

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035793**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.08.11

(21) Номер заявки
201791914

(22) Дата подачи заявки
2016.03.11

(51) Int. Cl. **C22B 3/16** (2006.01)
C22B 3/12 (2006.01)
C22B 15/14 (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ХАЛЬКОФИЛЬНОЙ ГРУППЫ

(31) **2015900865**

(32) **2015.03.11**

(33) **AU**

(43) **2018.03.30**

(86) **PCT/AU2016/050171**

(87) **WO 2016/141438 2016.09.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КЁРТИН ЮНИВЕРСИТИ (AU)

(72) Изобретатель:
**Икстин Джейкобас Джоаннес, Орэби
Ильсайед Абдельреди (AU)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2013023297**

Oraby E.A. and Eksteen J.J. "A New Process For Copper Leaching From Copper And Copper-Gold Resources" Journal of Engineering Sciences, Vol. 42, No. 6, November 2014, pp. 1440-1449 [retrieved from internet on 14 July 2016] <URL: http://www.aun.edu.eg/journal_files/269_J_8407.pdf (The whole document particularly, page 1440-1446) **WO-A1-2015031943**

(57) Способ селективного извлечения по меньшей мере одного элемента халькофильной группы (CPM), как определено в данном документе, из материала, содержащего CPM и один или несколько элементов, не относящихся к халькофильной группе (NCE), как определено в данном документе, при этом указанный способ включает приведение в контакт материала со щелочным раствором, содержащим выщелачивающее средство, содержащее аминокислоту или ее производное, с целью обеспечения селективного выщелачивания CPM из материала с получением продукта выщелачивания, содержащего CPM, и остатка, содержащего NCE; и извлечение CPM из продукта выщелачивания.

B1**035793****035793****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Раскрыт способ селективной экстракции и извлечения ряда элементов, которые принадлежат к важной с экономической точки зрения группе элементов, определенных в данном документе как "элементы халькофильной группы", в отличие от других элементов, менее важных с экономической точки зрения. Способ можно применять для селективного извлечения из руд или рудных концентратов. Однако настоящее раскрытие должно широко интерпретироваться в том смысле, что способ можно применять для селективного извлечения из других металлосодержащих материалов, таких как производственные промежуточные продукты и/или вторичные материалы или материалы, представляющие собой отходы.

Уровень техники

Множество значимых с экономической точки зрения элементов в природе заключены в матрицы минералов или горных пород со значительными количествами кислотопоглощающих минералов и других элементов, не являющихся важными с экономической точки зрения, или элементов жильной породы. Если целевые металлы имеют достаточно высокое содержание в руде и минерализуются предпочтительно в виде сульфидов, то их можно подвергать обогащению и концентрированию посредством флотации с последующим плавлением и очисткой, что представляет собой традиционный металлургический способ обработки сульфидов. Однако вследствие истощения ресурсов и запасов высокосортных руд, поддающихся традиционной переработке посредством обогащения, флотации, плавления, очистки руды, были оценены различные гидрометаллургические подходы. Если минеральный концентрат можно получить из руды, то другой вариант переработки может заключаться в замене стадии плавления (которая является капиталоемкой) на гидрометаллургическую стадию. Гидрометаллургическая переработка зачастую включает выщелачивание в кислой области pH или (реже) в щелочной области pH. Несмотря на то, что щелочное выщелачивание применяли ранее для выщелачивания некоторых металлов, таких как золото и медь, из руд, было достигнуто очень мало успехов в выщелачивании других металлов в щелочных растворах, отличных от токсичных соединений, таких как аммиак и цианид, и при этом из-за того, что требовались большие количества аммиака или цианида, что оказывало соответствующие последствия на затраты и безопасность, данные альтернативные способы не нашли значительного промышленного применения.

За исключением выщелачивания золота и серебра цианидное выщелачивание в щелочной среде так и не получило широкого признания. Ввиду повышения сложности минерального состава руд, содержащих золото и серебро, и относительной невозможности в достаточной степени извлечь реагент (цианид) (в частности, вследствие множества форм нахождения и реакций превращения цианида), даже цианид рассматривали в качестве приемлемого выщелачивающего средства. Ввиду того, что многие сульфиды металлов разлагают цианиды (разлагатели цианидов), а также цианид с легкостью разлагается с применением более сильных окислителей (таких как пероксид водорода), расход цианида, как правило, является очень высоким при использовании комплексных химических лигандов, при этом возможно образование множества цианидных комплексов, и изменения комплексов зависят от соотношений цианида и металла и pH. Образование тиоцианата, цианата, ферроцианида/феррицианида и летучей синильной кислоты всецело способствует механизмам потери цианида, обеспечивая слабое извлечение выщелачивающего средства в некоторых системах. Кроме того, цианиды, такие как цианид натрия, и цианиды других щелочных металлов (как, например, калия) и щелочно-земельных металлов (как, например, кальция), создают ряд проблем, преимущественно вследствие их токсичности, нормативных ограничений, высокого углеродного следа и низкой селективности по отношению к низкосортным рудам.

Современные альтернативные цианиду выщелачивающие средства также создают много проблем. Несмотря на то, что тиосульфат натрия был предложен в качестве альтернативного выщелачивающего средства для золота, он является дорогостоящим, для него необходимы дополнительное количество меди (в форме Cu^{2+}) в качестве окислителя (если уже не присутствует в руде, содержащей золото), а также летучий и вредный аммиак для стабилизации системы выщелачивания. Он является применимым только для ограниченного числа содержащих золото руд. Более того, его нельзя экономично получать на месте, при этом для него необходимо сложное последующее отделение, и он не является биологически разлагаемым.

Аммиачное выщелачивание как таковое не получило признания, за исключением нескольких случаев с характерной нишей применения, и, как было обнаружено, является непригодным для выщелачивания недробленой руды. Аммиак (в качестве выщелачивающего средства) может испаряться, окисляться, является ядовитым, и он требуется в больших количествах, и в то же время, растворимость газообразного аммиака в воде ограничена и понижается со снижением температуры. (Как применяется в данном документе, ссылка на "аммиак" включает гидроксид аммония).

В отличие от вышеупомянутых щелочных способов более широко использовались способы кислотного выщелачивания. Эти кислотные способы имеют многочисленные проблемы, и наиболее часто применяемая кислота, серная кислота (добавляемая либо получаемая в ходе сульфидного окисления), будет обсуждаться ниже.

В способах биологического окисления в ходе выщелачивания сульфиды целевых металлов окисляют и растворяют в кислых средах. Важно поддерживать pH ниже 3 для гарантии того, что основной

окислитель (трехвалентное железо) останется растворенным. Свыше этого значения pH трехвалентное железо осаждается и окислитель уходит из раствора.

Многие минеральные отложения содержат большое количество кислотопоглощающих и щелочных минералов, таких как кальцит, магнезит, доломит, трона, сидерит и т.д., которые поглощают кислоту и повышают pH, что может приводить к нежелательному и непреднамеренному осаждению металлов. Это особенно проблематично в системах, в которых pH может изменяться с течением времени и в зависимости от пространственного направления, как, например, при кучном выщелачивании, выщелачивании из отвалов, чановом выщелачивании и выщелачивании на месте залегания.

В области pH ($\text{pH} < 2$), при которой кислород и трехвалентное железо являются эффективными окислителями, может происходить значительное растворение диоксида кремния (SiO_2), магния, железа и алюминия. В данных реакциях потребляется кислота, но что более проблематично, эти соединения чувствительны к изменению pH с вероятностью осаждения в виде гелеобразных осадков, которые не могут быть эффективно отделены от маточного раствора, содержащего целевой металл.

Поскольку большинство отложений руды содержат значительные количества кальция, реакция с серной кислотой дает осадок в виде гипса, который повышает вязкость и может приводить к снижению пористости в системах кучного выщелачивания и выщелачивания на месте залегания.

В случае приведения в контакт кислот с карбонатными минералами выделяется диоксид углерода. Это проблематично при выщелачивании на месте залегания, поскольку пузырьки газа могут закупоривать поры.

Многие сульфиды обеспечивают совместное получение элементарной серы в качестве продукта выщелачивания. Эта элементарная сера может существенно пассивировать целевые минералы и металлы, подлежащие выщелачиванию, или вовсе задерживать выщелачивание. Это особенно проблематично, когда благородные металлы ассоциированы с сульфидами. Элементарная сера также может приводить к закупориваниям пор в системах, зависящих от хорошей пористости руды.

Кислоты зачастую неизбежны в отношении своего эффекта растворения, при этом они зачастую растворяют значительные количества нецелевых металлов. Это приводит к ухудшению контроля химического состава раствора.

Конструкционные материалы, как правило, связаны с проблемами. Окисленная водная серная кислота высококоррозионна для большинства металлических конструкционных материалов.

Пероксид водорода не является эффективным окислителем в кислых средах, поскольку он склонен очень быстро разлагаться (быстрее, чем требуемая скорость окисления) с высвобождением кислорода.

Способы электрохимического извлечения (из растворов сульфатов) связаны с образованием кислотного тумана в процессе извлечения металлов.

Способы сульфидного осаждения связаны с риском образования в кислой среде высокоядовитого и вредного сероводорода.

Другие кислотные среды, такие как хлористоводородная кислота с NaOCl, хлором или кислородом в качестве окислителей являются высококоррозионными, а также, как правило, неизбежны в отношении своего свойства растворения минералов. Более того, жильные минералы являются растворимыми в хлористоводородной кислоте (по сравнению с серной кислотой), за счет чего высвобождают еще больше нежелательных соединений в раствор. Нейтрализация избытка кислоты является проблематичной, поскольку хлорид-ион, который остается после цикла выщелачивания, остается растворимым и характеризуется склонностью к накоплению в системах выщелачивания.

Другие кислоты (азотная, фтороводородная, фосфорная, другие галогенсодержащие кислоты) характеризуются проблемами, связанными с вредными испарениями, разложением, стоимостью, доступностью, способностью к нейтрализации, конструкционными материалами и т.д.

Большинство кислот либо неизбежны в отношении растворения минералов, либо не обладают достаточной селективной способностью к комплексообразованию, либо характеризуются значительными проблемами, связанными с извлечением и рециркулированием реагентов. Аспекты техники безопасности, охраны здоровья и окружающей среды, хоть и затрагивают случай крайней необходимости, как правило, более проблематичны в кислотных средах, в частности, в случае способов извлечения металлов, таких как электрохимическое извлечение и сульфидное осаждение. Растворимость диоксида кремния и вероятность осаждения геля вместе с другими гелеобразными осадками из растворенного железа и окиси алюминия создает большие проблемы с вероятным образованием "медуз" в циклах экстракции растворителем или липких/вязких покрытиях на гранулах смолы для IX, что может уменьшать эффективность процедур экстракции и очистки.

Вышеприведенные ссылки на предшествующий уровень техники не являются признанием того, что данный уровень техники является частью общедоступных сведений для рядового специалиста в данной области техники. Вышеприведенные ссылки также не предназначены для ограничения применения устройства и способа, раскрытых в данном документе.

Краткое описание раскрытия

С целью упрощения рассмотрения настоящего раскрытия ссылка будет сделана на гольдшмидтовскую классификацию Периодической таблицы, которая представляет собой геологическую, а не химическую

скую классификацию элементов. Периодическая таблица согласно Гольдшмидту представлена на фиг. 1.

В Периодической таблице согласно Гольдшмидту элементы классифицированы на 5 широких групп: литофилы (элементы, "любящие" горные породы/породообразующие или "любящие" силикаты), сидерофилы ("любящие" железо), халькофилы ("любящие" серу/сульфиды), атмофилы и синтетические элементы. Настоящее рассмотрение будет сосредоточено на переходных металлах между халькофилами (cp) и сидерофилами (sp).

Настоящее раскрытие основано на неожиданном открытии того, что группа элементов, включающая соответствующие представители халькофильных элементов и сидерофильных элементов (в дальнейшем в данном документе совместно называются "элементами халькофильной группы" или "CPM"), может селективно выщелачиваться в отличие от элементов, не относящихся к халькофильной группе (или "NCE") путем выщелачивания с применением щелочного раствора, содержащего аминокислоту или ее производное в качестве основного выщелачивающего средства. Выщелачивание можно осуществлять с применением катализатора или без него. Реакции со щелочными выщелачивающими средствами на основе аминокислоты могут проходить без содействия катализаторов, однако применение небольших количеств катализатора может повысить скорость выщелачивания и понизить температуру, при которой могут быть достигнуты высокие скорости выщелачивания (с аминокислотами).

CPM и соответствующие им классификации согласно Гольдшмидту включают кобальт (sp), никель (sp), медь (cp), цинк (cp), родий (sp), палладий (sp), золото (sp), серебро (cp), кадмий (cp), индий (cp), иридий (sp), платину (sp), ртуть (cp), галлий (cp), германий (cp), мышьяк (cp), висмут (cp), олово (cp), свинец (cp) и таллий (cp).

Авторы настоящего изобретения признали, что относящиеся к сидерофилам представители CPM, перечисленные выше, также характеризуются высоким сродством к сере, помимо их сродства к железу (в форме сплавов), и, как правило, являются более благородными или менее реакционноспособными (LR), в частности, в отношении их сродства к кислороду с образованием оксидов. Некоторые другие металлы (железо, молибден, марганец, рутений, осмий, рений) также классифицируют как сидерофилы в гольдшмидтовской системе классификации, однако они являются более реакционноспособными (MR) сидерофилами. Эти более реакционноспособные (MR) сидерофилы характеризуются высоким сродством к кислороду и склонны образовывать устойчивые оксиды по сравнению с менее реакционноспособными (LR)/более благородными сидерофилами, стоящими в тех же рядах Периодической таблицы. Следовательно, граница между сидерофилами LR и MR проходит между группами 8 и 9 Периодической таблицы, при этом сидерофилы LR расположены справа от этой черты, а сидерофилы MR расположены слева от этой черты.

Следовательно, CPM включают сидерофилы LR и халькофилы вплоть до некоторых элементов из группы 14 Периодической таблицы включительно. Другими словами, CPM включают Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb и Bi. В одном варианте осуществления CPM могут включать Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ir, Pt, Hg, Tl, Pb и Bi. В другом варианте осуществления CPM могут включать Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Rh, Pd, Cd, In, Sn, Ir, Pt, Hg, Tl, Pb и Bi. В дополнительном варианте осуществления CPM могут включать Co, Ni, Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi.

В одном варианте осуществления CPM могут включать сидерофильные и халькофильные элементы из групп 9-12 Периодической таблицы (вариант Периодической таблицы показан на фиг. 1).

В другом варианте осуществления CPM могут включать сидерофильные элементы из групп 9 и 10 Периодической таблицы. CPM могут дополнительно или взамен этого включать халькофильные элементы из группы 12.

Элементы, не относящиеся к халькофильной группе (NCE), включают все элементы, которые не являются представителями CPM, при этом они включают

MR-сидерофилы;

литофилы (lp) (элементы, "любящие" горные породы/породообразующие или "любящие" силикаты), образующие основные компоненты земной коры и зачастую встречающиеся в форме оксидов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов и гидроксидированных силикатов или минералов, содержащих галогеновые группы (в частности, фтор и хлор). Они являются основными компонентами жильных минералов (т.е. минералов пустой породы) в рудах, при этом недостаток металлов, относящихся к халькофильным металлам (CPM), является целесообразным для экономически оправданного извлечения.

Литофилы включают

щелочные металлы (литий, натрий, калий, т.е. элементы из группы 1 Периодической таблицы);

щелочно-земельные металлы (бериллий, магний, кальций, стронций, барий, т.е. элементы из группы 2);

лантаниды (редкоземельные), актиниды (в том числе уран и торий) и реакционноспособные и "любящие" кислород металлы (образующие очень устойчивые оксиды), такие как из групп 3-8 Периодической таблицы;

элементы, обычно относящиеся к неметаллам, обычно встречающиеся в группах 13-18 Периодической таблицы (PT), элементы, стоящие справа (группы больших номеров) элементов, являющихся полуметаллами/полуметаллами (при этом полуметаллы представляют собой бор, кремний, мышьяк и теллур);

и другие литофильные элементы, такие как бор, алюминий, кремний, фосфор, кислород и галогены.

В первом аспекте раскрывается способ селективного извлечения по меньшей мере одного элемента халькофильной группы (CPM), как определено в данном документе, из материала, содержащего CPM и один или несколько элементов, не относящихся к халькофильной группе (NCE), как определено в данном документе, при этом указанный способ включает:

(i) приведение в контакт материала со щелочным раствором, содержащим выщелачивающее средство, содержащее аминокислоту или ее производное, с целью обеспечения селективного выщелачивания CPM из материала с получением продукта выщелачивания, содержащего CPM, и остатка, содержащего NCE; и

(ii) извлечение CPM из продукта выщелачивания.

Применяемый в данном документе термин "аминокислота" означает органическое соединение, содержащее как функциональную карбоксильную группу (-COOH), так и функциональную аминогруппу (-NH₂). Во многих случаях аминокислота содержит группу -CHR или CH₂. В большинстве случаев аминогруппа (-NH₂) и карбоксильная группа (-COOH) соединяются с одной и той же соединяющей группой -CHR или -CH₂ и относятся к первичным α-аминокислотам. Группа "R" в соединяющей группе -CHR может находиться при любой органической структуре, такой как алифатические углеводородные группы, вплоть до комплексных органических структур, включая ароматические группы, гетероциклические группы и группы полиядерных комплексов или различные другие органические группы. В своей простейшей форме R-группа представляет собой лишь атом водорода, в случае чего молекула приобретает вид простейшей первичной α-аминокислоты, называемой глицином.

Материал, содержащий CPM и один или несколько NCE, может предусматривать руду или рудный концентрат (в данном документе совместно именуемые как "руда" для простоты рассмотрения). Материал может в качестве альтернативы предусматривать материал, представляющий собой отходы, в том числе отходы горного производства, такие как отходы обогащения, промышленные отходы, такие как летучая зола, или электронные отходы ("е-отходы"), такие как компьютеры, клавиатуры, телевизоры, мобильные телефоны и т.д. Несмотря на то, что следующее рассмотрение будет сосредоточено на применении способа селективного извлечения для обработки руд, следует понимать, что он не ограничивается этим и является применимым для всех твердых материалов, содержащих CPM.

CPM наиболее часто встречается в рудах в форме сульфидных минералов, тем не менее, также могут часто встречаться оксидные, арсенидные, сульфоарсенидные, самородные металлы, сульфатные, карбонатные, хлоридные, силикатные, гидроксидированные соли и гидроксидные минералы CPM. Природные минералы на основе этих CPM зачастую размещаются в виде небольших минеральных зерен в силикатных вмещающих горных породах (матрице), которые также содержат оксиды металлов, и карбонаты щелочно-земельных металлов, и литофильные (Ip) металлы (металлы из групп 3-6). В гидрометаллургии эти литофильные (Ip) и реакционноспособные металлы либо весьма устойчивы к выщелачиванию в умеренно щелочном растворе, либо, если растворимы, являются нежелательными в щелоках от выщелачивания, где CPM из групп 9-12 являются целевыми для экономически выгодного извлечения. Как применяется в данном документе, "умеренно щелочной раствор (MAS)" относится к водным растворам с pH в диапазоне от 7 до 13. Эти минералы на основе литофилов (Ip) и более реакционноспособных сидерофилов (MR-sp) зачастую полностью или частично растворимы в кислотах. Кроме того, многие из этих литофилов также становятся растворимыми в сильнощелочных (pH >13) растворах.

Следовательно, группировки минералов, относящиеся к настоящему изобретению, представляют собой

литофильные металлы и минералы на их основе (Ip),

менее реакционноспособные сидерофилы (LR-sp),

более реакционноспособные сидерофилы (MR-sp),

халькофильные металлы и минералы на их основе (sp),

халькофильные металлы, включая менее реакционноспособные сидерофилы (CPM = sp + LR-sp).

Следовательно, было бы желательно иметь способ, посредством которого можно осуществлять селективное выщелачивание CPM в умеренно щелочном растворе (MAS) с pH в диапазоне 7 < pH < 13, при этом без растворения компонентов MR-sp и Ip, которое может приводить к нерациональному расходу реагентов и затратам на обработку.

Кроме того, также было бы желательным, если реагент, применяемый для осуществления выщелачивания CPM, можно было бы извлекать простым и экономически оправданным способом и рециркулировать для повторного использования.

Более того, желательно, чтобы минералы на основе металлов из группы 1-8 значительно не реагировали с реагентами для выщелачивания и не потребляли их или не изменяли pH или окислительно-восстановительный потенциал ("ORP" или "Eh") реакционной системы. Также желательно, чтобы после выщелачивания CPM можно было извлечь из раствора с применением ряда способов, известных специалистам в данной области техники. Кроме того, вследствие высокой стоимости большинства реагентов, желательно, чтобы извлечения реагентов можно было достичь без разрушения реагентов. Это может

предусматривать сохранение реагентов в их исходном состоянии или восстановление реагентов в их исходное состояние с применением либо более дешевых реагентов, либо источников энергии (как, например, при электрохимическом извлечении).

Соответственно, раскрывается способ селективного извлечения по меньшей мере одного СРМ посредством выщелачивания с помощью щелочного раствора, содержащего аминокислоту или ее соль. Соль может представлять собой соль щелочного металла, например глицинат натрия или калия. В качестве альтернативы соль может представлять собой соль щелочно-земельного металла (например, кальциевую соль).

Щелочной раствор может содержать более чем одну аминокислоту или ее соль.

Щелочной раствор также может содержать окислитель, как, например, если СРМ присутствует в форме соединения/минерала, для которых требуется окисление, чтобы получить СРМ в его окисленном состоянии, и связывание с любым неметаллом или семиметаллом (такой как сера, мышьяк, висмут, сурьма) для перехода в его окисленное анионное состояние (например, без ограничения серы в сульфат, мышьяка в арсенат, сурьмы в антимонит). И наоборот, если СРМ присутствует в окисленной форме, такой как карбонат, оксид, сульфат или гидроксид, то окислитель может не потребоваться.

Щелочной раствор должен предпочтительно, по сути, не содержать специальных добавок в виде вредных соединений, таких как тиосульфатсодержащие или аммонийсодержащие соединения, по причинам, изложенным в "уровне техники" выше. В большинстве случаев это будет означать, что щелочной раствор, по сути, не содержит эти вредные соединения. Однако могут иметь место случаи, когда эти вредные соединения появляются в растворе *in situ* вследствие непредусмотренных реакций в растворе.

Соответственно, во втором аспекте предусматривается способ селективного извлечения по меньшей мере одного элемента халькофильной группы (СРМ), как определено в данном документе, из материала, содержащего СРМ и один или несколько элементов, не относящихся к халькофильной группе (NCE), как определено в данном документе, при этом указанный способ включает:

(i) приведение в контакт материала со щелочным выщелачивающим средством, которое, по сути, не содержит добавленного тиосульфата или аммиака и которое содержит аминокислоту или ее соль, с целью обеспечения селективного выщелачивания СРМ из материала с получением продукта выщелачивания, содержащего СРМ, и остатка, содержащего NCE; и

(ii) извлечение СРМ из продукта выщелачивания.

Так как аминокислота или соль аминокислоты сами по себе являются эффективным выщелачивающим средством, щелочной раствор может дополнительно включать небольшое количество катализатора, который усиливает выщелачивающее действие аминокислоты или ее соли и/или может обеспечивать снижение температурного режима для процесса выщелачивания. Таким образом, основным выщелачивающим средством все же является аминокислота или ее соль. Катализатор может предусматривать один или несколько из следующих соединений: йод и/или смеси с йодом, бром и/или смеси с бромом, тиомочевина, соли меди и цианид в его различных солевых формах или смеси этих соединений. В одном варианте осуществления катализатор предусматривает цианистую соль (такую как цианид натрия). В другом варианте осуществления катализатор представляет собой слаборастворимый цианид меди (CuCN), который становится растворимым в щелочной среде глицина и катализирует выщелачивание СРМ. Катализатор может повышать скорость выщелачивания СРМ. В частности, катализатор может повышать скорость выщелачивания благородных металлов, а также неблагородных халькофильных металлов.

Во всех случаях, когда добавляют катализатор, весовое соотношение аминокислоты и катализатора составляет более чем 2:1 (в свою очередь, катализатор предпочтительно не составляет более чем 33 вес.% в пересчете на общий вес аминокислоты и катализатора). Весовое соотношение аминокислоты и катализатора может составлять более чем 3:1. Однако, как правило, соотношение аминокислоты (например, глицина) и катализатора превышает данное значение, как, например, составляет не менее чем 10:1. В одном варианте осуществления минимальное весовое соотношение аминокислоты и катализатора составляет 100:1. Весовое соотношение может составлять не более чем 1000:1, в частности, если присутствуют высокие соотношения неблагородных металлов СРМ (например, Ni, Cu, Co, Zn, Pb) и благородных металлов СРМ (Au, Ag, Pt, Pd, Rh, Ir).

Концентрация катализатора в щелочных растворах может составлять не более чем 300 ppm (или 300 мг/кг в растворе), при этом обычные минимальные концентрации аминокислоты составляют более чем 1200 мг/кг в растворе. Поскольку катализаторы могут быть дорогостоящими, неизвлекаемыми или токсичными, обычной целью является сведение к минимуму их применения в системе на основе смеси в такой мере, чтобы только обеспечивалось повышение скорости реакции выщелачивания с помощью аминокислоты. В отличие от этого, аминокислота является выщелачивающим средством и "носителем" для металла в растворе, поэтому она должна присутствовать в большей концентрации. Соответственно, катализатор присутствует в меньшем количестве, чем выщелачивающее средство на основе аминокислоты.

В одном варианте осуществления селективное выщелачивание СРМ приводит к тому, что большое количество минералов на основе NCE, изначально присутствующих во вмещающей горной породе/руде/концентрате, остаются в остатке от выщелачивания.

В одном варианте осуществления выщелачивание можно проводить "на месте залегания" или "на месте происхождения" (т.е. в подземной толще горных пород, вскрытой посредством использования группы скважин). В другом варианте осуществления выщелачивание может предусматривать выщелачивание из отвалов, такое как выщелачивание отбитых, но нераздробленных частиц размером, как правило, менее чем 200 мм. В другом варианте осуществления выщелачивание может предусматривать кучное выщелачивание, такое как выщелачивание крупных раздробленных частиц размером, как правило, менее чем 25 мм. В другом варианте осуществления выщелачивание может предусматривать чановое выщелачивание, такое как выщелачивание мелкодробленных частиц размером, как правило, менее чем 4 мм. В другом варианте осуществления выщелачивание может предусматривать выщелачивание в резервуаре с перемешиванием, такое как выщелачивание размолотого материала, имеющего частицы размером, как правило, менее чем приблизительно 0,1 мм/100 мкм. В другом варианте осуществления выщелачивание можно проводить в автоклавах для выщелачивания под давлением, и оно может предусматривать выщелачивание частиц, размер которых, как правило, составляет менее чем 100 мкм.

Способ включает применение аминокислот или их солей (особенно солей щелочных металлов/щелочно-земельных металлов). Аминокислота может предусматривать α -аминокислоту. Аминокислота может предусматривать одну или несколько из глицина, гистидина, валина, аланина, фенилаланина, цистеина, аспарагиновой кислоты, глутаминовой кислоты, лизина, метионина, серина, треонина и тирозина.

В одном варианте осуществления аминокислота может представлять собой глицин (Gly) (химическая структура которого определяется формулой $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$). Глицин представляет собой простую аминокислоту, которую легко и недорого получают в промышленном масштабе, при этом она имеет наибольшую вероятность применения в промышленности. Следующее рассмотрение будет сосредоточено на применении глицина и его солей в качестве аминокислоты, однако следует понимать, что настоящее изобретение распространяется и на другие аминокислоты. "Глицин" может относиться к аминокислоте, общеизвестной под этим названием, или любым ее солям со щелочными металлами (таким как глицинат натрия или калия). Другие распространенные названия глицина включают аминокусусную кислоту или аминокотановую кислоту. В одном варианте осуществления аминокислота представлена в водном растворе гидроксида щелочного металла или щелочно-земельного металла (такого как гидроксид натрия или калия или гидроксид кальция).

Глицин и/или его соли представляют собой предпочтительную аминокислоту ввиду их крупномасштабного получения и доступности в большом количестве;
 низкочастотного получения;
 простоты транспортировки;
 низкой стоимости и
 низкого молекулярного веса.

При том, что другие аминокислоты можно применять вместо глицина (или в дополнение к нему), они, как правило, являются более дорогостоящими, и любое преимущество в отношении производительности зачастую не может быть оправдано дополнительными понесенными расходами. Глицин характеризуется очень высокой растворимостью в воде, как и глицинаты СРМ. Он термически устойчив, а также устойчив в присутствии мягких окислителей, таких как разбавленный пероксид водорода, диоксид марганца и кислород. Он нетоксичен, и многие глицинаты СРМ имеют низкую или более низкую токсичность (по сравнению с их соответствующими цианидами, галогенидами или сульфатами). Он представляет собой безвредный для окружающей среды и устойчивый реагент. Возможность легкой регенерации, извлечения и повторного использования глицина в щелочных растворах является одной из его наиболее важных характеристик с экономической точки зрения. Щелочной характер выщелачивания позволяет использовать дешевые конструкционные материалы, такие как мягкая сталь.

Концентрация аминокислоты в растворе может варьировать от 0,1 до 240 г/л. Концентрация аминокислоты может составлять не менее чем 3,75 г/л и в одном варианте осуществления может составлять не менее чем 16 г/л. Максимальная концентрация аминокислоты может составлять 60 г/л, и в другом варианте осуществления концентрация аминокислоты составляет не более чем 37,8 г/л.

Источник щелочности в щелочном растворе может предусматривать водный раствор гидроксида щелочного металла, такого как гидроксид натрия или калия. Концентрация гидроксида щелочного металла может составлять не менее чем 0,4 г/л, как, например, от 0,9 г/л. Максимальная концентрация гидроксида щелочного металла может составлять 17,4 г/л, и в одном варианте осуществления она составляет не более чем приблизительно 10 г/л.

В другом варианте осуществления щелочной раствор может предусматривать водный раствор гидроксида щелочно-земельного металла, такого как гидроксид кальция. Концентрация гидроксида щелочно-земельного металла может составлять не менее чем 0,8 г/л, как, например, от 1,5 г/л. Максимальная концентрация гидроксида щелочно-земельного металла может составлять приблизительно 20 г/л, и в одном варианте осуществления она составляет не более чем приблизительно 15 г/л.

Источник щелочности не включает аммиак, который, как отмечено ранее, по сути, отсутствует в щелочном растворе по причинам, связанным с токсичностью и растворимостью.

Способ селективного извлечения можно осуществлять в диапазоне температур. В одном варианте осуществления способ осуществляют при температуре окружающей среды или при слегка повышенных температурах. Способ можно осуществлять при температуре от -10 до 200°C, как, например, от 0 до 100°C. В другом варианте осуществления способ осуществляют при температуре от 25 до 65°C.

Способ селективного извлечения в целях удобства можно осуществлять при атмосферном давлении (от давления над средним уровнем моря до низких значений атмосферного давления на высоте около 6000 м над средним уровнем моря). Однако в некоторых вариантах осуществления способ можно осуществлять при повышенном давлении или при давлении ниже атмосферного.

В одном варианте осуществления окислитель может предусматривать мягкий окислитель. Окислитель может предусматривать кислородсодержащий газ, такой как кислород или воздух. В другом варианте осуществления окислитель может предусматривать пероксид, такой как разбавленный водный раствор пероксида водорода.

Стадию выщелачивания (i) можно выполнять в присутствии различных количеств растворенного кислорода, который можно обеспечивать, например, посредством аэрации или продувки кислородом. Значения концентрации растворенного кислорода (DO) могут варьировать от 0,1 до 100 мг/л раствора, например от 8 до 30 мг/л, в зависимости от потребности в кислороде (OD) для СРМ в растворе и давления, при котором ведется процесс выщелачивания.

В качестве альтернативы или в дополнение, окислитель может предусматривать пероксид, такой как пероксид водорода. Концентрация пероксида может составлять более чем 0,01%, как, например, по меньшей мере 0,5%. В одном варианте осуществления концентрация пероксида может составлять менее чем 5%, как, например, менее чем 3%.

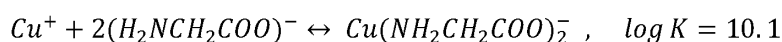
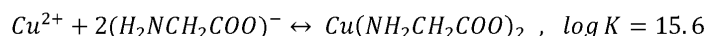
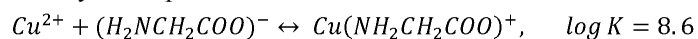
Стадию выщелачивания (i) осуществляют в щелочных условиях. В одном варианте осуществления способ осуществляют с применением умеренно щелочного раствора, имеющего pH в диапазоне от 7 до 13. В другом варианте осуществления диапазон pH составляет от 7 до 11,5. В другом варианте осуществления pH составляет от 8 до 10.

В способе можно применять различные типы воды, т.е. водопроводную воду, речную воду, морскую воду, а также солевые и гиперсолевые растворы со значительным уровнем растворенных солей, содержащих ионы натрия, магния, кальция, хлорид-ионы, сульфат-ионы и карбонат-ионы, в растворах.

Материал, содержащий СРМ, и щелочное выщелачивающее средство вступают в реакцию с обеспечением выщелачивания СРМ в продукт выщелачивания. Без ограничения какой-либо теорией, полагают, что в результате выщелачивания образуется комплекс глицинат-металл (MGC) или комплекс аминокислота-металл (MAAC). Применяемый в данном документе термин MGC также предназначен для включения MAAC. MGC относится к комплексам глицината с СРМ, в отличие от NCE. Однако комплексы глицинат-металл NCE встречаются в кислой области (pH < 7), эти NCE с трудом образуют комплексы в области pH, характерной для MAS (т.е. от 7 до 13), что обеспечивает возможность селективного выщелачивания СРМ.

Соотношение твердого материала, содержащего СРМ, и щелочного выщелачивающего средства может варьировать. Например, в случае выщелачивания на месте залегания соотношение твердого вещества и жидкости, вероятнее всего, будет выше, как, например, не более чем 100:1. При выщелачивании в резервуаре с перемешиванием соотношение твердого вещества и жидкости, вероятнее всего, будет намного ниже, как, например, около 40:60 или 2:3 в пересчете на вес (т.е. 40 кг твердого вещества на 60 кг водного раствора). В случае выщелачивания минеральных концентратов соотношение может быть даже ниже, как, например, около 10 кг твердых веществ на 90 кг водного раствора (т.е. 1:9).

Целесообразным может быть добавление солей меди (например, сульфата меди(II)) к выщелачивателю в ходе стадии выщелачивания. Это добавление может быть целесообразным, если СРМ присутствуют в руде в окисляемой форме, как, например, в форме самородных металлов или сульфидов. Однако оно может быть нецелесообразным, если СРМ не являются окисляемыми, как, например, если они присутствуют как оксиды, карбонаты или силикаты. Можно применять изначальную концентрацию меди в растворе от низких уровней вплоть до 1 вес.% (на момент начала выщелачивания). Было обнаружено, что глицинат меди имеет две устойчивые формы комплекса, как в виде глицината меди(I), так и глицината меди(II), как показано в следующих реакциях:



Устойчивость состояний как с медью(I) (одновалентной), так и медью(II) (двухвалентной) обеспечивает весьма пригодную окислительно-восстановительную пару, при этом комплекс глицината меди(II) может служить в качестве окислителя для окисления минералов (в частности, металлов и сульфидов СРМ), восстанавливаясь при этом до формы глицината меди(I), которая в свою очередь повторно окисляется до глицината меди(II) под действием воздуха, кислорода (или обогащенного кислородом воздуха), пероксида водорода или альтернативных окислителей, таких как диоксид марганца. Следовательно, ми-

нерал, подлежащий выщелачиванию, восстанавливает глицинат меди(II) до его формы с медью(I), а подходящий окислитель, такой как воздух, возвращает его в окисленное состояние в виде глицината меди(II). Применение солей меди не является обязательным в данном способе, но может ускорять реакции выщелачивания.

Остаток, содержащий NCE, можно отделить от продукта выщелачивания, содержащего CPM, с применением таких стадий разделения на твердую/жидкую фазу, как фильтрация, центрифугирование или отстаивание. Сгущение можно осуществлять перед разделением на твердую/жидкую фазу.

Осветленную жидкость из сгустителя и фильтрат можно объединять для осуществления извлечения металла на стадии (ii).

После выщелачивания CPM можно извлекать из водного раствора со стадии (ii) с применением одной из ряда стадий экстракции. CPM, как правило, присутствуют в продукте выщелачивания в виде комплексов аминокислоты (глицината). Стадия извлечения также может включать регенерирование выщелачивающего средства на основе глицина. Затем аминокислоту можно рециркулировать и повторно использовать, в случае необходимости, после доведения pH до любого необходимого значения. Регенерированные соединения могут представлять собой либо глицин в свободной форме в водном растворе, либо его глицинат-анион в водном растворе. Эта стадия охватывает все способы, которые обеспечивают осаждение/перенос CPM в другую концентрированную фазу с одновременной регенерацией выщелачивающего средства на основе глицина в диапазоне MAS.

Первая возможная стадия извлечения (ii) может предусматривать химическое извлечение CPM, как, например, путем извлечения металла в твердом состоянии (таком как электрохимически извлеченный металл, осажденные водородом металлические порошки или в виде осадка сульфида металла). Раствор, от которого отделили содержащийся в нем CPM, далее называют "бедным" или бедным выщелачивающим раствором (BLS). Стадия извлечения обеспечивает высвобождение аминокислоты в раствор для повторного использования. Удаление CPM и/или высвобождение глицина можно осуществлять, как указано выше, посредством образования различных твердых продуктов с CPM непосредственно из богатого выщелачивающего раствора (PLS).

Вторая возможная стадия извлечения (ii) предусматривает извлечение CPM посредством промежуточной стадии концентрирования, на которой CPM адсорбируют на другой нерастворимой в воде (неводной) фазе или растворяют в ней, такой как ионообменные (IX) смолы, органические растворители для экстракции растворителем (SX), гранулированный активный уголь (GAC), смолы для молекулярного распознавания (MR) или адсорбенты с нанесенным покрытием (CA), которые могут включать покрытую полиэтиленмином (PEI) диатомовую землю, ферромагнитные жидкости и селективные в отношении CPM органические адсорбенты, привитые к твердым матрицам.

После того как CPM адсорбировали на концентрирующей фазе/растворили в концентрирующей фазе (которая имеет высокое сродство к CPM, благодаря чему обеспечивает удаление/отделение CPM из MGC в растворе и высвобождение глицина/глицинат-аниона в раствор), обогащенную CPM неводную фазу можно отделить для повторного высвобождения CPM в другой водный раствор с гораздо большей концентрацией. Очищенный водный раствор (RAS) затем можно подвергать электрохимическому извлечению, осаждению газообразным водородом, осаждению посредством гидролиза или осаждению в виде сульфидов CPM (отдельно или в смеси с другими CPM). Регенерированный глицин будет находиться в BLS, но необязательно в RAS. Преимущество второй возможной стадии извлечения заключается в том, что она позволяет очистить целевой металл из раствора глицината, в случае, если это предпочтительно.

Затем извлеченный металл можно удалить с помощью подходящих способов. Одним примером является удаление электроосажденного/электрохимически извлеченного металла (EWM) с катода электролитической ячейки (например, для Co, Ni, Cu, Ag, Zn, Cd, Pt, Pd, Rh, Ir, Au и Hg). В другом примере удаление осуществляют путем осаждения с помощью газообразного водорода (как правило, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au) в виде осадка смеси металлов (MMP) и последующей фильтрации металлов. В другом примере удаление осуществляют как при сульфидном осаждении посредством добавления сероводорода, сульфидов щелочных металлов или гидросульфидов щелочных металлов с образованием устойчивых осадков смеси сульфидов металлов (MSP). MSP и MMP являются подходящими и привлекательными производственными промежуточными продуктами для дальнейшей переработки, такой как промышленное плавление (такие металлы, как Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Hg, Pb, и металлы платиновой группы). Сульфид металла или осажденные порошки металла/сплава удаляют из раствора с помощью отстаивания, центрифугирования или фильтрации. Данная фракция EWM, MSP или MMP представляет собой фракцию с металлом (или сульфидом металла), пригодную для продажи.

Способ может дополнительно включать стадию предварительной обработки перед стадией выщелачивания (i). Данная стадия является необязательной и необходимость в ней может зависеть от типа материала, подлежащего обработке. Стадия предварительной обработки может быть описана в родственной заявке на патент с названием "Способ предварительной обработки" одного и того же заявителя, полное раскрытие, которой включено в данный документ посредством ссылки. Стадия предварительной обработки предусматривает обработку пассивирующего покрытия на материале, содержащем металл, щелочным раствором сернистой кислоты и сульфит-ионами. Пассивирующее покрытие может предусмат-

ривать элементарную серу, оксид железа и/или гидроксид железа. Стадия предварительной обработки обеспечивает возможность повторной активации пассивированных поверхностей руды для усиления выщелачивания.

Если щелочной выщелачиватель предусматривает раствор гидроксида, способ может дополнительно включать стадию регенерирования или восстановления гидроксида после стадии извлечения (ii). В случае регенерирования/восстановления гидроксида щелочного металла, его можно осуществлять путем добавления извести (либо в виде оксида кальция, либо в виде гидроксида кальция) к бедному выщелачивающему раствору. В качестве альтернативы регенерирование можно осуществлять путем добавления каустической соды (NaOH). Регенерирование может требоваться, например, если исходные СРМ находятся, главным образом, в виде сульфидных минералов, и сера в сульфидном минерале окисляется с образованием смеси сульфит-ионов (SO_3)²⁻ и сульфат-ионов (SO_4)²⁻ в растворе. Некоторое незначительное растворение силикатных минералов может также приводить к некоторому растворению диоксида кремния в виде силикатов щелочного металла. Добавление извести, или негашеной извести, или гашеной извести, или известкового молока, реагирующих с любым одним или несколькими из сульфатов и сульфитов, карбонатов, фосфатов и силикатов щелочных металлов, в бедный выщелачивающий раствор для осаждения смешанного осадка, включающего одно или несколько из нерастворимых или труднорастворимых гидратированных сульфатов кальция (например, гипс и ангидрит), сульфата кальция, карбонатов (кальцит, арагониты), фосфата (апатит, гидроксиапатит, фторапатит или хлорапатит), фосфогипса, силиката кальция (волластонит) и двухкальциевого силиката. Зачастую следовые количества литофильных металлов, которые должны растворяться в ходе первой стадии выщелачивания, также совместно осаждаются с этим смешанным богатым кальцием осадком. В данном способе гидроксид щелочного металла (гидроксид натрия или калия) регенерируют, и значение pH для выщелачивания повторно устанавливают перед рециркулированием в реактор, в котором проводят выщелачивание (кучное/в резервуаре/на месте залегания и т.д.). В случае если раствор каустической соды добавляют вместо извести, может потребоваться удаление сульфатов/сульфитов с помощью альтернативной методики, такой как нанофильтрация, для предотвращения их накопления при рециркулировании. Также возможны и другие комбинации извести и каустического средства, например, для осаждения сульфатов с помощью извести и доведения конечного значения pH с помощью каустической соды.

Богатый кальцием смешанный осадок можно затем разделять с помощью разделения на твердую/жидкую фазу, такого как фильтрация, центрифугирование или отстаивание, с предварительным сгущением или противоточной декантацией, в случае если это необходимо. Следовательно, бедный выщелачивающий раствор может иметь в своем составе регенерированные аминокислоты, а также регенерированный гидроксид для повторного использования.

Водный раствор, содержащий регенерированный гидроксид и/или аминокислоту, называемый в данном документе восстановленный/регенерированный бедный раствор или "RBS", затем можно рециркулировать на стадию выщелачивания (i). Небольшие количества фосфата натрия можно использовать для удаления последних следов кальция в RBS при необходимости.

В минералах на основе сульфида СРМ зачастую присутствует мышьяк в небольших, но значимых количествах, в характерных для минерала формах, таких как энаргит, и мышьяковый колчедан, и арсенипирит (среди прочих). Присутствие мышьяка может быть проблематичным в щелочных растворах, поскольку он остается весьма устойчивым в растворе (в виде арсенита/арсената) и может вызывать экологические проблемы. Для предотвращения накопления мышьяка в PLS, BLS и RBS существует ряд возможных вариантов действий, таких как следующие.

Селективное удаление из RBS с помощью нанофильтрации арсенита/арсената кальция либо из основного технологического потока, либо из отводимого потока от основного потока.

Добавление небольшого количества нитрата свинца, которое будет приводить к осаждению мышьяка в виде высоконерастворимого арсената свинца.

Удаление отводимого раствора RBS (достаточное для предотвращения накопления арсената), и подкисление раствора до среднекислотного значения (pH около 3), и осаждение мышьяка в виде арсената двухвалентного железа/трехвалентного железа (минерала скородита) с применением хлорида трехвалентного железа или сульфата трехвалентного железа. Весь раствор RBS не подлежит обработке, а только небольшой отводимый поток.

Осаждение в виде арсеносульфида натрия с помощью элементарной серы и NaSH.

Если в руде присутствуют вредные и токсичные для окружающей среды ртуть, кадмий и/или таллий, их можно также растворять в щелочном растворе глицина. Если СРМ извлекают путем осаждения в виде сульфидов (с применением, например, сероводорода, гидросульфида натрия (NaSH) или сульфида натрия), то могут совместно осаждаться также сульфиды кадмия, ртути и таллия. В таком случае они могут представлять собой элементы, из-за которых снижается стоимость в случае продажи смешанных осадков сульфидов халькофильных металлов предприятиям, занимающимся плавлением и очисткой. Несмотря на это, данные предприятия последующей обработки, занимающиеся плавлением и очисткой, зачастую имеют надлежащие технологии обработки и извлечения для удаления и извлечения этих более токсичных СРМ. Осаждение СРМ из раствора с помощью водорода может приводить к образованию

ММР, загрязненного некоторыми нежелательными/вредными СРМ. Однако селективные SX, IX и применение селективных адсорбентов могут нормировать форму нахождения вредных СРМ, так что данные металлы не будут загрязнять целевые СРМ, если промежуточные стадии концентрирования и очистки используют перед электрохимическим извлечением или осаждением целевых СРМ.

Раскрытый способ селективного извлечения, описанный выше, может быть применен по отношению к большинству минеральных ресурсов и производственных промежуточных продуктов, содержащих СРМ, но имеет особые преимущества, если вмещающая горная порода/материал имеет значительные количества щелочных минералов, таких как кальцит, доломит, трона и другие кислотопоглощающие минералы (в дополнение к обычным породообразующим силикатным минералам), что может делать традиционные способы выщелачивания с помощью кислот экономически неоправданными. Он также находит особое применение для руд со значительной минерализацией железом, будь оно в форме сульфида (например, пирит, пирротит, марказит), оксида (гематит, магнетит, маггемит), гидроксида и гидроксида-оксида (гетит, лимонит, гидроксид железа) или основных сульфатных солей (таких как ярозиты). Данные железосодержащие минералы будут частично выщелачиваться в кислой среде, при этом оставаться весьма устойчивыми в щелочной среде, а также не поглощать любые значительные количества реагентов (в щелочной среде). СРМ образуют устойчивые MGC, тогда как NCE не образуют устойчивые комплексы металл-глицинат, что обеспечивает возможность дифференциального растворения и осаждения.

В способах кислотного выщелачивания зачастую растворяется алюминий, магний и диоксид кремния в значительной степени. Магний очень сложно удалить из водного раствора, а растворенный диоксид кремния могут привести к осаждению гелеобразных осадков с небольшими изменениями pH, что приводит к очень сложному разделению на твердую/жидкую фазу, и значительным потерям богатого выщелачивающего раствора (PLS) в фильтрационном остатке, и образованию экологически опасных остатков от выщелачивания. С другой стороны, выщелачивание в щелочных средах предотвращает осаждение гелей, при этом магний и окись алюминия значительно не растворяются, если щелочной pH поддерживают в диапазоне от 7 до 13 или в диапазоне MAS. Незначительные количества диоксида кремния будут растворяться, но при этом отсутствует риск образования геля. Растворенный диоксид кремния (в виде силикатов) можно осаждать в виде кристаллического силиката кальция в ходе стадии обработки известью.

Краткое описание графических материалов

Несмотря на любые другие формы, которые могут подпадать под устройство и способ, как указано в кратком описании, далее будут описаны конкретные варианты осуществления лишь в качестве примера со ссылкой на сопутствующие графические материалы, на которых представлено следующее.

Фиг. 1 представляет собой Периодическую таблицу согласно Гольдшмидту,

фиг. 2 - блок-схема для первого варианта осуществления способа селективного извлечения,

фиг. 3 - блок-схема для второго варианта осуществления способа селективного извлечения,

фиг. 4 - график, демонстрирующий % экстракции меди в зависимости от времени для выщелачивания халькопирита в щелочных растворах глицина при следующих условиях выщелачивания: 0,1M глицин, комнатная температура (23°C), pH 10,5, контролируемый уровень растворенного кислорода (DO),

фиг. 5 - график, демонстрирующий % экстракции меди в зависимости от времени для выщелачивания концентрата халькопирита при разных концентрациях пероксида. Условия выщелачивания: 0,1M глицин, % H₂O₂, pH 10,5, 60°C,

фиг. 6 - график, демонстрирующий % экстракции меди в зависимости от времени для выщелачивания концентрата халькопирита при разных значениях температуры. Условия выщелачивания: 0,1M глицин, 2,5% H₂O₂, pH 10,5,

фиг. 7 - график, демонстрирующий концентрацию Zn (мг/л) в зависимости от времени для выщелачивания сфалерита в растворах глицина. Условия: концентрация глицина 60 г/л, концентрация H₂O₂ 0,48%, концентрация минерала 10 г/л,

фиг. 8 - график, демонстрирующий концентрацию Pb (мг/л) в зависимости от времени для выщелачивания галенита в растворах глицина при двух разных значениях pH. Условия: концентрация глицина 60 г/л, концентрация H₂O₂ 0,48%, концентрация минерала 10 г/л,

фиг. 9 - график, демонстрирующий % экстракции меди в зависимости от времени для выщелачивания малахита в растворах глицина при разных концентрациях пероксида,

фиг. 10 - график, демонстрирующий % экстракции меди в зависимости от времени для выщелачивания малахита в растворах глицина при различных соотношениях глицина и меди,

фиг. 11 - график, демонстрирующий % экстракции меди в зависимости от времени для выщелачивания халькопирита в щелочных бедных растворах глицина при контролируемом уровне DO (20 ppm), комнатной температуре (23°C) и pH 10,5,

фиг. 12 - график, демонстрирующий экстракцию золота из гравитационного золотоносного концентрата с применением только цианида по сравнению с применением глицина в щелочном растворе с цианидом меди в качестве катализатора.

Подробное описание конкретных вариантов осуществления

Пример первого варианта осуществления в виде блок-схемы, демонстрирующей способ обработки

руд, содержащих СРМ, в диапазоне MAS согласно настоящему изобретению, где СРМ может быть минерализован в форме смеси разных типов минералов, но при этом минералы на основе сульфида СРМ являются преимущественным типом при минерализации СРМ, показан на фиг. 2. На фиг. 2 показана блок-схема 10 способа обработки руд/концентратов 11, содержащих халькофильные металлы (СРМ), со значительной минерализацией в форме сульфида СРМ. Руды/концентраты 11 можно предварительно обрабатывать, как, например, с помощью сверхтонкого измельчения и/или с помощью предварительной обработки щелочным раствором перед добавлением глицина, что может усилить эффекты выщелачивания. Выщелачивание 12 осуществляют с применением NaOH 14 (или KOH) и глицина 16 в присутствии окислителя 18 (например, воздуха/O₂ или H₂O₂). Взвесь 20, полученную после выщелачивания, сгущают 22 и фильтруют 24 с получением фильтрационного остатка 26 от выщелачивания и богатого выщелачивающего раствора 28. PLS 28 обрабатывают на первой стадии 30 осаждения, предназначенной для извлечения металла и извлечения глицина путем добавления NaSH 32, или Na₂S, или H₂S. Полученный в результате продукт в виде взвеси сульфида СРМ снова сгущают 34 и фильтруют 36 с получением конечного продукта 38 в виде сульфида СРМ. Фильтрат 40 обрабатывают гидроксидом 44 (например, NaOH, Ca(OH)₂) на второй стадии 42 осаждения, предназначенной для осаждения сульфата/сульфита кальция.

На фиг. 3 показан второй вариант осуществления в виде блок-схемы, демонстрирующей обработку руд или концентратов, содержащих СРМ, на которой аналогичные номера позиций относятся к аналогичным стадиям. На фиг. 3 показано, как может быть упрощена блок-схема 110 способа для СРМ-содержащих руд, которые не характеризуются значительной минерализацией в форме сульфида СРМ, а скорее в форме оксидов, карбонатов, галогенидов, гидроксидов и т.д. Если СРМ минерализуется предпочтительно в отличных от сульфидов формах, блок-схема может быть упрощена, как показано на фиг. 3. Добавление окислителя (118) может быть необязательным, в зависимости от степени окисления руды/концентрата, содержащих СРМ. Другим отличием от первого варианта осуществления 10 является то, что второй вариант осуществления 110 не включает второй стадии 42 осаждения. В этом случае также извлечение металла и извлечение глицина осуществляют путем добавления NaSH.

Во втором варианте осуществления 110 суспензию извести и/или известковое молоко (Ca(OH)₂) 114 можно добавлять непосредственно на стадии 112 выщелачивания (вместо гидроксида натрия/калия, как в первом варианте осуществления 10). Также может быть исключена стадия предварительной обработки, и может быть исключено регенерирование каустической соды (гидроксида натрия). Поскольку гидроксид кальция, как правило, является менее дорогостоящим реагентом, чем гидроксид щелочного металла (такой как гидроксид натрия), и отсутствует окисление сульфида в сульфат и сульфит, ничего из регенерирования каустического средства и осаждения сульфата/сульфита кальция не требуется.

Стадию осаждения сульфида СРМ на фиг. 2 и 3 можно заменить любым из следующего:

непосредственное электрохимическое извлечение с получением неочищенного электроосажденного металла (на катоде);

осаждение металлических гранул/порошков водородом (водород добавляют в сосуд реактора высокого давления);

адсорбция на GAC, смоле для IX, MR или в органическом растворителе для SX, после чего СРМ десорбируют/элюируют в RAS, который можно снова подвергать извлечению путем осаждения сульфида СРМ с получением MSP, осаждения водородом с получением MMP, или электрохимического извлечения с получением EWM, или других стадий восстановления или осаждения металла.

Предполагается, что расход извести для способа по настоящему изобретению будет аналогичным или меньшим, чем количества извести, используемые для нейтрализации кислотных остатков в способах кислотного выщелачивания.

Примеры

Неограничивающие примеры способа селективного извлечения по меньшей мере одного элемента халькофильной группы описаны ниже.

Пример 1. Выщелачивание халькопирита (CuFeS₂).

Концентрат природного халькопирита выщелачивали в щелочных растворах глицина. Халькопирит характеризовался следующим составом (вес.%).

Таблица 1

Концентрация металлов в халькопирите

Элемент	Cu	As	Fe	Si	Ni	Al	Co	Pb	S
Конц. (%) в халькопирите	22,6	0,167	23,1	4,27	0,005	0,293	0,076	0,072	23,1

Влияние различных уровней содержания окислителя в выщелачивающем средстве показано на фиг. 4 и 5. На фиг. 4 показано влияние повышенного содержания растворенного кислорода (как, например, путем подачи воздуха или кислорода). Влияние различных концентраций пероксида водорода показано на фиг. 5. Обе фигуры указывают на повышенное растворение меди при более высоких количествах

окислителя в растворе. Например, при высоком уровне содержания растворенного кислорода (DO) или более высоких концентрациях окисляющих средств, таких как пероксид, скорость экстракции меди была выше, чем при использовании только воздуха в качестве окислителя. Насыщенные кислородом растворы с высоким уровнем содержания DO обеспечивали более высокие скорости экстракции, чем при использовании только воздуха. Влияние температуры на выщелачивание показано на фиг. 6. Наблюдалось стабильное повышение растворимости меди с повышением температуры, при которой проводили выщелачивание, от значения, соответствующего приблизительно комнатной температуре, до 60°C. Следовательно, более высокие значения температуры приводили к повышению скорости выщелачивания меди из содержащих ее минералов.

Данные, демонстрирующие растворение меди и загрязняющих примесей после выщелачивания, показаны в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация металлов в выщелачивающем растворе после выщелачивания халькопирита в щелочном растворе глицина

Элемент	Cu	As	S	Fe	Si	Ni	Co	Pb	K	Mn	Mg	Al
Конц. (мг/л)	1243	9,13	952	11,4	2,76	<0,2	7,6	10,1	15,6	<0,2	5,2	<0,2

Очевидно, что тогда как медь, являющаяся СРМ, растворялась в щелочном растворе глицината, железо, магний, алюминий, кремний, являющиеся NCE, не растворялись в значительной степени.

Пример 2. Выщелачивание сфалерита (сульфида цинка).

Сфалерит (сульфид цинка) выщелачивали в щелочных растворах глицина в условиях встряхивания в бутылке с использованием воздуха в качестве окислителя. Экстракция цинка по мере выщелачивания с течением времени при двух разных значениях pH показана на фиг. 7. Изначально более высокое растворение цинка наблюдали при pH 11,5, однако общая скорость была ниже, чем таковая при pH 9, что означает, что аналогичное общее количество Zn выщелачивается спустя около 100 ч. Следовательно, очевидно, что более низкий pH способствует кинетике экстракции Zn, но только изначально.

Пример 3. Результаты выщелачивания из галенита (сульфида свинца), содержащего примеси.

Галенит (сульфид свинца) выщелачивали в щелочных растворах глицина в условиях встряхивания в бутылке с использованием воздуха в качестве окислителя. Экстракция свинца по мере выщелачивания с течением времени при 2 разных значениях pH показана на фиг. 8. Условия выщелачивания: концентрация глицина 60 г/л, концентрация H₂O₂ 0,48%, концентрация минерала 10 г/л. Можно увидеть, что значительно более высокий уровень экстракции Pb достигали при pH 9 по сравнению с pH 11,5. Следовательно, экстракции свинца способствовало немного более низкое значение pH, однако при этом оно оставалось в диапазоне MAS. Проведение раскрытого способа в диапазоне MAS является очень важным для сохранения селективности против NCE. Если при его проведении происходит сдвиг в сторону кислой области (например, pH <7), то это может привести к растворению металлов и минералов без разбора, что является нежелательным.

Пример 4. Выщелачивание малахита (карбоната меди).

Образец природного малахита с загрязняющими примесями в виде гематита (Fe₂O₃), гетита (FeO(OH)) и кварца выщелачивали при различных концентрациях глицина. Дифрактограмма, полученная с помощью количественной рентгеновской дифракции, подтвердила следующий минералогический состав малахита.

Анализ XRD	Фаза	Гетит	Гематит	Малахит	Кварц	Содержание аморфной фазы
	вес. %	1,7	3,3	66	16,7	12

Влияние значений концентрации пероксида и соотношений глицина и меди на экстракцию меди приведены на фиг. 9 и 10. На фиг. 9 показана экстракция меди из малахита при выщелачивании в растворах глицина при разных концентрациях пероксида. Влияние разных соотношений глицина и меди на выщелачивание малахита приведено на фиг. 10. При применении пероксида в качестве окислителя экстракция меди повышалась с повышением концентрации пероксида от 0,1% до 1% пероксида. В системе без пероксида воздух по-прежнему присутствовал в качестве окислителя, при этом в конкретных проиллюстрированных условиях постоянное поступление воздуха было эффективным для экстракции меди. На фиг. 10 показано повышение растворимости при повышении концентрации глицина от 3:1 до 8:1. Несмотря на то, что изначально повышение соотношения глицин: СРМ способствовало экстракции меди, для окончательной экстракции меди было достаточно 50% избытка от стехиометрического количества.

Пример 5. Выщелачивание кобальтсодержащего никелевого латерита.

Данный пример демонстрирует конечный результат спустя 90 ч выщелачивания в растворе глицина со значением pH в диапазоне MAS, а также показывает растворение СРМ и относительное отсутствие растворения NCE.

Таблица 3

Концентрация металлов в выщелачивающем растворе после выщелачивания латерита в щелочном растворе глицина

Категория	CPM	NCE	NCE	NCE	CPM	NCE	NCE	NCE	NCE	NCE	NCE	CPM	NCE	NCE
Элемент	Co	Ca	Mg	Fe	Ni	Si	Zr	Al	Sr	Ti	Ba	S	Cr	Mo
Концентрация раствора (мг/л)	80	2,5	0,3	3,0	77,0	2,0	<0,02	3,0	<0,02	<0,02	0,4	250	0,1	<0,02

Таблица 4

Состав, которым характеризовался латерит (вес.% для каждого элемента)

Si	Mg	Fe	Ni	Al	Ca	Mn	Cr	Zn	Na	Cu	Co	Ti
9,29	6,91	30,73	1,55	2,71	0,17	0,55	1,44	0,03	0,03	0,01	0,08	0,05

Очевидно, что несмотря на то, что кремний, магний, железо и алюминий количественно преобладали, тогда как кобальт и никель характеризовались низкими уровнями концентрации в латеритной руде, конечный выщелачивающий раствор содержал, главным образом, никель и кобальт в растворе, что показывает селективное выщелачивание данных элементов.

Пример 6. Осаждение и извлечение меди из растворов глицината меди с помощью NaSH (бисульфид натрия/гидросульфида натрия) и повторное использование глицината/глицина для выщелачивания.

Добавление стехиометрического количества раствора NaSH к раствору глицината меди при молярном соотношении NaSH и меди в растворе, составляющем 1:1, приводило к осаждению 99,1% меди с образованием осадка ковеллина, как подтверждали с помощью рентгеновской дифрактограммы.

Медь можно извлекать из раствора глицина путем осаждения сульфидом (NaSH). Сульфид-ионы добавляли в богатый раствор при разных молярных соотношениях Cu:S^{2-} с целью извлечения меди из раствора глицина. Степень извлечения меди в виде сульфида меди не превышала 99,1% при молярном соотношении Cu:S^{2-} , составляющем 1:0,70, всего за 10 мин времени контактирования. В табл. 5 показана концентрация меди в выщелачивающем растворе перед осаждением с помощью NaSH и после него. Бедный раствор после осаждения с помощью NaSH, содержащий 12,5 мг/л глицината меди, применяли для выщелачивания меди из свежеполученного концентрата халькопирита. Было обнаружено, что бедный раствор обеспечивает выщелачивание меди из халькопирита с аналогичной скоростью, наблюдаемой со свежеполученным раствором (фиг. 11), что иллюстрирует возможность повторного использования раствора. Условия выщелачивания, соответствующие фиг. 11, представляли собой бедные щелочные растворы глицина при контролируемом уровне содержания DO (20 ppm), комнатной температуре (23°C) и pH 10,5.

Таблица 5

Концентрация меди в выщелачивающем растворе перед осаждением с помощью сульфида (NaSH) и после него

№ образца	Cu, мг/л
Перед осаждением	1243
После осаждения при молярном соотношении Cu:S^{2-} , составляющем 1: 0,70	11,5
После осаждения при молярном соотношении Cu:S^{2-} , составляющем 1: 0,50	226,3

Пример 7. Извлечение меди из выщелачивающего раствора, содержащего глицинат меди, с применением экстракции растворителем и отделения.

Приведенное служило в качестве примера экстракции меди (или других CPM) из раствора, содержащего его глицинат, с применением экстракции растворителем и отделения. В некоторых случаях низкая концентрация меди (или других CPM) в конечном выщелачивающем растворе из халькопирита может представлять собой неподходящую концентрацию для извлечения меди либо с помощью электрохимического извлечения, либо с помощью сульфидного осаждения. Применение экстракции растворителем (SX) может потребоваться для получения высокой концентрации меди (или других CPM), подходящей для любых дополнительных способов извлечения меди (или других CPM). Эксперименты по экстракции растворителем (SX) показали, что глицинат меди (или другие MGC) можно легко экстрагировать из щелочной водной среды (Aq) с применением 10% (об./об.) LIX 841 в ShellSol D70. Степень экстракции меди не превышала 99,4%, при этом высокой степени экстракции меди достигали при различных равновесных

значениях pH. При отделении органической фазы (Or) в серной кислоте также продемонстрировано, что все количество меди может быть отделено обратно в среду серной кислоты (так что ее при необходимости можно электрохимически извлечь с применением традиционной методики электрохимического извлечения). В табл. 6 показана экстракция меди из водной среды и отделение меди от органической среды.

Таблица 6

Экстракция меди из водного (Aq) раствора глицината меди с применением LIX 841 при 40°C и соотношении Or/Aq 1:1

Концентрация в Aq, (мг/л)			Экстракция, (%)	Отделение, (%)
№ образца	Установ. pH	Cu	Cu	Cu
Загрузка	11,5	3596		
Испытание 1	8,8	43,9	98,8	-
Испытание 2	9,4	65,6	98,2	100
Испытание 3	10	22,3	99,4	100

Пример 8. Селективное выщелачивание металлов платиновой группы, никеля и меди из руды, содержащей PGM.

Материал в виде руды, содержащей никель, медь и платину, и характеризующейся химическим и минералогическим составом, показанным в табл. 7, измельчали до частиц размером P80 = 67 мкм. Образцы выщелачивали в щелочном растворе глицина при плотности твердых веществ 10 вес.% при перемешивании раствора со скоростью вращения 600 об/мин и при различных условиях, представляющих собой концентрацию глицина, температуру раствора, pH и скорость потока кислорода. Результаты четырех экспериментов по выщелачиванию обозначали как эксперименты 1-4, и они изложены в табл. 8-11 соответственно.

Таблица 7

Химический и минералогический состав материала в виде руды

Химический анализ	Барабан 1	Барабан 2	Минералогический анализ	Барабан 1	Барабан 2
	Содержание (%)			Содержание (%)	
Fe	13,50	13,60	Основные фазы		
Cr	9,30	10,40	Хромит (FeCr ₂ O ₄)	73,89	78,12
Mg	6,9450	7,18	Хлорит – клинохлор [(Mg,Fe,Li) ₆ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₈] – [(Mg,Fe ²⁺) ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈]	16,55	11,16
Al	5,1100	5,35			
Ca	0,4070	0,42			
Ti	0,2630	0,3190			
Na	0,02375	0,0310			
Ni	0,2950	0,31			
Mn	0,2310	0,23			
Zn	0,1170	0,12			
Cu	0,0648	0,0646			
Si*	3,61	2,64			
S*	0,37	0,78			
C*	0,04	0,11			
V	0,0551	0,0609			
Co	0,03175	0,0314			
As	0,0157	0,0185			
Содержание (г/т)			Минорные фазы	Содержание (%)	
P	31,35	51,4	Оливин (Mg ²⁺ ,Fe ²⁺) ₂ SiO ₄	3,63	3,23
Ga	33,6	34	Феррочермакит Ca ₂ [(Fe ²⁺ ,Mg) ₃ Al ₂](Si ₆ Al ₂)O ₂₂ (OH) ₂	2,59	1,95
Sr	24,8	28,1	Пентландит [(Fe,Ni) ₉ S ₈]	0,51	1,51
Se	5,59	16,1	Анкерит [Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂]	0,38	0,91
Pd	6,56	15,20	Халькопирит (CuFeS ₂)	0,54	0,65
Pt	7,11	12,80	Магнезиожедрит [(Mg,Fe ²⁺) ₅ Al ₂ Si ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂]	0,71	0,62
Sc	10,7	12,3	Гематит/магнетит [Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄]	0,17	0,25
Pb	7,34	6,42			
Te	5,385	5,73			
Ba	4,66	5,44			
Zr	4,975	5,41			
Sb	4,895	5,23			

* из анализа с помощью Tescan

Химический анализ	Барабан 1	Барабан 2	Минералогический анализ	Барабан 1	Барабан 2
	Содержание (г/т)			Содержание (%)	
Y	0,911	1,09	Фазы, присутствующие в следовых количествах		
Sn	1,615	1,05	Хромферид [Fe ₃ Cr _{1-x} (x=0,6)]	0,03	0,02
Nd	0,754	0,99	Расплавленный свинец	0,41	0,26
La	0,677	0,905	Раммельсбергит (NiAs ₂)	0,10	0,80
Rb	0,615	0,708	Колумбит [(Fe,Mn)Nb ₂ O ₆]	0,32	0,23
Nb	0,575	0,698	Ильменит (FeTiO ₃)	0,09	0,06
Ru	0,557	0,659	Гранат – пироп [X ₃ ²⁺ Y ₂ ³⁺ Si ₃ O ₁₂]- [Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃]	0,01	0,01
			X представляет собой Ca, Fe ²⁺ , Mn или Mg, Y представляет собой Al, Cr или Fe ³⁺		
Th	0,373	0,629	Борнит (Cu ₅ FeS ₄)	0,01	0,10
Ta	0,463	0,615	Кальцит (CaCO ₃)	0,00	0,01
Au	3,67	0,56	Халькопирит + As	0,01	0,03
Dy	0,319	0,519	Лаутит (CuAsS)	0,00	0,01
Gd	0,272	0,427	Энстатит (Mg ₂ Si ₂ O ₆)	0,01	0,00
Ag	0,681	0,378	Ковеллин (CuS)	0,00	0,02
Er	0,196	0,348	Орегонит (содержащий S) [Ni ₂ FeAs ₂]	0,01	0,01
Sm	0,224	0,332	Халькоцит (Cu ₂ S)	0,00	0,01
Cs	0,262	0,323	Сперрилит (PtAs ₂)	0,00	0,02
Tb	0,212	0,316	Альбит (NaAlSi ₃ O ₈)	0,00	0,01
Yb	0,163	0,295	Биотит K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	0,01	0,00
Pr	0,222	0,292			
Mo	0,220	0,244			
U	0,232	0,238			
Cd	0,200	0,168			
Hf	0,143	0,16			
Ho	<0,100	0,116			
W	4,305	2,44			
Ce	1,75	2,34			
Bi	1,87	1,66			
Ge	1,25	1,33			
K	<0,100	<0,100			

Таблица 8

Результаты эксперимента 1 по выщелачиванию

ЭКСПЕРИМЕНТ 1							
Масса твердого вещества: 100 г				[Концентрация глицина]: 40 г/л			
Объем раствора: 1000 мл				Температура раствора: 60°C			
Плотность твердого вещества: 10%				Скорость вращения: 600 об./мин.			
Уровень щелочности (pH): 11				Скорость потока кислорода: 500 мл/мин.			
Время выщелачивания (часы)		0	3	24	48	72	96
ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩИЙ РАСТВОР (ppm)	Cu(II)	0	28,5	40,5	46,5	51,5	57,5
	Ni(II)	0	127	146	159	174	189
	Cr(III)	0	1	0,5	0,5	0,5	1
	Fe(II)	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Pt(II)	0	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001
	Pd(II)	0	0,027	0,118	0,193	0,233	0,28
ПРОЦЕНТ ЭКСТРАКЦИИ	Cu(II)	0,00	47,50	67,16	76,73	84,55	93,44
	Ni(II)	0,00	45,36	51,88	56,22	61,21	65,81
	Cr(III)	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
	Fe(II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Pt(II)	0,00	0,28	0,55	0,55	0,27	0,27
	Pd(II)	0,00	6,57	28,57	46,49	55,84	66,42

Таблица 9

Результаты эксперимента 2 по выщелачиванию

ЭКСПЕРИМЕНТ 2							
Масса твердого вещества: 100 г Объем раствора: 1000 мл Плотность твердого вещества: 10% Уровень щелочности (pH): 11				[Концентрация глицина]: 10 г/л Температура раствора: 40°C Скорость вращения: 600 об./мин. Скорость потока кислорода: 500 мл/мин.			
Время выщелачивания (часы)		0	3	24	48	72	96
ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩИЙ РАСТВОР (ppm)	Cu(II)	0	19	29	34	37	38,5
	Ni(II)	0	92,5	132	140	144	144
	Cr(III)	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Fe(II)	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Pt(II)	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
	Pd(II)	0	0,001	0,006	0,018	0,03	0,047
ПРОЦЕНТ ЭКСТРАКЦИИ	Cu(II)	0,00	31,67	48,09	56,10	60,74	62,56
	Ni(II)	0,00	33,04	46,91	49,50	50,66	50,14
	Cr(III)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fe(II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Pt(II)	0,00	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27
	Pd(II)	0,00	0,24	1,45	4,34	7,19	11,15

Таблица 10

Результаты эксперимента 3 по выщелачиванию

ЭКСПЕРИМЕНТ 3							
Масса твердого вещества: 100 г Объем раствора: 1000 мл Плотность твердого вещества: 10% Уровень щелочности (pH): 12,5				[Концентрация глицина]: 40 г/л Температура раствора: 80°C Скорость вращения: 600 об./мин. Скорость потока кислорода: 500 мл/мин.			
Время выщелачивания (часы)		0	3	24	48	72	96
ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩИЙ РАСТВОР (ppm)	Cu(II)	0	31,5	46	53,5	65,5	78
	Ni(II)	0	130	155	182	215	257
	Cr(III)	0	1	1,5	1,5	2,5	3
	Fe(II)	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Pt(II)	0	0,001	0,001	0,004	0,004	0,013
	Pd(II)	0	0,143	0,398	0,488	0,603	0,735
ПРОЦЕНТ ЭКСТРАКЦИИ	Cu(II)	0,00	52,50	72,83	57,96	56,77	67,60
	Ni(II)	0,00	46,43	52,59	42,25	39,93	47,73
	Cr(III)	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	Fe(II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Pt(II)	0,00	0,28	0,26	0,72	0,57	1,87
	Pd(II)	0,00	34,79	92,00	77,18	76,29	92,99

Результаты эксперимента 4 по выщелачиванию

ЭКСПЕРИМЕНТ 4							
Масса твердого вещества: 100 г Объем раствора: 1000 мл Плотность твердого вещества: 10% Уровень щелочности (pH): 12,5				[Концентрация глицина]: 40 г/л Температура раствора: 80°C Скорость вращения: 600 об./мин. Скорость потока кислорода: 0 л/мин.			
Время выщелачивания (часы)		0	3	24	48	72	96
ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩИЙ РАСТВОР (ppm)	Cu(II)	0	25,5	40	45	47,5	49
	Ni(II)	0	106	152	166	180	201
	Cr(III)	0	0,5	0,5	0,5	1,5	2
	Fe(II)	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Pt(II)	0	0,001	0,002	0,004	0,004	0,004
	Pd(II)	0	0,086	0,393	0,402	0,366	0,353
ПРОЦЕНТ ЭКСТРАКЦИИ	Cu(II)	0,00	42,50	66,33	71,25	67,29	61,25
	Ni(II)	0,00	37,86	54,01	56,32	54,64	53,84
	Cr(III)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
	Fe(II)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Pt(II)	0,00	0,28	0,55	1,05	0,94	0,83
	Pd(II)	0,00	20,92	95,14	92,92	75,69	64,42

Результаты показали селективное выщелачивание целевых металлов, платины, палладия, никеля и меди, из руды, содержащей PGM, в отличие от железа и хрома. Селективная экстракция целевых металлов повышалась под действием повышенных температур и в присутствии окислителя. Тем не менее, во всех случаях наблюдали минимальное растворение NCE, Cr и Fe.

Пример 9. Экстракция металлов из лома электроники (е-отходов).

Печатные платы, характеризующиеся составом, изложенным в табл. 12, измельчали до частиц такого размера, при котором 80% из них проходило отверстия размером 106 мкм, и выщелачивали с применением щелочных растворов глицина при комнатной температуре и в бутылки, встряхиваемой при 100 об/мин, при открытой горловине бутылки для попадания воздуха. Кроме любого случайного поступления воздуха через открытую горловину бутылки, никакого преднамеренного добавления окислителя в систему не осуществляли. Измельченные е-отходы содержали как СРМ (Au, Pt, Ag, Pd, Pb, Ni, Co, Zn и Cu), так и NCE (Fe, Cr и Al).

Условия выщелачивания изложены в табл. 13. Значение концентрации глицина в щелочном выщелачивающем растворе составляло 30 г/л, а значение pH составляло 11. Соотношение твердой фазы (е-отходы) и щелочного выщелачивателя составляло примерно 4 г твердой фазы из расчета на 1 л выщелачивателя. Температура соответствовала температуре окружающей среды, примерно 23°C.

Значения концентрации и процента экстракции СРМ, Au, Ag, Zn, Pb, Cu и Ni, полученные после выщелачивания из плат, представлены в табл. 14. Все СРМ можно было экстрагировать без значительного растворения NCE. При условиях из данного примера наблюдали более высокую степень экстракции Zn, Pb и Cu по сравнению с Au, Ag и Ni.

Таблица 12

Металл	Единица измерения	Содержание
Au	ppm	368
Pt	ppb	65

Ag	ppm	557
Pd	ppm	55
Al	%	6,4
Fe	%	2,5
Pb	ppm	26700
Cu	%	55,2
Ni	ppm	3560
Co	ppm	20
Cr	ppm	70
Zn	%	5,8

Таблица 13

Реагент	Единицы измерения	Количество
Глицин	г	15
Вода	мл	500
Е-отходы	г	2,001
NaOH	г	7,2
pH		11
Температура	С	RT ~23

Таблица 14

Образец	Au	Ag	Zn	Pb	Cu	Ni
Время, часы	мг/л	мкг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
2	0,001	17	23,6	113	61,2	<0,1
4	0,002	28	43,2	175	404	0,4
6	0,007	95	120	230	701	0,8
24	0,005	62	165	338	1490	0,8
Экст., кг/т	0,001	0,0155	41,2	84,5	372,3	0,2
Экст., %	0,34	1,73	80,94	76,50	72,52	6,49

Пример 10. Экстракция металлов из лома электроники с применением глицина с цианидом в качестве катализатора.

Печатные платы, характеризующиеся составом (только металлы), изложенным в табл. 15, измельчали до частиц такого размера, при котором 80% из них проходило отверстия размером 106 мкм, и выщелачивали с применением щелочных растворов глицина, содержащих небольшое количество цианида в качестве катализатора. Соотношение глицина и цианида составляло примерно 58:1. Выщелачивание осуществляли при комнатной температуре и в бутылки, встряхиваемой при 100 об/мин при открытой гор-

ловине бутылки для попадания воздуха. Кроме любого случайного поступления воздуха через открытую горловину бутылки, никакого преднамеренного добавления окислителя в систему не осуществляли. Измельченные е-отходы содержали как СРМ (Au, Pt, Ag, Pd, Pb, Ni, Co, Zn и Cu), так и NCE (Fe, Cr и Al).

Условия выщелачивания изложены в табл. 16. Значение концентрации глицина в щелочном выщелачивающем растворе составляло 30 г/л, а значение pH составляло 11. Соотношение твердой фазы (е-отходы) и щелочного выщелачивателя составляло примерно 4 г твердой фазы из расчета на 1 л выщелачивателя. Температура соответствовала температуре окружающей среды, примерно 23°C.

Значения концентрации и процента экстракции с течением времени для Au, Ag, Zn, Pb, Cu и Ni, полученные после выщелачивания из плат, представлены в табл. 17. Как можно увидеть при сравнении с примером 9, значения процента экстракции для всех металлов, кроме Pb, значительно повышались в течение данного периода времени, что указывает на каталитический эффект CN в отношении скорости выщелачивания.

Таблица 15

Металл	Единица измерения	Содержание
Au	ppm	368
Pt	ppb	65
Ag	ppm	557
Pd	ppm	55
Al	%	6,4
Fe	%	2,5
Pb	ppm	26700
Cu	%	55,2
Ni	ppm	3560
Co	ppm	20
Cr	ppm	70
Zn	%	5,8

Таблица 16

Реагент	Единицы измерения	Количество
Глицин	г	15
NaCN	г	0,257
Вода	мл	500
Е-отходы	г	2,003
NaOH	г	7,0
pH		11

Таблица 17

Элемент	Au	Ag	Zn	Pb	Cu	Ni
Время, часы	мкг/л	мкг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л
2	83,7	66	54,5	69,7	199	0,5
4	373	168	125	99,8	571	1,1
6	380	156	152	96,9	739	1,2
24	400	88	258	82,2	1620	2,0
Экст., кг/т	0,099	0,0220	64,4	20,5	404,3	0,499
Экст., %	37,61	8,84	97,78	24,29	87,65	20,68

Пример 11. Экстракция золота с применением глицина с добавленным слаборастворимым цианидом меди в качестве катализатора.

В данном примере показано влияние добавления нерастворимого в воде CuCN (цианида меди(I) или цианида меди) в качестве катализатора в ходе выщелачивания золота с помощью глицина. Показано, что применение цианида как такового в качестве выщелачивающего средства не обеспечивает высокой скорости выщелачивания золота, но применение щелочного раствора глицина в присутствии цианида меди в качестве катализатора значительно повышает скорость выщелачивания. На фиг. 12 показана экстракция золота из гравитационного золотоносного концентрата, содержащего 0,2% золота и 3,7% Cu. Условия выщелачивания представляли собой 7 г/л глицина, 3,4 г/л CuCN при pH 11,0 (добавление NaOH 2,4 г/л), 10% твердой фазы при комнатной температуре.

Несмотря на то, что был описан ряд конкретных вариантов осуществления способа, следует понимать, что способ может быть осуществлен во многих других формах.

В формуле изобретения, которая следует далее, и в предшествующем описании, за исключением случаев, когда контекст требует иного с целью выражения языковых особенностей или необходимого смысла, слово "содержать" и вариации, такие как "содержит" или "содержащий", используются во включающем смысле, т.е. для указания наличия изложенных признаков, но без исключения наличия или добавления дополнительных признаков в различных вариантах осуществления устройства и способа, описанных в данном документе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ селективного извлечения по меньшей мере одного металла халькофильной группы (СРМ) из материала, содержащего СРМ и один или несколько элементов, не относящихся к халькофильной группе (NCE), при этом указанный способ включает:

(i) приведение в контакт материала со щелочным раствором, содержащим выщелачивающее средство, представляющее собой аминокислоту или соль аминокислоты, с обеспечением селективного выщелачивания СРМ из материала и получением продукта выщелачивания, содержащего СРМ, и остатка, содержащего NCE; и

(ii) извлечение СРМ из продукта выщелачивания,
где СРМ содержит один или несколько из Co, Ni, Zn и Pb,
где аминокислота представляет собой одну или более аминокислот из глицина, гистидина и глутаминовой кислоты.

2. Способ по п.1, где щелочной раствор не содержит тиосульфатсодержащих или аммонийсодержащих соединений.

3. Способ по п.1, где щелочной раствор дополнительно включает окислитель.

4. Способ по п.1, где щелочной раствор имеет pH в диапазоне от более 7 до 13, предпочтительно от 8 до 13.

5. Способ по п.1, где щелочной раствор имеет pH в диапазоне от 8 до 11,5, предпочтительно от 8 до 10.

6. Способ по п.1, где аминокислота представляет собой глицин.

7. Способ по п.1, где концентрация аминокислоты в растворе составляет от 0,1 до 240 г/л, предпочтительно от 3,75 до 60 г/л.

8. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию предварительной обработки перед стадией (i), заключающуюся в обработке пассивирующего покрытия на материале щелочным раствором сернистой кислоты и сульфит-ионов.

9. Способ по п.1, где щелочной раствор дополнительно включает катализатор, выбранный из йода и/или йодида, брома и/или бромида, тиомочевины и цианидов или их смесей.

10. Способ по п.9, где весовое соотношение аминокислоты и катализатора составляет не менее чем 2:1, предпочтительно не менее чем 10:1.

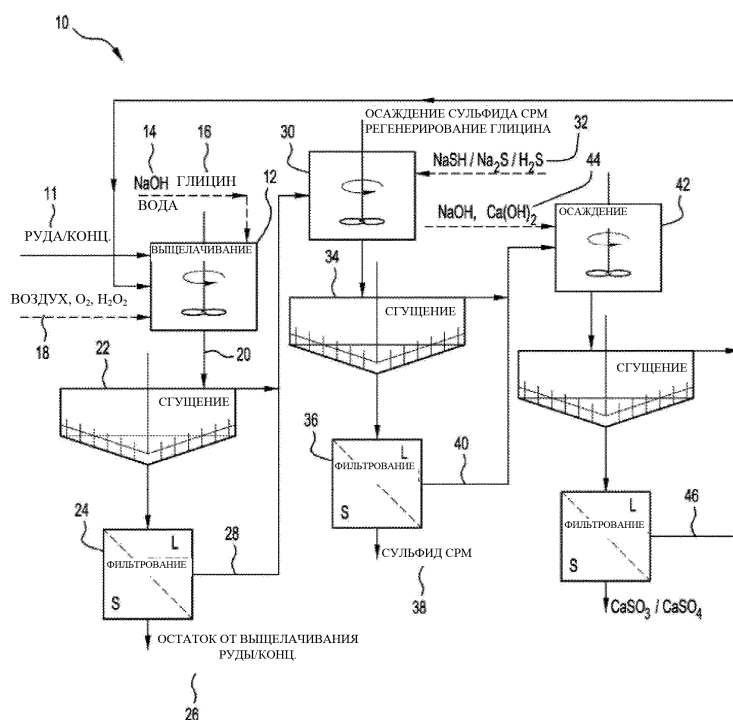
11. Способ по п.1, где щелочной раствор характеризуется концентрацией растворенного кислорода (DO), составляющей 0,1-100 мг/л раствора, например от 8 до 30 мг/л.

12. Способ по п.1, где щелочной раствор дополнительно содержит соли меди, предпочтительно сульфат меди или цианид меди.

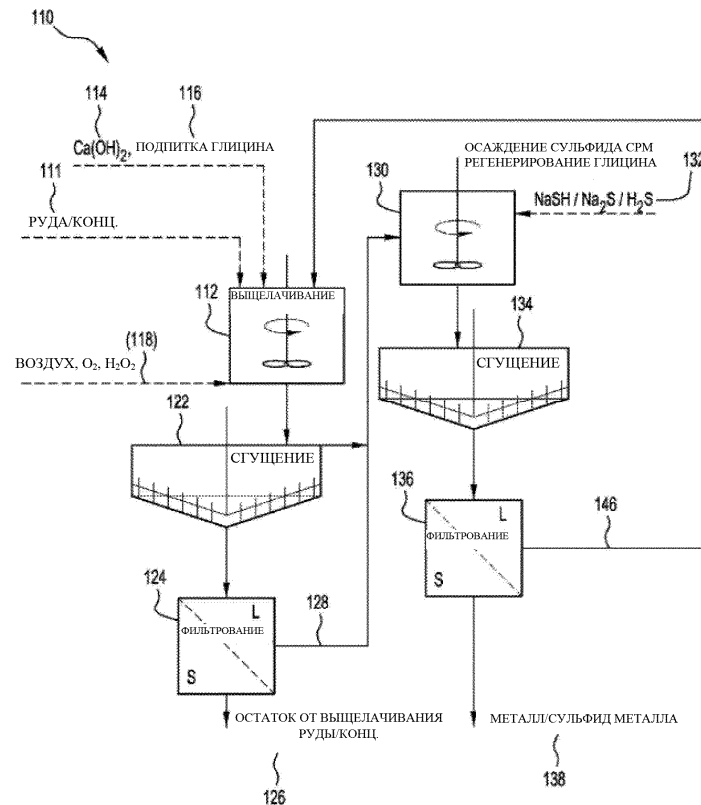
13. Способ по п.1, где стадия (ii) включает регенерирование и рециркулирование выщелачивающего средства на основе аминокислоты на стадию (i).

1																	18		
1	H	2											13	14	15	16	17	18	
2	3	Be											5	6	7	8	9	10	
	Li	B											C	N	O	F	Ne		
3	11	12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88	**	(104)	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)	
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uu	Uup	Uuh	Uus	Uut	Uuo	
* Лантаниды			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
** Актиниды			89	90	91	92	93	94	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)	(101)	(102)	(103)		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ЛИТОФИЛЬНЫЕ		ЦИДЕРОФИЛЬНЫЕ		ХАЛЬКОФИЛЬНЫЕ		АТМОФИЛЬНЫЕ		СИНТЕТИЧЕСКИЕ								

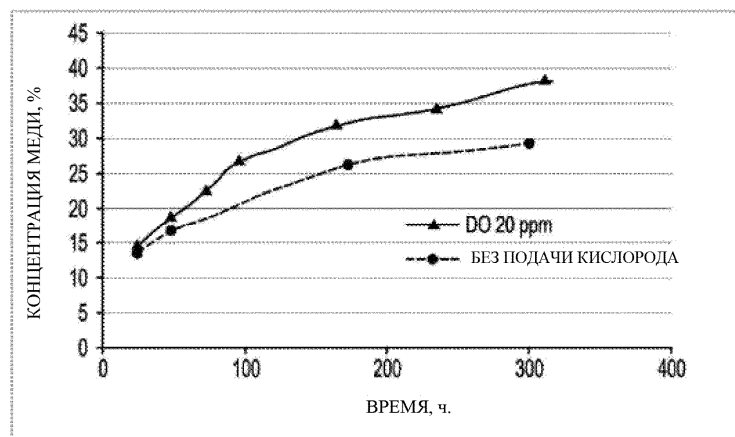
Фиг. 1



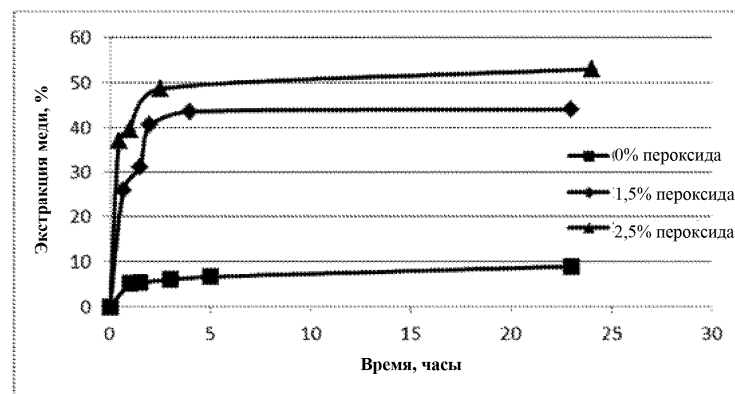
ФИГ. 2



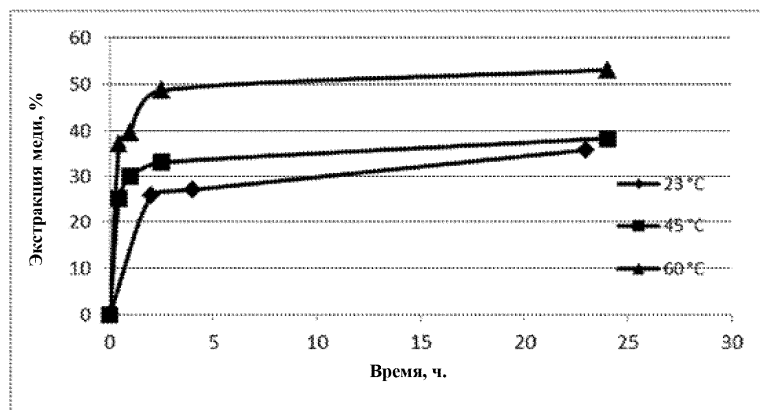
Фиг. 3



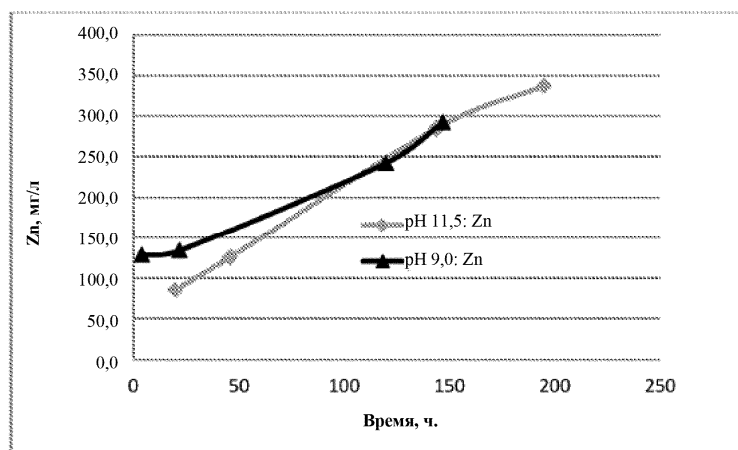
Фиг. 4



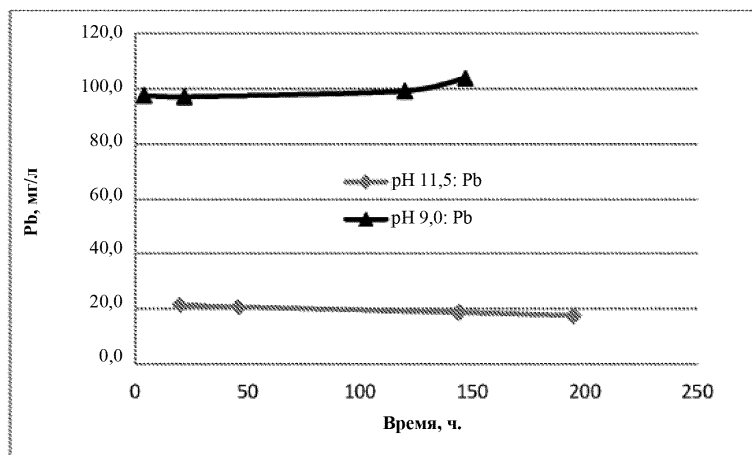
Фиг. 5



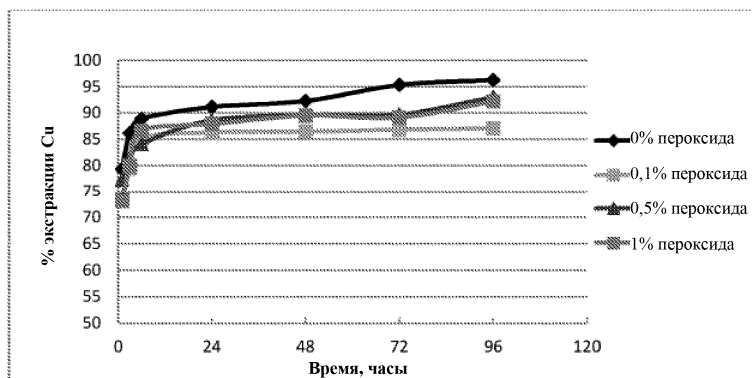
Фиг. 6



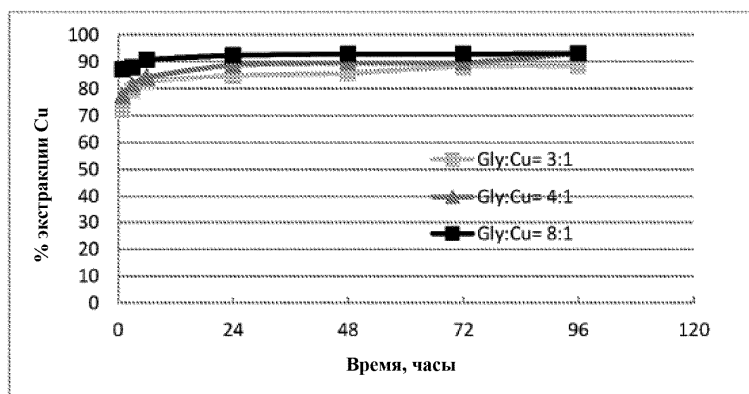
Фиг. 7



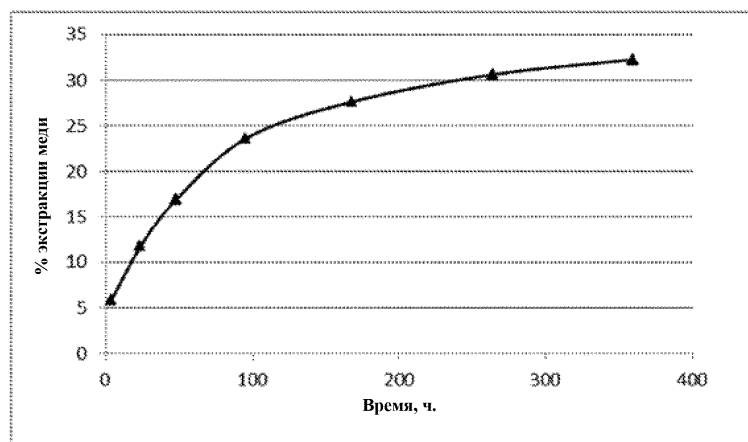
Фиг. 8



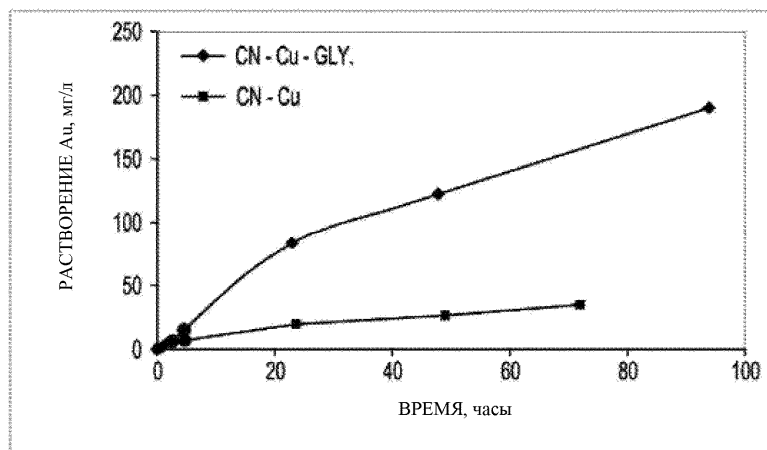
Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12

