

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041255**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.30

(21) Номер заявки
202191426

(22) Дата подачи заявки
2019.12.10

(51) Int. Cl. **C22B 3/08** (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 47/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНКРЕЦИЙ

(31) **18215028.4**

(32) **2018.12.21**

(33) **EP**

(43) **2021.10.05**

(86) **PCT/EP2019/084306**

(87) **WO 2020/126632 2020.06.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮМИКОР (BE)

(72) Изобретатель:
**Даниельс Мишель, Скоир Жан,
Балтес Михель, Невен Марго, Лейссен
Ян (BE)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(56) **US-A-3906075**

Tomasz Abramovski ET AL.:
"TECHNOLOGIES FOR THE PROCESSING OF
POLYMETALLIC NODULES FROM CLARION
CLIPPERTON ZONE IN THE PACIFIC OCEAN",
Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 1
January 2017 (2017-01-01), XP055587136, Retrieved
from the Internet: URL: [http://dl.uctm.edu/journal/
node/j2017-2/14-16_158_V_Stefanova_258_269.pdf](http://dl.uctm.edu/journal/node/j2017-2/14-16_158_V_Stefanova_258_269.pdf)
cited in the application the whole document

ACHARYA R. ET AL.: "Leaching of metals
from Indian ocean nodules in $\text{SO}^{2-}_2\text{-H}^{20}\text{-H}^{20}\text{SO}^{4-}_4\text{(NH}^{4+}_4\text{)}^{20}\text{SO}^{4-}_4$ medium",
HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY.
AMSTERDAM, NL, vol. 53, no. 2, 1 August 1999
(1999-08-01), pages 169-175, XP004363054, ISSN:
0304-386X, DOI: 10.1016/S0304-386X(99)00040-7
the whole document

KHALAFALLA SANAA E. ET AL.:
"Selective Extraction of Metals from Pacific Sea
Nodules with Dissolved Sulfur Dioxide", JOURNAL
OF METALS, SPRINGER-VERLAG, NEW YORK,
vol. 33, no. 8, 20 December 2013 (2013-12-20),
pages 37-42, XP035303069, ISSN: 0148-6608, DOI:
10.1007/BF03339471 [retrieved on 2013-12-20] the
whole document

(57) Изобретение касается способа извлечения ценных металлов из полиметаллических конкреций. Раскрыт двухэтапный процесс с использованием SO_2 в кислой водной среде. На первом этапе, осуществляемом в умеренно кислых условиях, растворяют Mn, Ni и Co; на втором, более кислом этапе, растворяют Cu. В этих условиях продукт выщелачивания первого этапа содержит большую часть Mn, Ni и Co, но почти не содержит Cu. Ni и Co осаждаются в виде сульфидов; Mn можно выделить в виде сульфата путем кристаллизации. Cu, которую выщелачивают на втором этапе, селективно осаждается также в виде сульфида.

041255 B1

041255 B1

Изобретение касается способа извлечения ценных металлов из полиметаллических конкреций. Полиметаллические конкреции, также называемые глубоководными марганцевыми конкрециями, представляют собой конкреции горных пород, образованные концентрическими слоями гидроксидов железа и марганца на дне океанов.

На сегодняшний день наиболее экономически интересные конкреции были обнаружены в зоне разломов Кларифон-Клиппертон (CCFZ). Конкреции в этой области обычно содержат 27% Mn, 1,3% Ni, 1,1% Cu, 0,2% Co, 6% Fe, 6,5% Si и 3% Al. Другими элементами, представляющими экономический интерес, являются Zn, Mo и редкоземельные элементы.

С семидесятых годов было исследовано множество методов обработки полиметаллических конкреций. Недавний всеобъемлющий обзор доступных методов можно найти в статье T. Abramovski et al., *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 52, 2, 2017, 258-269.

Компании Kennecott и INCO предпринимали попытки разработки производственных процессов. Компанией Kennecott был разработан аммиачный процесс Куприона, тогда как несколько компаний разработали гидрометаллургические процессы в сульфатных, хлоридных и, совсем недавно, нитратных средах. Компания INCO исследовала пирометаллургический процесс с получением штейна. Сравнительно недавно было предложено производство сплава. Ни один из этих способов не продвинулся дальше экспериментальных масштабов.

Процесс Куприона сталкивается с проблемами, связанными с низким извлечением Co, медленным восстановлением конкреций газообразным CO и низкой ценностью марганецсодержащего остатка. Сульфатные процессы, разработанные на основе латеритных процессов, в которых используют выщелачивание в автоклаве для выделения Mn и Fe из остатка от выщелачивания, сталкиваются с технологическими проблемами при выщелачивании, а также с неудовлетворительной валоризацией Mn. Другие процессы на основе сульфатов приводят к огромному расходу реагентов и/или неизбежному получению сульфата аммония. Хлоридные и нитратные пути реакций требуют больших энергетических затрат на регенерацию реагентов пиролизом и пирогидролизом. Сушка конкреций перед пирометаллургической обработкой также приводит к высоким энергозатратам.

Раскрытый процесс предназначен для решения этих проблем с использованием проверенных и масштабируемых технологий выщелачивания. Этот процесс включает использование SO₂ в качестве выщелачивающего средства.

В этом контексте следует отметить, что в US 3906075 раскрыт одноэтапный процесс выщелачивания с использованием SO₂ и серной кислоты. Одновременно выщелачивают Mn, Ni, Co и Cu. Этот документ также иллюстрирует кристаллизацию марганца в виде MnSO₄ с последующим его разложением до оксида, в результате чего образуется SO₂ для повторного использования на этапе выщелачивания. Cu необходимо извлекать из единственного потока продукта выщелачивания. Обычно используется экстракция в системе жидкость-жидкость, несмотря на значительную стоимость и сложность этого процесса с учетом обрабатываемых объемов.

В аналогичном контексте в US 4138465 раскрыто, что селективность между Ni, Mn, Co по сравнению с Cu может быть достигнута в хорошо контролируемых условиях выщелачивания, в частности, при использовании дозированного количества SO₂, подаваемого в виде сернистой кислоты на этап выщелачивания. Примечательно, что селективность достигается только тогда, когда материал тонко измельчен до 100 меш (0,149 мм) или мельче. Mn, Ni и Co выщелачиваются первыми, оставляя Cu-содержащий остаток, который отделяют и подвергают второму этапу выщелачивания с использованием смеси CO₂ и NH₃. Этот процесс не является особенно надежным с промышленной точки зрения, поскольку точное количество сернистой кислоты, необходимое для растворения Ni, Mn и Co, оставляя при этом нетронутой Cu, зависит от содержания металла в материале, которое неизбежно изменяется. Любое отклонение от оптимальных условий приведет к загрязнению потоков продукта выщелачивания или к образованию остатка, требующего дальнейшей обработки.

Целью настоящего изобретения является предоставление способа, обеспечивающего селективность между Mn, Ni и Co по сравнению с Cu, надежным в промышленном отношении путем. Этого можно добиться с использованием двухэтапного выщелачивания.

Чертеж иллюстрирует этот способ. Основными отдельными процессами являются:

L1: первое выщелачивание;

P1: первое осаждение;

L2: второе выщелачивание;

P2: второе осаждение.

Также показаны факультативная повторная подача металлсодержащей водной фазы (8) на первый этап выщелачивания (L1) и факультативная транспортировка излишка реагента (12) на первый этап выщелачивания (L1). Эти возможные выбранные варианты показаны пунктирными линиями.

Раскрытый способ извлечения металлов Mn, Ni, Co и Cu из полиметаллических конкреций (1) включает этапы выщелачивания упомянутых металлов с использованием SO₂-содержащего газа в качестве выщелачивающего средства в кислых водных условиях, и характеризуется тем, что выщелачивание осуществляют в соответствии с двухэтапным процессом, включающим следующие этапы:

первое выщелачивание (L1), при котором основная часть Mn, Ni и Co растворяется в результате контактирования конкреций с первым количеством SO_2 -содержащего газа (10) в первом кислом водном растворе (11) серной кислоты при pH от 2 до 4, в результате чего получают первый выщелачивающий раствор (2) и первый остаток (3) от выщелачивания, которые разделяют; и

второе выщелачивание (L2), при котором основная часть Cu растворяется в результате контактирования первого остатка (3) от выщелачивания со вторым количеством SO_2 -содержащего газа (12) во втором кислом водном растворе серной кислоты (13) при pH менее чем 1,5, в результате чего получают второй выщелачивающий раствор (4) и второй остаток (5), которые разделяют.

Первый этап выщелачивания осуществляют в умеренно кислых условиях путем взаимодействия конкреций (1) с SO_2 в растворе (11) разбавленной серной кислоты. Это приведет к растворению большей части Mn, Co и Ni, тогда как Cu останется в основном в остатке (3). Значение pH от 2 до 4 достигают дозированием серной кислоты в водном растворе (11), или SO_3 , факультативно присутствующего в SO_2 (10), или водной металлсодержащей фазы (8), которую факультативно повторно подают с этапа второго осаждения (P2).

Второй этап выщелачивания осуществляют при значениях pH, соответствующих большей кислотности, путем взаимодействия первого остатка (3) от выщелачивания с SO_2 в растворе (13) разбавленной серной кислоты. Это приведет к истощению остатка (3) и, в частности, к растворению Cu. Значение pH менее чем 1,5 достигают дозированием серной кислоты в водном растворе (13), или SO_3 , факультативно присутствующего в SO_2 (12).

В этом подходе используют умеренно кислые условия на первом этапе (L1), обеспечивая растворение большей части Mn, Co и Ni с одновременным предотвращением растворения Cu. Этот первый выщелачивающий раствор (2) предпочтительно содержит менее чем 0,2 г/л Cu или менее чем 10% Cu в конкрециях; более предпочтительно он содержит менее чем 0,1 г/л Cu или менее чем 5% Cu в конкрециях. Благодаря отсутствию сколько-нибудь значительного количества Cu, первый этап (P1) осаждения приводит к получению осадка Co и Ni, почти не содержащего Cu. Большую часть Cu, вместе с остаточным количеством Mn, Ni, Co, а также Fe, растворяют на втором, более кислом, этапе (L2) выщелачивания.

Второй остаток (5) оказывается истощенным по содержанию пригодных для выщелачивания металлов. Он будет в основном содержать менее ценные минералы, такие как кремнезем и глинозем.

Следует отметить, что стехиометрический избыток SO_2 может быть полезным для увеличения выхода и кинетики на этапах выщелачивания (L1, L2). Точно так же стехиометрический избыток сульфидов может быть полезным для увеличения выхода и улучшения кинетики реакций осаждения в P1.

Выражение "основная часть", когда оно относится к элементу, обозначает массовую долю этого элемента, превышающую 50% по отношению к его общему количеству, подаваемому в процесс.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения упомянутый способ также включает этап:

первое осаждение (P1) Ni и Co из первого выщелачивающего раствора (2) с использованием первого средства (14) осаждения сульфидов при pH от 2 до 4, в результате чего получают Mn-содержащую водную фазу (6) и Ni- и Co-содержащую твердую фазу (7), которые разделяют. Первое средство (14) осаждения сульфидов предпочтительно представляет собой H_2S . Осаждение сульфидов действительно селективно по отношению к Ni и Co, но любое количество Cu также неизбежно будет выпадать в осадок. Низкое содержание Cu в растворе гарантирует получение концентрированного продукта Ni и Co, почти не содержащего Cu. Такой продукт подходит для применений, в которых Cu нежелательна, например, для производства катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения упомянутый способ также включает этапы:

второе осаждение (P2) Cu из второго выщелачивающего раствора (4) с использованием второго средства (15) осаждения сульфидов при pH от 0,5 до 1,5, в результате чего получают металлсодержащую водную фазу (8) и Cu-содержащую твердую фазу (9), которые разделяют; и

повторная подача основной части металлсодержащей водной фазы (8) на первый этап (L1) выщелачивания для использования в качестве первого кислого водного раствора (11). Второе средство (15) осаждения сульфидов предпочтительно представляет собой H_2S и/или смесь элементарной серы и SO_2 .

Cu может быть селективно осаждена из полученного второго выщелачивающего раствора (4), представляя таким образом Mn, Ni, Co, а также Fe в виде растворенных веществ в металлсодержащей водной фазе (8).

Повторная подача этой металлсодержащей водной фазы (8) на первый этап (L1) выщелачивания имеет несколько преимуществ. Как описано выше, большая часть остаточного количества металлов Mn, Ni и Co, которое не выщелочено на первом этапе (L1), будет растворено на более кислом втором этапе (L2) выщелачивания. Эти три извлеченных металла будут повторно поданы на первую стадию (L1) выщелачивания и поступят в первый выщелачивающий раствор (2). Таким образом, преимуществом этого варианта осуществления настоящего изобретения является увеличенный выход. Еще более выраженное повышение выхода достигается для Fe, в частности, поскольку Fe в основном растворяется на втором этапе (L2) выщелачивания. Fe следует по пути Mn, что выгодно, поскольку оба элемента находят широ-

кое применение в сталелитейной промышленности. Еще одно преимущество состоит в том, что повторно подаваемая металлсодержащая водная фаза (8) обеспечивает по меньшей мере часть кислоты, потребляемой конкрециями на первом этапе (L1) выщелачивания. Значение pH второго выщелачивающего раствора (4) предпочтительно не должно быть ниже 0,5 в случае повторной подачи, поскольку в противном случае может быть превышена потребность в кислоте на первом этапе (L1) выщелачивания.

Выражение "основная часть", когда оно относится к потоку, обозначает массовую долю этого потока, превышающую 50%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения упомянутый способ также включает этапы:

кристаллизация Mn из Mn-содержащей фазы (6) путем нагревания и/или испарения воды, в результате чего получают Mn-содержащее твердое вещество, которое отделяют;

пиролиз Mn-содержащего твердого вещества путем нагревания при температуре выше чем 550°C, предпочтительно выше чем 850°C, в результате чего получают оксид марганца и SO₂-содержащий газ, который отделяют; и

повторная подача SO₂-содержащего газа на один или оба этапа (L1, L2) выщелачивания для использования в качестве выщелачивающего средства (10, 12).

Предпочтительно кристаллизовать растворенный марганец в виде сульфата и/или дитионата, и подвергать его пиролизу, в результате чего получают смесь SO₂ и SO₃, пригодную для повторной подачи на этапы выщелачивания. Разложение может начаться при 550°C при добавлении восстановителя, такого как уголь; в противном случае необходима температура не менее 850°C. Mn представляет собой самый распространенный металл в типичных конкрециях. Поэтому повторная подача серы, присутствующей в сульфате и/или дитионате марганца, в значительной степени удовлетворяет потребности этапов выщелачивания.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения избыток SO₂-содержащего газа подают в качестве выщелачивающего средства (12) на второй этап (L2) выщелачивания, в результате чего получают поток непрореагировавшего SO₂ для использования в качестве выщелачивающего средства (10) на первом этапе (L1) выщелачивания.

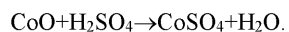
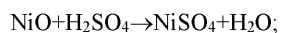
Специалист в этой отрасли легко определит количества кислоты и диоксида серы, необходимые на этапах выщелачивания, на основе стехиометрии в соответствии с нижеприведенными реакциями. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения стехиометрический избыток SO₂ вводят только на втором этапе (L2) выщелачивания. Этот избыток будет покидать реактор второго этапа (L2) выщелачивания. Его направляют на первый этап (L1) выщелачивания.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения SO₂-содержащий газ также содержит SO₃.

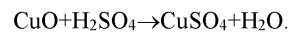
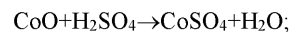
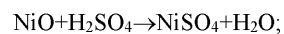
Под SO₂-содержащим газом подразумевается газ, который содержит значительное количество SO₂, предпочтительно более чем 10% (объемн.), более предпочтительно более чем 40% (объемн.). В противном случае объем SO₂-содержащего газа, который необходимо закачать на этапах выщелачивания, может оказаться экономически нецелесообразным. Другие основные компоненты упомянутого газа могут содержать N₂ и продукты сгорания топлива, используемого на этапе пиролиза Mn-содержащего твердого вещества.

Смесь SO₂ и SO₃ может быть получена из внешнего источника, например, при сжигании серы. В этом конкретном случае упомянутая смесь будет в основном содержать SO₂ и только следовые количества SO₃.

Необходимое количество SO₂ в основном определяется стехиометрией выщелачивания. На первом этапе выщелачивания при pH от 2 до 4 основная часть каждого из Ni, Mn и Co реагирует в соответствии с реакциями:

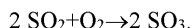


Что касается сырья для процесса, то большая часть Ni, Mn и Co выщелачивается. Cu остается в основном в первом остатке вместе с небольшими количествами Ni, Mn и Co. На втором этапе выщелачивания при pH ниже 1,5 растворяются почти все нерастворенные Ni, Mn и Co, а также Cu в соответствии с реакциями:



Что касается сырья для процесса, то большая часть меди выщелачивается. На этом этапе извлекаются незначительные количества Ni, Mn и Co, оставшиеся в первом остатке. Таким образом, второй остаток обеднен Ni, Mn, Co и Cu.

При факультативном пиролизе смесь SO_2 и SO_3 получается в соответствии с реакциями:



Некоторые примеси, такие как Na, K и Mg, могут накапливаться со временем, когда процесс осуществляется непрерывно с использованием повторной подачи. Эта проблема решена известным методом путем создания отводимого потока, с ограничением тем самым доли повторно подаваемого количества до уровня несколько менее чем 100%. Отводимый поток обрабатывают отдельно для удаления примесей; однако он также будет содержать некоторые серосодержащие соединения. Эта потеря серы относительно невелика, но ее можно компенсировать добавлением SO_2 , SO_3 или серной кислоты из внешних источников.

Пример 1.

Этот пример иллюстрирует двухэтапный процесс выщелачивания без повторной подачи металлсодержащей водной фазы (8). Поэтому первый этап (L1) выщелачивания осуществляли в по существу чистом водном кислотном растворе.

На первом этапе (L1) выщелачивания 1 кг (сухих) измельченных конкреций, имеющих средний диаметр частиц (D_{50}) 100 мкм, смешивали с 3,9 л слабокислого раствора, содержащего 18 г/л H_2SO_4 . Суспензию непрерывно перемешивали (500 об/мин), и нагревали до 95°C. В течение 1,5 ч в суспензию вводили газообразный SO_2 в общем количестве 550 г. В конце реакции и после достижения pH 3 суспензию фильтровали. Остаток (3) полностью промывали водой, и сушили.

На втором этапе (L2) выщелачивания остаток (3) репульпировали в 1,52 л воды. Суспензию непрерывно перемешивали (500 об/мин) и нагревали до 80°C. В течение 1,5 ч к суспензии постепенно добавляли SO_2 в количестве 400 г и H_2SO_4 в количестве 150 г.

Эффективно расходовалось приблизительно 100 г газообразного SO_2 . В конце реакции и после достижения pH 0,9 суспензию фильтровали. Остаток (5) полностью промывали водой и сушили.

Фильтрат (2) первого этапа выщелачивания обрабатывали для осаждения Ni и Co (P1). Для этого фильтрат доводили до 80°C и непрерывно перемешивали (300 об/мин), продувая аргон над поверхностью жидкости. Для 3,9 л фильтрата необходимо 363 мл NaSH (34 г S/л) для осаждения Ni и Co (т.е. стехиометрическая потребность для Ni, Co, Cu и Zn составляет 160%). NaSH медленно добавляли со скоростью 2 г/мин. Суспензию фильтровали, твердые частицы промывали водой и сушили в вакуумной печи при 40°C.

Фильтрат (4) второго этапа выщелачивания обрабатывали аналогичным образом для осаждения Cu (P2). Для этого фильтрат нагревали до 60°C, и непрерывно перемешивали (300 об/мин), продувая аргон над поверхностью жидкости. Cu осаждали путем медленного добавления 162 мл NaSH (34 г S/л) к 1,75 л фильтрата (т.е. стехиометрическая потребность для Cu составляет 160%) со скоростью 2 г/мин. Суспензию фильтровали, твердые частицы промывали водой и сушили в вакуумной печи при 40°C.

Металлический состав и количество различных фильтратов и остатков приведены в табл. 1А. Выходы представлены в табл. 1В.

Таблица 1А. Элементный анализ потоков согласно примеру 1

Поток №	Тип потока	Масса (г)	Объем (л)	% (мас.) (твердые вещества) или г/л (жидкости)						
				Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
1	Конкреции	1000		29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
2	Фильтрат		4,76	53	2,3	0,46	0,03	2,9	0	0,2
3	Остаток	440		9,2	0,56	0,09	2,7	11	14	5,9
4	Фильтрат		2,09	18	1,1	0,15	5,2	17	0	1,5
5	Остаток	290		1,0	0,09	0,02	0,33	4,2	22	7,9
6	Фильтрат		4,67	53	0	0	0	3	0	0,23
7	Остаток	25		10	43	9	0	3	0	0
8	Фильтрат		2,09	18	1,1	0,15	0,0	17	0,0	1,5
9	Остаток	16		0	0	0	66	0	0	0

Таблица 1В. Выход в зависимости от подводимого количества на этапах выщелачивания согласно примеру 1.

Этап	Выход (%) в зависимости от конкреций						
	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
L1	86	81	85	1	22	0	4
L2	13	17	13	91	59	0	34

На первом этапе выщелачивания Mn, Ni и Co выборочно выщелачивались в сопоставлении с Cu (соответственно 86, 81 и 85% против 1%). Таким образом, первый выщелачивающий раствор (2) почти не содержал Cu. Это выгодно, так как некоторое количество Cu неизбежно будет осаждаться даже раньше, чем Ni и Co, на первом этапе (P1) осаждения сульфидов. Таким образом получали чистый сульфид Ni и Co.

На втором этапе (P2) осаждения сульфидов правильное дозирование сульфидов легко обеспечивало селективное осаждение Cu, тогда как Co и Ni оставались в растворе. Таким образом получали чистый сульфид меди.

Пример 2.

Этот пример иллюстрирует двухэтапный процесс выщелачивания с повторной подачей металлсодержащей водной фазы (8). Поэтому первый этап (L1) выщелачивания осуществляли в водном кислотном растворе, также содержащем значительные количества растворенных веществ. Предполагается, что процесс протекает непрерывно и что условия равновесия достигнуты.

На первом этапе выщелачивания (L1) 1 кг (сухих) измельченных конкреций, имеющих средний диаметр частиц (D50) 100 мкм, смешивали с 2,09 л фильтрата (8) из P2, к которому добавляли 1,81 л воды. Суспензию непрерывно перемешивали (500 об/мин) и нагревали до 95°C. В течение 1,5 ч в реактор вводили газообразный SO₂ в общем количестве 550 г. В конце реакции и после достижения pH 3 суспензию отделяли декантированием.

Остаток (3) от выщелачивания, который содержит твердый осадок как таковой и пропитывающий раствор, соответственно помеченные как 3S и 3L в табл. 2А, подавали на второй этап выщелачивания. Продукт, увлекаемый через слив, шел на первый этап осаждения.

На втором этапе (L2) выщелачивания в остаток (3) от выщелачивания добавляли 0,22 л воды. Суспензию непрерывно перемешивали (500 об/мин) и нагревали до 80°C. В течение 1,5 ч в суспензию постепенно вводили SO₂ в количестве 400 г и H₂SO₄ в количестве 150 г. Эффективно расходовалось приблизительно 100 г газообразного SO₂. В конце реакции и после достижения pH 0,9 суспензию фильтровали. Остаток (5) полностью промывали водой, и сушили.

Фильтрат (2) первого этапа выщелачивания обрабатывали для осаждения Ni и Co (P1). Для этого фильтрат доводили до 80°C и непрерывно перемешивали (300 об/мин), продувая аргон над поверхностью жидкости. Для 3,11 л фильтрата необходимо 428 мл NaSH (34 г S/л) для осаждения Ni и Co (т.е. стехиометрическая потребность для Ni, Co, Cu и Zn составляла 160%). NaSH медленно добавляли со скоростью 2 г/мин. Суспензию фильтровали, твердые частицы промывали водой, и сушили в вакуумной печи при 40°C.

Фильтрат (4) второго этапа выщелачивания обрабатывали аналогичным образом для осаждения Cu (P2). Для этого фильтрат нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали (300 об/мин), продувая аргон над поверхностью жидкости. Cu осаждали путем медленного добавления 163 мл NaSH (34 г S/л) к 2,09 л фильтрата (т.е. стехиометрическая потребность для Cu составляла 100%) со скоростью 1 г/мин. Суспензию фильтровали, твердые частицы промывали водой, и сушили в вакуумной печи при 40°C. Металлсодержащую водную фазу (8) повторно использовали на первом этапе выщелачивания.

Металлический состав и количество различных фильтратов и остатков приведены в табл. 2А. Выходы представлены в табл. 2В.

Таблица 2А. Элементный анализ потоков согласно примеру 2

Поток №	Тип потока	Масса (г)	Объем (л)	% (мас.) (твердые вещества) или г/л (жидкости)						
				Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
1	Конкреции	1000		29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
2	Фильтрат		3,11	92	4,1	0,78	0,03	16,0	0	1,3
3S	Остаток	440		9,2	0,56	0,09	2,7	11	14	5,9
3L	Фильтрат		1,56	92	4,1	0,78	0,03	16,0	0	1,3
4	Фильтрат		2,09	87	4,1	0,73	5,2	29	0	2,5
5	Остаток	290		1,0	0,09	0,02	0,33	4,2	22	7,9
6	Фильтрат		3,11	91	0	0	0	15	0	1,35
7	Остаток	32		9	40	8	0	8	0	0
8->11	Фильтрат		2,09	87	4,1	0,73	0,0	29	0,0	2,5
9	Остаток	16		0	0	0	66	0	0	0

Таблица 2В. Выход в зависимости от подводимого количества на этапах выщелачивания согласно примеру 2.

Этап	Выход (%) в зависимости от конкреций						
	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
L1	86	81	85	1	22	0	4
L2	13	17	13	91	59	0	12

Пример 2 демонстрирует преимущества использования повторной подачи по сравнению с двухэтапным выщелачиванием без повторной подачи в соответствии с примером 1:

увеличенные общие (L1+L2) выходы для Mn, Ni и Co, достигающие соответственно 99%, 98% и 98%;

повышенное извлечение Fe, в частности, благодаря второму этапу выщелачивания, в результате чего общее извлечение (L1+L2) составляет 81%;

уменьшение расхода кислоты, так как кислота, необходимая на первом этапе выщелачивания, обеспечивается повторно подаваемой металлсодержащей водной фазой (8).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения металлов Mn, Ni, Co и Cu из полиметаллических конкреций (1), включающий этапы выщелачивания упомянутых металлов с использованием SO_2 -содержащего газа в качестве выщелачивающего средства в кислых водных условиях, отличающийся тем, что выщелачивание осуществляют в соответствии с двухэтапным процессом, включающим следующие этапы:

первое выщелачивание (L1), при котором основная часть Mn, Ni и Co растворяется в результате контактирования конкреций с первым количеством SO_2 -содержащего газа (10) в первом кислом водном растворе серной кислоты (11) при pH от 2 до 4, в результате чего получают первый выщелачивающий раствор (2) и первый остаток (3) от выщелачивания, которые разделяют; и

второе выщелачивание (L2), при котором основная часть Cu растворяется в результате контактирования первого остатка (3) от выщелачивания со вторым количеством SO_2 -содержащего газа (12) во втором кислом водном растворе серной кислоты (13) при pH менее чем 1,5, в результате чего получают второй выщелачивающий раствор (4) и второй остаток (5), которые разделяют.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий этап:

первое осаждение (P1) Ni и Co из первого выщелачивающего раствора (2) с использованием первого средства (14) осаждения сульфидов при pH от 2 до 4, в результате чего получают Mn-содержащую водную фазу (6) и Ni- и Co-содержащую твердую фазу (7), которые разделяют.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что упомянутое первое средство (14) осаждения сульфидов представляет собой H_2S .

4. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий этапы:

второе осаждение (P2) Cu из второго выщелачивающего раствора (4) с использованием второго средства (15) осаждения сульфидов при pH от 0,5 до 1,5, в результате чего получают металлсодержащую водную фазу (8) и Cu-содержащую твердую фазу (9), которые разделяют; и

повторная подача основной части металлсодержащей водной фазы (8) на первый этап (L1) выщелачивания для использования в качестве первого кислого водного раствора (11).

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что упомянутое второе средство осаждения сульфидов представляет собой H_2S и/или смесь элементарной серы и SO_2 (15).

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

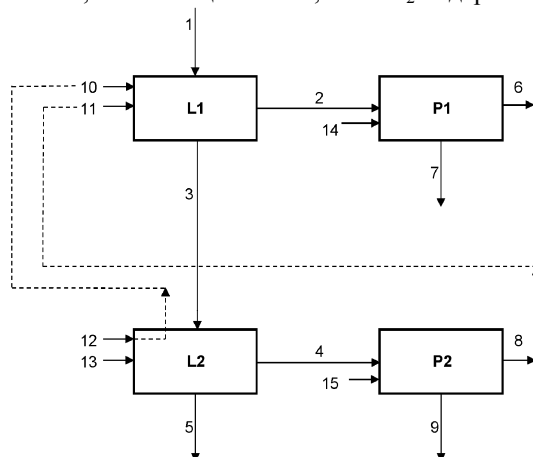
кристаллизация Mn из Mn-содержащей фазы (6) путем нагревания и/или испарения воды, в результате чего получают Mn-содержащее твердое вещество, которое отделяют;

пиролиз Mn-содержащего твердого вещества путем нагревания при температуре более чем 850°C с образованием оксида марганца и SO_2 -содержащего газа, который отделяют; и

повторная подача SO_2 -содержащего газа на один или оба этапа (L1, L2) выщелачивания для использования в качестве выщелачивающего средства (10, 12).

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что избыток SO_2 -содержащего газа подают в качестве выщелачивающего средства (12) на второй этап (L2) выщелачивания, в результате чего получают поток непрореагировавшего SO_2 для использования в качестве выщелачивающего средства (10) на первом этапе (L1) выщелачивания.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что SO_2 -содержащий газ также содержит SO_3 .



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2