cl_2 \cdot zH_2O$, где $z > 0$), частично или полностью дегидратировать (с образованием $M^{2+}Cl_2 \cdot aH_2O$, где $z > a \geq 0$), и подвергать разложению, как описано (с получением безводного $M^{2+}Cl_2$).

В отличие от гидрата хлорида двухвалентного железа, когда он подвергается разложению, такие хлориды или гидраты хлоридов других двухвалентных металлов не разлагаются. Они останутся нетронутыми, в лучшем случае полностью обезвоженными до безводных двухвалентных хлоридных форм. В таких формах такие металлы растворимы и, таким образом, могут быть легко отделены от твердого оксида трехвалентного железа путем разделения твердого вещества и жидкости.

В соответствии с четвертым аспектом изобретения, обеспечивают способ обработки твердого металлического или металлсодержащего материала, содержащего один или более металлов в металлической форме или в форме соединения, для извлечения одного или более металлов из металлического или металлсодержащего материала в металлической форме или в форме соединения, включающий

на стадии окислительного или восстановительного выщелачивания получение раствора хлорида двухвалентного железа ($FeCl_2$) путем приведения металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания, выбираемым из

хлорида трехвалентного железа ($FeCl_3$) в водном растворе,

газообразной соляной кислоты (HCl),

HCl в водном растворе и

возможно сочетания любых двух или более из них,

и восстановление любого $FeCl_3$ в растворе, полученном в результате контакта металлического или металлсодержащего материала с реагентом для выщелачивания, до $FeCl_2$ в растворе;

на стадии кристаллизации кристаллизацию твердого гидрата хлорида двухвалентного железа ($FeCl_2 \cdot xH_2O$, где $x \geq 1$, предпочтительно $x > 1$, наиболее предпочтительно равно 4) из раствора $FeCl_2$;

возможно на стадии дегидратации температурную обработку $FeCl_2 \cdot xH_2O$ с получением обезвоженного гидрата хлорида двухвалентного железа ($FeCl_2 \cdot yH_2O$, где $x > y > 0$, предпочтительно равно 1); и

на стадии термического разложения температурную обработку $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и, таким образом, разложение $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с образованием твердого оксида трехвалентного железа (Fe_2O_3) и газообразной HCl .

Стадия окислительного или восстановительного выщелачивания может представлять собой стадию способа первого аспекта изобретения.

Кристаллизацию $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из раствора FeCl_2 можно осуществлять обычными способами, например, способом испарительной кристаллизации.

Однако более предпочтительно кристаллизацию $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из раствора FeCl_2 можно осуществлять путем вытеснительной кристаллизации из раствора FeCl_2 (т.е. стадия кристаллизации может представлять собой стадию вытеснительной кристаллизации), которая может включать приведение раствора FeCl_2 в контакт и насыщение реагентом вытеснительной кристаллизации, предпочтительно HCl , более предпочтительно HCl в газообразной форме, наиболее предпочтительно HCl в безводной газообразной форме, например, газообразной HCl , извлекаемой на стадии термического разложения, вытесняя таким образом FeCl_2 из раствора и образуя $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

На стадии вытеснительной кристаллизации температура раствора FeCl_2 может составлять от 10°C до 60°C .

Когда реагентом вытеснительной кристаллизации является HCl в газообразной форме, вытеснительная кристаллизация может включать, например, промывку газообразной HCl раствором FeCl_2 .

Таким образом, на стадии вытеснительной кристаллизации может образовываться водный раствор HCl (т.е. разбавленная HCl).

При использовании вытеснительной кристаллизации способ может включать отделение твердого $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и любых других твердых гидратов хлоридов металлов, которые кристаллизовались вместе с $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на стадии кристаллизации ($\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $z \geq 1$, как описано в этом документе), от полученного таким образом водного раствора HCl , и

использование водного раствора HCl в качестве или при получении реагента для выщелачивания на стадии выщелачивания.

Таким образом, способ может включать на стадии второго разделения, выполняемой после стадии вытеснительной кристаллизации и перед стадией дегидратации, извлечение твердого $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и любых других твердых гидратов хлоридов металлов ($\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, как описано в этом документе), которые могут присутствовать, из раствора HCl посредством разделения твердой и жидкой фаз, таким

образом извлекая $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и любые твердые вещества $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, которые могли присутствовать.

Как отмечено выше, способ может также включать рециркуляцию раствора HCl , полученного на стадии вытеснительной кристаллизации, на стадию выщелачивания способа и/или использование раствора HCl для получения раствора FeCl_3 для использования на стадии выщелачивания путем осуществления реакции HCl в растворе HCl с Fe_2O_3 , который может представлять собой Fe_2O_3 , полученный на стадии термического разложения по изобретению.

Следует отметить, что рециркуляция раствора HCl , полученного на стадии вытеснительной кристаллизации, может включать рециркуляцию некоторых хлоридов металлов, не превращенных в гидраты хлоридов металлов, например, из-за низкой концентрации. Ожидается, что накопление таких гидратов хлоридов металлов в конечном итоге приведет к такому превращению, как только будет достигнута достаточно высокая концентрация.

Стадия вытеснительной кристаллизации может представлять собой стадию способа второго аспекта изобретения.

Стадия термического разложения может представлять собой стадию третьего аспекта изобретения.

Следующие утверждения применимы ко всем вышеуказанным аспектам изобретения с первого по четвертый:

Один или более металлов, входящих в состав металлического или металлосодержащего материала, могут включать один или более металлов из хрома (Cr), меди (Cu), ванадия (V), никеля (Ni), кобальта (Co), цинка (Zn), титан (Ti), марганец (Mn) и железо (Fe) в металлической форме и/или в форме соединения.

Обычно металлический или металлосодержащий материал включает по меньшей мере железо в металлической форме или в форме соединения и предпочтительно по меньшей мере один металл (M), отличный от железа, в металлической форме или в форме соединения. Такие другие металлы (M) могут, например, представлять собой один или более из перечисленных выше, кроме железа.

В случаях, когда металлический или металлосодержащий материал включает железо в металлической форме или в форме соединения, реагент для выщелачивания может содержать по меньшей мере HCl .

В некоторых воплощениях изобретения металлический или металлосодержащий материал может, например, представлять собой один или более из полиоксидного

материала (содержащего множество оксидов металлов), полисульфидного материала (содержащего множество сульфидов металлов), материала сплава, металлического шлакового материала, материала из мелких металлических частиц и металлического материала.

Таким образом, металлы в металлическом или металлсодержащем материале могут, например, находиться в одной или более формах: в форме оксида металла, в форме сульфида металла и в металлической форме.

В одном конкретном воплощении изобретения металлсодержащий материал может представлять собой рудный материал. Например, металлсодержащий материал может представлять собой титаномагнетитовый рудный материал, например ванадийсодержащий титаномагнетитовый рудный материал. В целом предполагается, что изобретение может найти применение к любому рудному материалу, содержащему сульфиды металлов и/или оксиды металлов, особенно к тем, которые содержат железо в металлической форме или в форме соединения.

Таким образом, в зависимости от состава металлсодержащего материала раствор FeCl_2 может содержать, помимо FeCl_2 , хлориды других металлов, обычно по меньшей мере хлориды других двухвалентных металлов (M^{2+}Cl_2), но не исключая хлориды одновалентных металлов, в растворе, например, CuCl_2 или Cu_2Cl_2 .

Таким образом, стадия выщелачивания может привести к тому, что по меньшей мере некоторые металлы, содержащиеся в металлическом или металлсодержащем материале в металлической форме или в форме соединения, превратятся в хлориды металлов (FeCl_2 и, если присутствуют другие металлы (M), M^{2+}Cl_2) в растворе, содержащиеся в растворе FeCl_2 . Это является желательным.

Стадию выщелачивания можно проводить при температуре от 10°C до 120°C .

Если на стадии выщелачивания используют реагент FeCl_3 , он может находиться в растворе. Обычно он может находиться в водном растворе в концентрации от 5 масс.% до 70 масс.%.

Следует отметить, что для получения FeCl_3 в растворе для использования в качестве реагента для выщелачивания на стадии выщелачивания можно использовать твердый Fe_2O_3 в сочетании с HCl , получая таким образом раствор FeCl_3 на стадии выщелачивания, вместо того, чтобы производить его отдельно в качестве подаваемого на стадию выщелачивания материала.

HCl , когда ее используют в качестве реагента для выщелачивания на стадии выщелачивания, может находиться в растворе и может быть получена, как описано в

соответствии с первым аспектом изобретения. Обычно она может находиться в водном растворе в концентрации от 5 масс.% до 40 масс.%, более предпочтительно от 30% до 36%, например, 33%.

Альтернативно, HCl, когда ее используют в качестве реагента для выщелачивания на стадии выщелачивания, может представлять собой газообразную HCl, как описано в соответствии с первым аспектом изобретения.

Таким образом, реагент для выщелачивания может представлять собой, например, газообразную HCl, например, полученную на стадии термического разложения; водный раствор HCl, например, полученный путем очистки газообразной HCl, например, полученной на стадии термического разложения с водой;

водный раствор HCl, например, полученный путем мокрой очистки газообразной HCl, полученной на стадии термического разложения с использованием водной суспензии или взвеси твердого металлического или металлсодержащего материала;

водный раствор FeCl₃, полученный путем приведения твердого Fe₂O₃, например, полученного на стадии термического разложения, в контакт с водным раствором HCl, полученным мокрой очисткой газообразной HCl, например, полученной на стадии термического разложения с водой, или

водный раствор FeCl₃, полученный путем мокрой очистки газообразной HCl, например, полученной на стадии термического разложения с водной суспензией твердого Fe₂O₃, например, полученного на стадии термического разложения.

Когда кристаллизацию осуществляют посредством вытеснительной кристаллизации, реагент для выщелачивания обычно не представляет собой газообразную HCl или не получен с использованием газообразной HCl, полученной на стадии вытеснения, но тогда представляет собой водный раствор HCl или получен с использованием водного раствора HCl, полученного на стадии вытеснительной кристаллизации.

В качестве восстанавливающего агента можно использовать металлическое железо.

При использовании металлического железа в качестве восстанавливающего агента, помимо восстановления Fe³⁺ до Fe²⁺ (т.е. FeCl₃ до FeCl₂), могут быть восстановлены другие металлы, возможно, до твердой металлической формы, что делает такие металлы легко извлекаемыми путем разделения твердой и жидкой фаз.

Восстановление может потребоваться только в том случае, если в растворе, образующемся при обработке металлического или металлсодержащего материала реагентом для выщелачивания, присутствует FeCl₃.

Способ может включать на стадии первого разделения, выполняемой после стадии выщелачивания, отделение твердых веществ от раствора FeCl_2 посредством разделения твердого вещества и жидкости, таким образом извлекая раствор FeCl_2 (включая хлориды других двухвалентных металлов в растворе), по существу не содержащий твердых веществ.

Когда раствор FeCl_2 содержит в растворе хлориды других металлов (M^{2+}Cl_2), на стадии кристаллизации могут образовываться, помимо твердого $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, другие твердые гидраты хлоридов металлов (M) ($\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $z > 0$ и M можно, например, выбирать из одного или более металлов из хрома (Cr), меди (Cu), ванадия (V), никеля (Ni), кобальта (Co), цинка (Zn), титана (Ti) и марганца (Mn)).

Как отмечено выше в отношении стадии кристаллизации, когда стадия кристаллизации включает вытеснительную кристаллизацию, способ может включать на стадии второго разделения, выполняемой после стадии кристаллизации и перед стадией дегидратации, извлечение твердого $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и любого твердого вещества $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, которые могут присутствовать.

Предпочтительно осуществляют стадию дегидратации.

Стадию дегидратации можно осуществить, как описано со ссылкой на второй аспект изобретения, подвергая $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и любой $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, который может присутствовать, температурной обработке при температуре от 70°C до 200°C , более предпочтительно от 70°C до менее 200°C , т.е. при температуре менее 200°C , но не ниже 70°C . Например, температура может составлять от 70°C до 150°C .

Таким образом, могут быть получены $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и, если присутствует $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, дегидратированный твердый гидрат двухвалентного хлорида или безводный твердый двухвалентный хлорид другого металла ($\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, где $z > a \geq 0$).

Затем способ может включать термическое разложение $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и любого $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, полученного на стадии дегидратации.

Стадию дегидратации можно проводить в неокислительных условиях. Это может включать предотвращение или, по меньшей мере, ограничение присутствия экзогенного кислорода на стадии сушки. Это, в свою очередь, может включать проведение стадии дегидратации при положительном давлении в паровой среде, причем пар может представлять собой тот пар, который образуется в результате дегидратации $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Как указано выше, когда твердое вещество $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, помимо $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, извлекают со стадии кристаллизации, такое твердое вещество $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ также подвергается дегидратации на стадии дегидратации вместе с $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, так что помимо

$\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, также на стадии дегидратации образуется дегидратированный твердый гидрат двухвалентного хлорида и/или безводный твердый двухвалентный хлорид другого металла ($\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, где $z > a \geq 0$, таким образом, включая безводные формы, когда $a=0$).

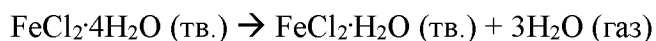
Стадию термического разложения можно проводить при температуре от 200°C до 600°C , более предпочтительно при температуре выше 200°C , вплоть до 600°C .

Стадию термического разложения можно проводить в окислительных условиях, т.е. в присутствии кислорода, который может поступать, например, с воздухом.

Газообразная HCl , которая образуется на стадии термического разложения, может быть по существу сухой, т.е. лишенной влаги (безводной).

Таким образом, реакции, которые происходят на стадиях сушки (дегидратации) и термического разложения, включают:

(i) сушка (дегидратация) при температурах, описанных выше, в неокислительных условиях



(ii) термическое разложение в окислительных условиях в присутствии кислорода ($\frac{1}{2}\text{O}_2$), поставляемого с воздухом



Как отмечено выше, когда твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, в дополнение к $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, извлекают со стадии кристаллизации и выполняют стадию дегидратации, и помимо $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ образуется твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ на стадии дегидратации, такое твердое вещество $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ подвергается температурной обработке на стадии термического разложения вместе с $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Термическое разложение $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ происходит с исключением твердых $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, однако $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ в той степени, в которой они еще не были полностью дегидратированы, полностью дегидратируются на стадии термического разложения и, таким образом, остаются в виде полностью дегидратированного твердого вещества M^{2+}Cl_2 (т.е. $a=0$) после термического разложения $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (предпочтительно $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) до Fe_2O_3 и газообразной HCl . Однако, как понятно из предшествующего обсуждения, предпочтительно, чтобы только $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ подвергались стадии термического разложения с получением оксида трехвалентного железа, безводной газообразной HCl и твердого M^{2+}Cl_2 .

Следовательно, на стадии термического разложения обычно образуется смесь твердого Fe_2O_3 и твердого M^{2+}Cl_2 в дополнение к газообразной HCl , которая затем используется, как описано в этом документе.

Затем способ может включать на стадии третьего разделения растворение M^{2+}Cl_2 в воде и проведение разделения твердой и жидкой фаз для извлечения нерастворимого Fe_2O_3 из полученного раствора M^{2+}Cl_2 .

Таким образом, в полученном растворе M^{2+}Cl_2 металлы (M), отличные от железа, которые первоначально содержались в металлическом или металлосодержащем материале, высвобождены из основы, в которой они удерживались в металлическом или металлосодержащем материале, основа которого могла включать железо. Такие другие металлы теперь могут быть извлечены обычными способами, например гидрометаллургическими способами, из полученного раствора.

Таким образом, способ также обеспечивает получение товарного Fe_2O_3 и продуктов, пригодных для переработки на более ранних стадиях способа. Например, и важно отметить, что термическое разложение $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (предпочтительно $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) посредством температурной обработки высвобождает газообразную HCl , желательную в безводной форме, особенно когда $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ подвергают термическому разложению.

Способ может включать рециркуляцию этой газообразной HCl для использования на стадии кристаллизации, когда ее проводят в виде вытеснительной кристаллизации. Альтернативно ее можно рециркулировать на стадию выщелачивания для использования в качестве реагента для выщелачивания или при получении реагента для выщелачивания.

Кроме того, как отмечалось ранее, Fe_2O_3 можно подвергать реакции с раствором HCl на стадии вытеснительной кристаллизации и, более конкретно, на стадии второго разделения, с получением раствора FeCl_3 для использования на стадии выщелачивания.

Особым преимуществом и обладающим изобретательским уровнем признаком описанного изобретения считается то, что получение $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и последующая дегидратация до $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ позволяет посредством последующего разложения частично обезвоженного $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ производить HCl в газообразной форме, которая, как следует понимать, представляет собой концентрированную и неразбавленную HCl , которая, кроме того, в контексте изобретения является по существу сухой, т.е. лишенной влаги (безводной). Это резко контрастирует с традиционными методами, использующими HCl при разложении твердого металлосодержащего сырья, которые неизбежно образуют разбавленные растворы HCl из-за водного баланса, неблагоприятного для производства

концентрированной HCl и даже для производства желаемых концентраций разбавленной HCl. Например, хотя максимальная концентрация HCl при комнатной температуре составляет примерно 33 об.%, в существующих способах с использованием HCl редко достигают регенерации разбавленной HCl с концентрацией выше 18 об.%. Настоящее изобретение изящно решает эту проблему, используя маршрут осаждения железа в виде $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, его частичной дегидратации с получением $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и его разложения, в свою очередь, с получением неразбавленной газообразной HCl для использования на более ранних стадиях способа.

В качестве пятого аспекта изобретение распространяется на технологический способ реализации способа по первому-четвертому аспектам изобретения, причем этот технологический способ включает технологические стадии и технологические операции, соответствующие и предназначенные для выполнения соответствующих стадий способа.

Подробное описание иллюстративного воплощения

Изобретение далее описано более подробно со ссылкой на сопровождающие схематические чертежи, которые показывают технологический способ по пятому аспекту изобретения.

Технологический способ 10 включает следующие технологические стадии:

- стадия 12 окислительного/восстановительного выщелачивания;
- стадия 14 восстановления;
- стадия 16 первого разделения;
- стадия 18 вытеснительной кристаллизации;
- стадия 20 второго разделения;
- стадия 22 сушки;
- стадия 24 термического разложения;
- стадия 26 третьего разделения;
- стадия 28 образования хлорида двухвалентного железа и
- стадия 30 извлечения металлов.

В технологическом способе 10 определены следующие линии подачи, транспортировки, отвода и рециркуляции:

- линия 32 подачи;
- линия 34 подачи;
- линия 36 подачи;
- линия 38 транспортировки;

- линия 40 подачи;
- линия 42 транспортировки;
- линия 44 отвода;
- линия 46 транспортировки;
- линия 48 подачи;
- линия 50 рециркуляции;
- линия 52 транспортировки;
- линия 54 рециркуляции;
- линия 56 рециркуляции;
- линия 58 транспортировки;
- линия 60 транспортировки;
- линия 62 транспортировки;
- линия 64 транспортировки;
- линия 66 транспортировки;
- линия 70 рециркуляции;
- линия 72 отвода;
- линия 74 подачи и
- линия 76 рециркуляции.

При использовании технологического способа 10 для реализации способа по первому-четвертому аспектам изобретения металлический или металлсодержащий материал подают на стадию 12 выщелачивания по линии 32 подачи вместе с одним раствором или сочетанием раствора FeCl_3 и раствора HCl соответственно по линии 34 подачи и/или линии 70 рециркуляции и по линии 36 подачи и/или линии 54 рециркуляции. Альтернативные/дополнительные подходы к подаче раствора HCl и раствора FeCl_3 на стадию 12 выщелачивания со ссылкой на линии 54, 70 и 76 рециркуляции обсуждаются ниже.

Окислительное/восстановительное выщелачивание металлического или металлсодержащего материала происходит на стадии 12 выщелачивания, и получают раствор FeCl_2 , возможно, содержащий остаточный FeCl_3 и, возможно, содержащий один или более хлоридов других металлов (M), например, хлориды меди (Cu), ванадия (V), никеля (Ni), кобальта (Co), цинка (Zn), титана (Ti) и марганца (Mn).

Раствор FeCl_2 транспортируют со стадии 12 выщелачивания на стадию 14 восстановления по линии 38 транспортировки, где он контактирует с восстанавливающим агентом, который подают на стадию 14 восстановления по линии 40 подачи.

Затем раствор FeCl_2 транспортируют со стадии 14 восстановления на стадию 16 первого разделения по линии 42 транспортировки, где твердые вещества, содержащиеся в растворе FeCl_2 , отделяют от раствора FeCl_2 и отводят по линии 44 отвода.

Извлеченный раствор FeCl_2 затем пропускают со стадии 16 первого разделения на стадию 18 вытеснительной кристаллизации по линии 46 транспортировки. Здесь раствор FeCl_2 контактирует с газообразной HCl , которую подают на стадию 18 вытеснительной кристаллизации по линии 48 подачи и/или по линии 50 рециркуляции.

При контакте раствора FeCl_2 с газообразной HCl на стадии 18 вытеснительной кристаллизации образуется твердый $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, если в растворе FeCl_2 присутствуют хлориды других металлов (M), ($x, z \geq 1$), в водном растворе HCl (т.е. разбавленная HCl).

Обычно значение x равно 4, и, следовательно, твердый $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ представляет собой $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (т.е. тетрагидрат хлорида двухвалентного железа).

Твердый $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, если он присутствует, и водный раствор HCl транспортируют на стадию второго разделения по линии 52 транспортировки, где твердый $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, если он присутствует, отделяют от водного раствора HCl и отводят по линии 58 транспортировки. Водный раствор HCl рециркулируют по линии 54 рециркуляции на стадию 12 выщелачивания и/или по линии 56 на стадию 28 образования FeCl_3 . Твердый $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, если он присутствует, транспортируют на стадию 22 дегидратации по линии 58 транспортировки.

Следует отметить, что рециркуляция водного раствора HCl может включать рециркуляцию некоторых хлоридов металлов, не превращенных в гидраты хлоридов металлов, например, из-за низкой концентрации. Накопление таких гидратов хлоридов металлов в конечном итоге приведет к такому превращению, как только будет достигнута достаточно высокая концентрация.

На стадии 22 дегидратации твердый $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, если он присутствует, подвергают дегидратации в неокислительной среде с использованием температурной обработки при температуре ниже 200°C , но не ниже 70°C , более предпочтительно при температуре от 70°C до 150°C , получая таким образом твердый $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, если он присутствует, ($x > y \geq 0$; $z > a \geq 0$).

Более конкретно, твердый $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, если он присутствует, подают в невентилируемый сосуд, в котором проводится температурная обработка, и через него, создавая таким образом небольшое положительное давление по

сравнению с атмосферным давлением внутри сосуда благодаря пару, который образуется внутри сосуда в результате температурной обработки и связанной с этим дегидратации $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, причем этот пар служит для вытеснения кислорода, который может присутствовать в сосуде, например в виде воздуха, что позволяет избежать окисления хлорида двухвалентного железа.

Твердый $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ транспортируют по линии 60 транспортировки на стадию 24 термического разложения, на которой твердый $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ подвергают температурной обработке для разложения твердого $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с образованием твердого Fe_2O_3 и газообразной HCl , за исключением твердого $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, который остается нетронутым и, следовательно, не разлагается, но обычно подвергается дегидратации, так что в случае любого $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, где $a \geq 1$, присутствующего на стадии разложения, такой $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ преобразуется в безводный M^{2+}Cl_2 (т.е. $a=0$). Температурную обработку проводят в условиях, благоприятствующих термическому разложению $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, так что фактически не происходит термического разложения $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$ ($z > a \geq 0$) при любой температуре, при которой происходит разложение $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Температурную обработку на стадии 24 термического разложения проводят при температуре выше 200°C , но не выше 600°C , в окислительных условиях, т.е. в присутствии кислорода, например, поставляемого с воздухом.

Газообразную HCl , полученную на стадии 24 термического разложения, извлекают и рециркулируют по линии 50 рециркуляции на стадию 18 вытеснительной кристаллизации.

Чтобы способствовать или создать окислительные условия на стадии термического разложения, можно использовать воздухоподогреватель для подачи воздуха на стадию термического разложения и, таким образом, также для удаления газообразной соляной кислоты со стадии термического разложения для извлечения и использования, как описано в этом документе.

Следует понимать, что газообразная HCl представляет собой концентрированную, т.е. неразбавленную и, следовательно, по существу чистую HCl , которая, кроме того, является по существу сухой (т.е. лишенной влаги и, следовательно, безводной). Таким образом, описанный способ позволяет достичь благоприятного водного баланса, который, в свою очередь, позволяет производить концентрированную, по существу, сухую HCl в газообразной форме для использования в начале способа. Это контрастирует с существующими способами, в которых HCl используют в операциях по извлечению

металлов, в результате которых образуются разбавленные растворы HCl, редко с концентрацией выше 18 об.%.

В отсутствие дегидратации $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ газообразная HCl, полученная на стадии 24 термического разложения, является влажной/разбавленной (т.е. содержит водяной пар), и не будет эффективно вытеснять растворенный FeCl_2 способом, описанным для стадии 18 вытеснительной кристаллизации. Таким образом, обладающий изобретательским уровнем подход, которому следует изобретение, дополнительно позволяет избежать любой необходимости в операции выпаривания для извлечения газообразной HCl для использования на стадии 18 вытеснительной кристаллизации.

Твердый Fe_2O_3 и твердый M^{2+}Cl_2 транспортируют на стадию 26 третьего разделения по линии 62 транспортировки, на которой твердый M^{2+}Cl_2 растворяется в воде с получением раствора M^{2+}Cl_2 , и разделение твердой и жидкой фаз осуществляют для извлечения раствора M^{2+}Cl_2 и твердого Fe_2O_3 .

Раствор M^{2+}Cl_2 транспортируют на стадию 30 извлечения металлов по линии 64 транспортировки для извлечения содержащихся в нем металлов.

Fe_2O_3 отводят как товарный продукт по линии 72 отвода и/или транспортируют по линии 66 транспортировки на стадию 28 образования FeCl_3 , где он контактирует с HCl, которую подают на стадию 28 образования по линии 74 подачи или которую рециркулируют на стадию 28 образования по линии 56 рециркуляции и/или рециркулируют на стадию 12 выщелачивания по линии 76 рециркуляции, где он контактирует с HCl для получения раствора FeCl_3 на месте.

Образовавшийся (регенерированный) FeCl_3 затем рециркулируют со стадии 28 образования на стадию 18 выщелачивания.

Примеры

Пример 1. Обогащение смешанного оксидного и сульфидного медного концентрата
Рудный концентрат, обогащенный в этом примере, имеет состав, представленный в таблице 1 ниже.

1. 100 г концентрата (см. таблицу 1), полученного из шахты (измельченного до температуры -75 мкм), выщелачивали с помощью 250 г раствора FeCl_3 (43 масс.%), 55 г раствора HCl (33 масс.%) и 100 мл воды в течение 4 часов при 105°C в стеклянном стакане с обратным холодильником.

Таблица 1. Химический состав подаваемого материала

Место	Общее содержание Cu	Кислый золь Cu	S	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	Fe
UIS	26,6%	5,01%	8,99%	7,43%	5,52%	29,9%	7,33%

2. После окислительного восстановления вышеуказанного концентрата в растворе образовались основные растворимые хлориды FeCl₂, CuCl₂ и Cu₂Cl₂. Водорастворимую фракцию отделяли от нерастворимой фракции фильтрованием. Нерастворимая фракция составляла 51 г (30% или 16 г влаги), и после промывки и сушки при 110°C было обнаружено, что она содержит серу, силикаты и другие нерастворимые вещества (см. таблицу 2). Из химического состава нерастворимой фракции следует, что было извлечено 99,6% доступной меди.

Таблица 2. Химический состав нерастворимых веществ

Place	Cu	S	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SiO ₂	Fe
UIS	0,087%	18%	11,75%	7,5%	55,5%	0,7%

3. После фильтрации получали примерно 400 мл фильтрата (470 г). К этому фильтрату при перемешивании добавляли 19,8 г железного порошка. Через 30 минут полученная реакция восстановления завершилась.

4. Цементированную медь, полученную в результате восстановления, промывали, фильтровали и высушивали, и было выделено 27,4 г Cu. Отмечается, что эту медь можно прессовать и плавить или использовать для получения кристаллов CuSO₄·5H₂O.

5. Оставшийся фильтрат, примерно 350 мл (470 г), использовали в качестве промывного раствора для очистки 84 г газообразной HCl (полученной на стадии 8 разложения, ниже). Во время очистки газообразной HCl температуру раствора поддерживали на уровне 30-35°C.

6. На стадии 5 образовалось 228 г кристаллов FeCl₂·4H₂O. Их отфильтровали от оставшегося раствора HCl (326 г).

7. Эти кристаллы высушивали при 150°C и получали приблизительно 166 г FeCl₂·H₂O (тв.). Этот высушенный продукт размалывали на месте до -2 мм.

8. Затем размолотый продукт нагревали на воздухе при температуре 400°C. При этой температуре весь FeCl₂·H₂O окислился до Fe₂O₃(тв) и HCl(газ).

9. Было выделено 91,5 г Fe₂O₃. 38,5 г можно отправить на продажу, а 53 г рециркулировать с 326 г раствора HCl (стадия 6), 18 г нового раствора HCl (33 масс.%) в качестве верхнего реагента и 108 г воды. К этому можно добавить 100 г подаваемого материала, чтобы возобновить следующий цикл выщелачивания.

Для получения дополнительной информации сделана ссылка на фиг. 2.

Пример 2. Обогащение никелевого сульфидного концентрата

Рудный концентрат, обогащенный в этом примере, имел состав, представленный в таблице 3 ниже.

Таблица 3. Химический состав подаваемого материала

Основные оксиды	Подаваемый материал	Нерастворимые вещества (62% подаваемого материала)	Эффективность выщелачивания
SiO ₂	10,8 %	17,6 %	
Fe (общее)	30,4 %	23 %	52,7%
MgO	5,6 %	5,6 %	
Co	0,5 %	0,23 %	71,25%
Cu	5,1 %	0,11 %	98,65%
Ni	7,73 %	0,26 %	97,9%
S	29,8 %	52,5 %*	110%
Ag	15 ppm	5,2 ppm	
Au	0,96 ppm	1,5 ppm	
Ir	0,2 ppm	0,41 ppm	
Os	2,3 ppm	4,2 ppm	
Pd	16,6 ppm	30 ppm	
Pt	7,4 ppm	11,4 ppm	
Rh	1,13 ppm	1,48 ppm	
Ru	1,17 ppm	1,8 ppm	
Общее количество МПГ		56 ppm	

* Примечание: Если S нерастворимой фракции удаляют флотацией, содержание МПГ (металлы платиновой группы > 100 ppm)

Таблица 4. Морфология подаваемого материала

Фазы	Пирит	Халькопирит	Пентландит	Тальк	Актинолит	Пирротит
Подача	23,04 %	14,21 %	14,69 %	39,07 %	1,1 %	3,1%
FeCl ₃	Нерастворимый	Растворимый	Растворимый	Нерастворимый	Нерастворимый	Растворимый

Примечание: Эти значения являются приближенно-количественными

1. К 100 г концентрата (-45 мкм) добавляли 85 г Fe₂O₃ (рециркулируемого). Этот подаваемый материал выщелачивали с помощью 400 мл HCl(конц.), приблизительно 33%, путем кипячения с обратным холодильником при 105°C в течение 4 часов.

2. Непосредственно после выщелачивания, пока раствор был еще теплым, суспензию (включая нерастворимые вещества) перекачивали через резервуар, содержащий избыток лома Fe. Это служило для нейтрализации избытка HCl, восстановления избытка FeCl₃ до FeCl₂ и цементирования Cu. На этой стадии использовали примерно 6 г железного лома.

3. Затем суспензию фильтровали и промывали, получая 62 г нерастворимых веществ плюс 5 г цементированной меди и 370 мл фильтрата.

4. Нерастворимые вещества вместе с цементированной медью обрабатывали разбавленным раствором H₂SO₄ и HNO₃ с получением раствора CuSO₄. После фильтрации и промывки CuSO₄ можно кристаллизовать с получением CuSO₄·5H₂O, тогда как нерастворимые вещества содержат облагороженные МПГ.

5. 370 мл фильтрата использовали для мокрой очистки приблизительно 100 г HCl(газ). Температуру поддерживали в пределах 15-20°C. Мокрая очистка HCl(газ) вытесняла хлориды двухвалентного железа, никеля и кобальта из раствора, образуя их твердые гидратированные кристаллы. Полученный раствор содержал примерно 30-36% HCl.

6. После фильтрации кристаллы промывали новым раствором фильтрата, чтобы очистить их от фона HCl(газ). Таким способом было получено примерно 95% кристаллов железа и 70% кристаллов Ni/Co. Остаток рециркулировали с раствором HCl обратно в процесс выщелачивания, и он будет накапливаться в дальнейших опытах, где по мере увеличения концентрации будет кристаллизоваться еще больше.

7. Промытые кристаллы сушили при 150°C с образованием чистого пара.

8. Затем высушенные кристаллы разлагали при 400°C с образованием Fe_2O_3 , безводного $\text{Ni}(\text{Co})\text{Cl}_2$ и HCl (газ), которые направляли на стадию 5.

9. К Fe_2O_3 добавляли холодную воду для растворения $\text{Ni}(\text{Co})\text{Cl}_2$. После фильтрации и промывки избыток Fe_2O_3 можно отправить на продажу, а $\text{Ni}(\text{Co})\text{Cl}_2$ можно обогатить из раствора.

Для более подробной информации ссылка сделана также на фиг. 3.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки твердого металлического или металлсодержащего материала, содержащего один или более металлов в металлической форме или в форме соединения, для извлечения одного или более металлов из металлического или металлсодержащего материала в металлической форме или в форме соединения, при этом способ включает

на стадии окислительного или восстановительного выщелачивания получение раствора хлорида двухвалентного железа (FeCl_2) путем приведения металлического или металлсодержащего материала в контакт с реагентом для выщелачивания, выбираемым из газообразной соляной кислоты (HCl),

HCl в водном растворе и

водного раствора хлорида трехвалентного железа (FeCl_3), полученного путем взаимодействия оксида железа (III) (Fe_2O_3) с HCl в водной среде, и

восстановление любого FeCl_3 в растворе, полученном в результате контакта металлического или металлсодержащего материала с реагентом для выщелачивания, до FeCl_2 в растворе;

на стадии кристаллизации кристаллизацию твердого гидрата хлорида двухвалентного железа ($\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x \geq 1$) из раствора FeCl_2 ;

на стадии дегидратации температурную обработку $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в неокислительной среде при температуре от 70°C до 150°C с получением дегидратированного твердого гидрата хлорида двухвалентного железа ($\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x > y > 0$), и

на стадии термического разложения температурную обработку $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в окислительной среде при температуре выше 200°C , но не превышающей 600°C и, таким образом разложение $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с получением твердого оксида трехвалентного железа (Fe_2O_3) и безводной газообразной HCl .

2. Способ по п.1, в котором реагент для выщелачивания представляет собой

газообразную HCl , полученную на стадии термического разложения;

водный раствор HCl , полученный путем мокрой очистки газообразной HCl , полученной на стадии термического разложения, водой;

водный раствор HCl , полученный путем мокрой очистки газообразной HCl , полученной на стадии термического разложения, водной суспензией или взвесью твердого металлического или металлсодержащего материала;

водный раствор FeCl_3 , полученный путем приведения твердого Fe_2O_3 , полученного на стадии термического разложения, в контакт с водным раствором HCl , полученным

путем мокрой очистки газообразной HCl, полученной на стадии термического разложения, водой, или

водный раствор FeCl₃, полученный путем мокрой очистки газообразной HCl, полученной на стадии термического разложения, водной суспензией твердого Fe₂O₃, полученного на стадии термического разложения.

3. Способ по п.1, в котором кристаллизацию FeCl₂·xH₂O из раствора FeCl₂ осуществляют посредством вытеснительной кристаллизации, путем приведения раствора FeCl₂ в контакт и насыщения газообразной HCl, полученной на стадии термического разложения, с получением таким образом твердого FeCl₂·xH₂O в водном растворе HCl.

4. Способ по п.3, включающий

отделение твердого FeCl₂·xH₂O и любых других твердых гидратов хлоридов металлов, которые кристаллизовались вместе с FeCl₂·H₂O на стадии кристаллизации, от полученного таким образом водного раствора HCl, и

использование водного раствора HCl в качестве или при получении реагента для выщелачивания на стадии выщелачивания.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором

металлы металлического или металлосодержащего материала включают железо (Fe) и один или более других металлов (M), выбираемых из хрома (Cr), меди (Cu), ванадия (V), никеля (Ni), кобальта (Co), цинка (Zn), титана (Ti), марганца (Mn) в металлической форме или в форме соединений, выбираемой из формы оксида металла и формы сульфида металла;

таким образом, раствор FeCl₂ содержит, помимо FeCl₂, один или более дополнительных хлоридов металлов (M²⁺Cl₂, где M выбран из хрома (Cr), меди (Cu), ванадия (V), никеля (Ni), кобальта (Co), цинка (Zn), титана (Ti) и марганца (Mn)) в растворе, и

таким образом, на стадии кристаллизации образуется, помимо FeCl₂·xH₂O, один или более твердых гидратов хлоридов других металлов (M²⁺Cl₂·zH₂O, где M выбран из одного или более из хрома (Cr), меди (Cu), ванадия (V), никеля (Ni), кобальта (Co), цинка (Zn), титана (Ti) и марганца (Mn), z>0).

6. Способ по любому из пп.1-5, включающий

на стадии первого разделения, выполняемой после стадии выщелачивания, отделение твердых веществ от раствора FeCl_2 посредством разделения твердого вещества и жидкости, таким образом извлекая раствор FeCl_2 , по существу не содержащий твердых веществ, и

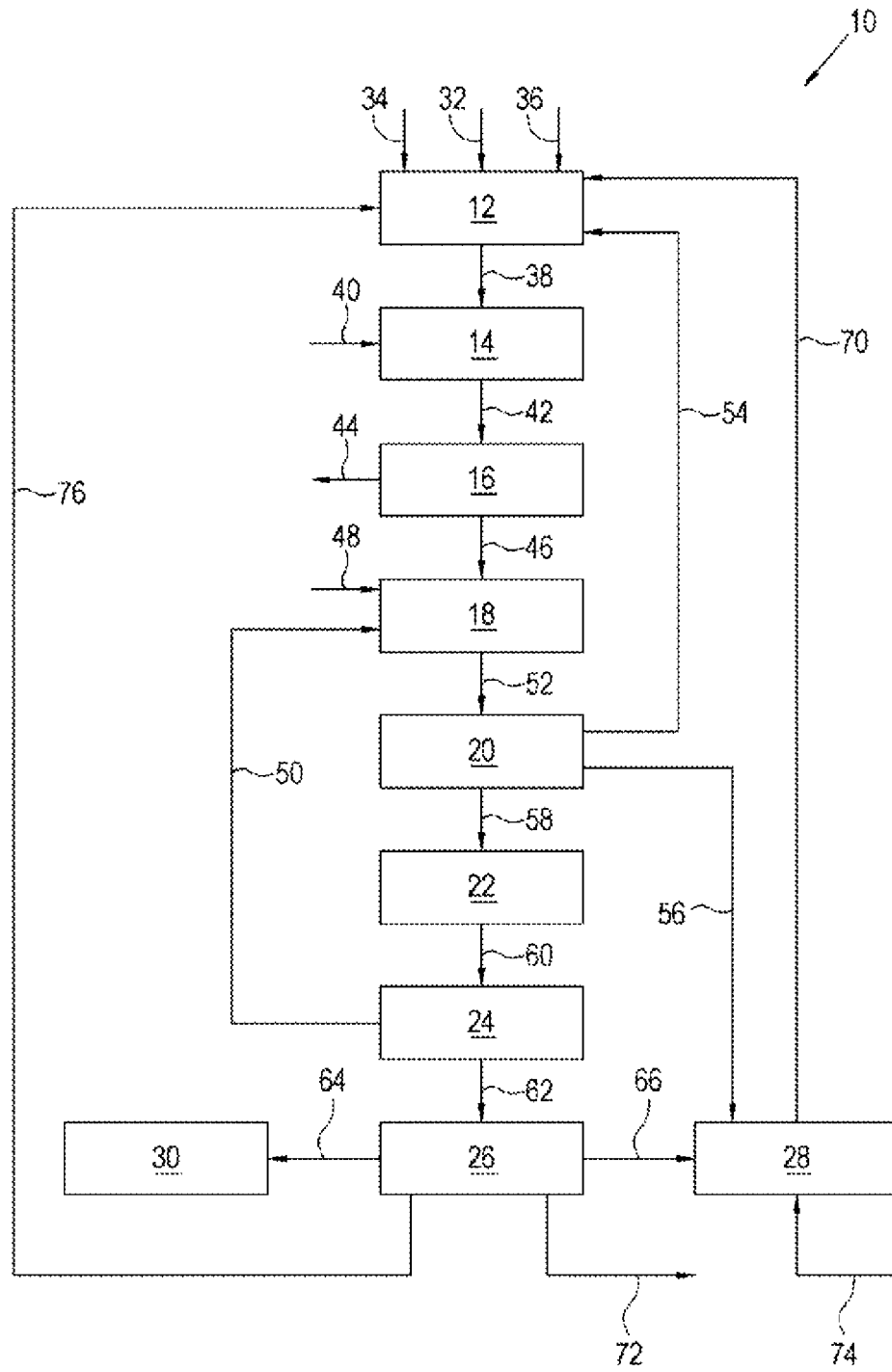
на стадии второго разделения, выполняемой после стадии кристаллизации и перед стадиями дегидратации и разложения, извлечение твердого $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и любого твердого $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, который кристаллизовался с $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ на стадии кристаллизации.

7. Способ по п.6, в котором на стадии дегидратации извлеченный твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ также подвергают дегидратации вместе с извлеченным $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, в результате чего, помимо $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, образуются дегидратированные гидраты других твердых хлоридов металлов или безводные хлориды металлов ($\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, где и $z > a \geq 0$).

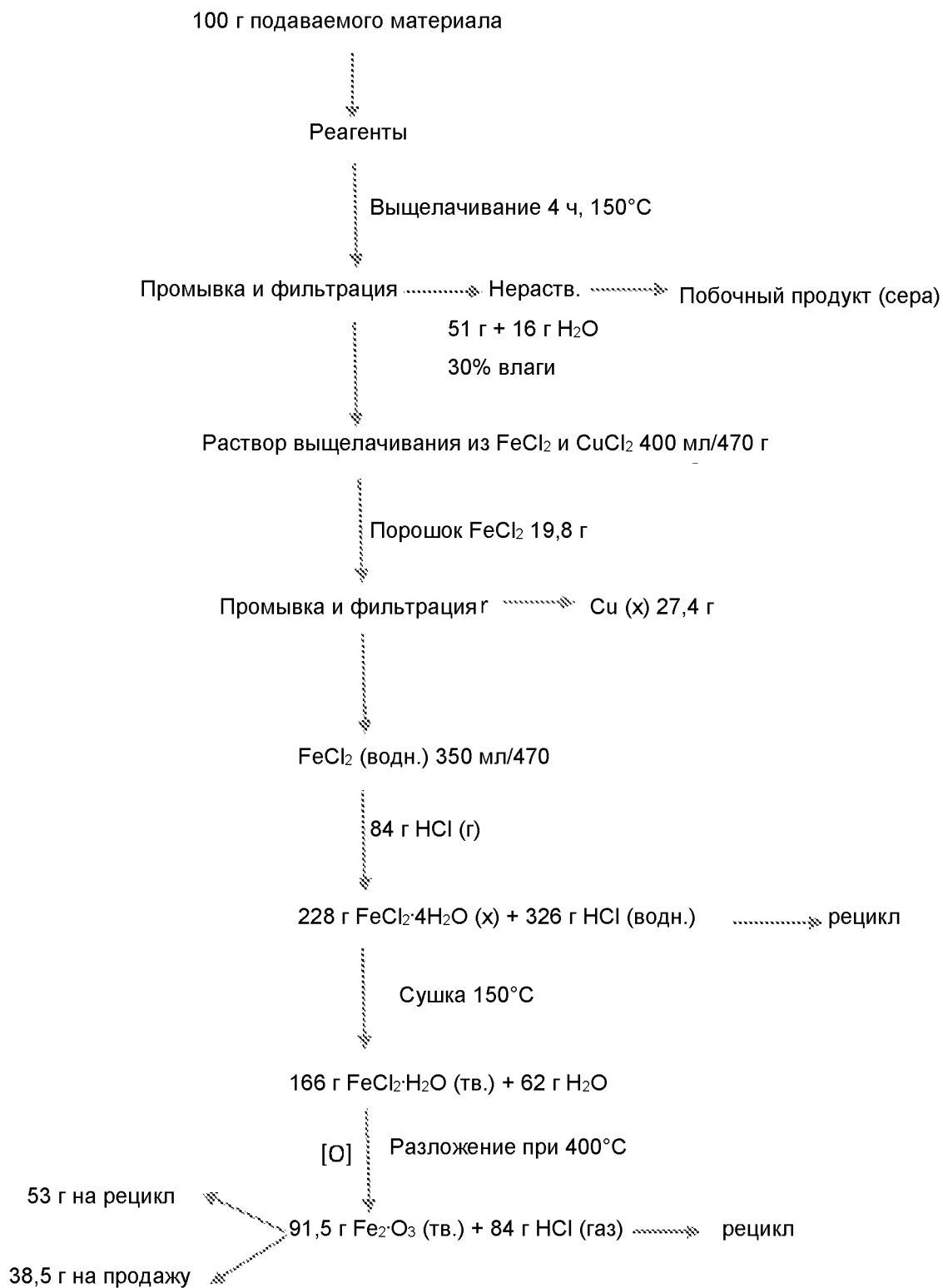
8. Способ по п.7, в котором твердый $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, извлеченный со стадии дегидратации, подвергают температурной обработке на стадии термического разложения вместе с $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, и термическое разложение $\text{FeCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ происходит с исключением твердого $\text{M}^{2+}\text{Cl}_2 \cdot a\text{H}_2\text{O}$, гидраты которого полностью дегидратируются на стадии термического разложения, таким образом образуя смесь твердого Fe_2O_3 и твердых безводных хлоридов других металлов (M^{2+}Cl_2).

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором стадию термического разложения выполняют при температуре выше 200°C , но не превышающей 600°C .

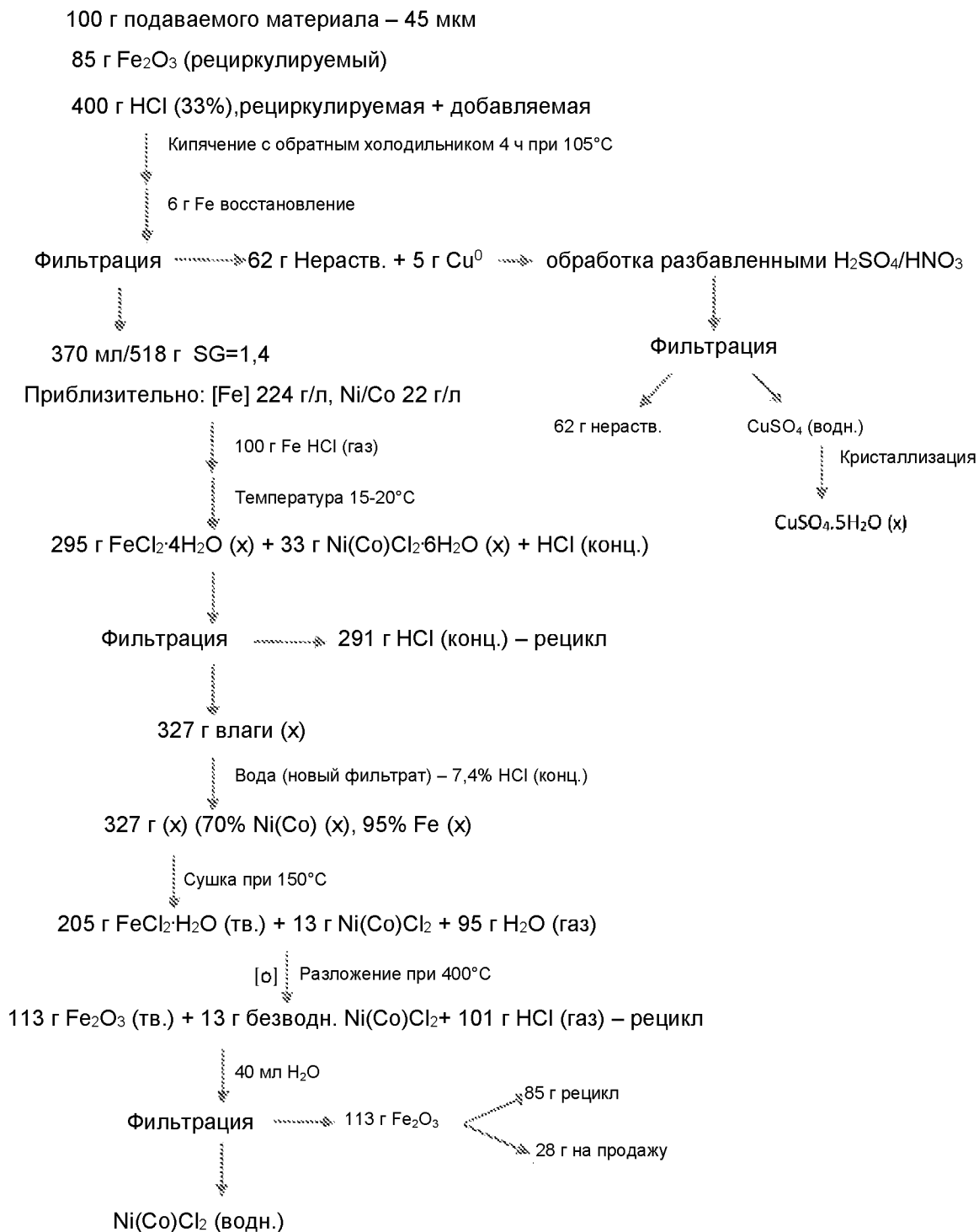
10. Способ по любому из пп.1-9, где $x=4$ и $y=1$.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3