



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128234** (13) **C2**  
(51) МПК (2024.01)  
**C22B 3/08** (2006.01)  
**C22B 15/00**  
**C22B 3/00**  
**C22B 47/00**

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>a 2021 03390</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>10.12.2019</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>16.05.2024</b></p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>18215028.4</b></p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>21.12.2018</b></p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>15.09.2021, Бюл.№ 37</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>15.05.2024, Бюл.№ 20</b></p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/EP2019/084306, 10.12.2019</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Даніельс Мішель (BE), Скоір Жан (BE), Балтес Мішель (BE), Невен Марго (BE), Лейссен Ян (BE)</b></p> <p>(73) Володілець (володільці): <b>ЮМІКОР, Rue du Marais 31, B-1000 Brussels, Belgium (BE)</b></p> <p>(74) Представник: <b>Шляховецький Ілля Олександрович, реєстр. №190</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 3906075 A, 16.09.1975 Technologies for the processing of polymetallic nodules from Clarion Clipperton Zone in the Pacific Ocean / T. Abramovski et al. // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2017. Vol. 52. № 2. P. 258-269 Leaching of metals from Indian ocean nodules in SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium / R. Acharya et al. // Hydrometallurgy. 1999. № 53. P. 169-175 Selective extraction of metals from pacific sea nodules with dissolved sulfur dioxide / S.E. Khalafalla et al. // Journal of metals. 2013. Vol. 33. № 8. P. 37 - 42 UA 104298 U, 25.01.2016</p>
--	--

**(54) СПОСІБ ВИДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ З ПОЛІМЕТАЛІЧНИХ КОНКРЕЦІЙ**

**(57) Реферат:**

Цей винахід стосується способу видобування дорогоцінних металів з поліметалічних конкрецій. Розкритий двохетапний процес з використанням SO<sub>2</sub> в кислому водному середовищі. На першому етапі, який здійснюють в помірно кислих умовах, розчиняють Mn, Ni і Co; на другому, більш кислому, етапі розчиняють Cu. У цих умовах продукт вилуговування першого етапу містить більшу частину Mn, Ni і Co, але майже не містить Cu, Ni і Co осаджуються у вигляді сульфідів; Mn можна виділити у вигляді сульфату шляхом кристалізації. Cu, що вилуговують на другому етапі, селективно осаджують також у вигляді сульфідів.

UA 128234 C2

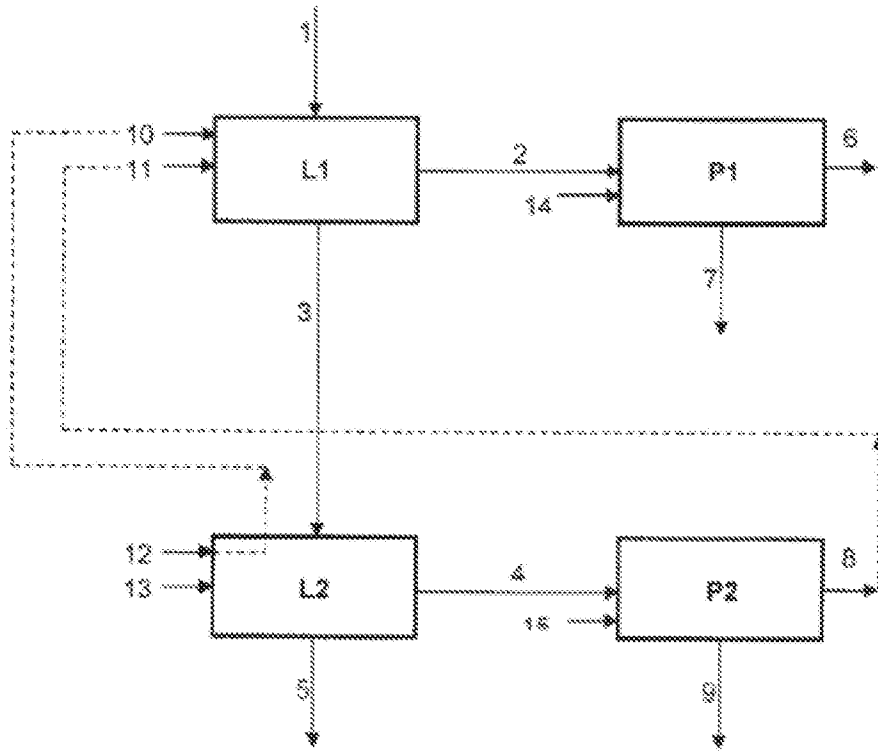


Fig. 1

Цей винахід стосується способу видобування дорогоцінних металів з поліметалічних конкрецій. Поліметалічні конкреції, які також називають глибоководними марганцевими конкреціями, являють собою конкреції гірничих порід, утворені концентричними шарами гідроксидів заліза і марганцю на дні океанів.

5 На сьогоднішній день найбільш економічно цікаві конкреції були виявлені в зоні розломів Кларіон-Кліппертон (CCFZ). Конкреції в цій чопі звичайно містять 27 % Mn, 1,3 % Ni, 1,1 % Cu, 0,2 % Co, 6 % Fe, 6,5 % Si і 3 % Al. Іншими елементами, які становлять економічний інтерес, є Zn, Mo і рідкоземельні елементи.

3 З семидесятих років були досліджені численні методи обробки поліметалічних конкрецій. Недавній всеосяжний огляд доступних методів можна знайти в статті I. Abramovski et al., Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 52, 2, 2017, 258-269.

10 Компанії Kennecott і INCO робили спроби розробки виробничих процесів. Компанією Kennecott був розроблений аміачний процес Купріона, тоді як кілька компаній розробили гідрометалургійні процеси в сульфатних, хлоридних і, зовсім недавно, нітратних середовищах. 15 Компанія INCO дослідила пірометалургійний процес з отриманням штейна. Порівняно нещодавно було запропоновано виробництво сплаву. Жоден з цих способів не просунувся далі експериментальних масштабів.

20 Процес Купріона стикається з проблемами, поважаними з низьким видобуванням Co, повільним відновленням конкрецій газоподібним CO і низькою цінністю марганцевмісного залишку. Сульфатні процеси, розроблені на основі латеритних процесів, а яких використовують вилуговування в автоклаві для виділення Mn і Fe із залишку від вилуговування, стикаються з технологічними проблемами при вилуговуванні, а також з незадовільною валоризацією Mn. Інші процеси на основі сульфатів призводять до величезної витрати реагентів і/або неминучому одержанню сульфату амонію. Хлоридні і нітратні шляхи реакцій вимагають великих енергетичних витрат на регенерацію реагентів пірогідролізом і піролізом. Сушіння конкрецій 25 перед пірометалургійною обробкою також призводить до високих енерговитрат.

Розкритий процес призначений для вирішення цих проблем з використанням перевірених і масштабованих технологій вилуговування. Цей процес включає використання SO<sub>2</sub> як вилуговувальний засіб.

30 У цьому контексті слід зазначити, що в US 3,906.075 розкритий одноетапний процес вилуговування з використанням SO<sub>2</sub> і сірчаної кислоти. Одночасно вилуговують Mn, Ni, Co і Cu. Цей документ також ілюструє кристалізацію марганцю у вигляді MnSO<sub>4</sub> з подальшим його розкладанням до оксиду, в результаті чого утворюється SO<sub>2</sub> для повторного використання на етапі вилуговування. Си необхідно видобувати з єдиного потоку продукту вилуговування. 35 Звичайно використовується рідинно-рідинна екстракція, незважаючи на значну вартість і складність цього процесу з урахуванням оброблюваних обсягів.

В аналогічному контексті, в US 4,138,465 розкрито, то селективність між Ni, Mn, Co в порівнянні з Си може бути досягнута в добре контрольованих умовах вилуговування, зокрема, 40 при використанні дозованої кількості SO<sub>2</sub>, яку подають у вигляді сірчистої кислоти на етап вилуговування. Примітно, то селективність досягається тільки тоді, коли матеріал тонко подрібнений до 100 мені (0,149 мм) або дрібніше, Mn, Ni і Co вилуговуються першими, залишаючи Си-вмісний залишок, який відокремлюють і піддають другою етапу вилуговування з використанням суміші SO<sub>2</sub> і NH<sub>3</sub>. Цей процес не є особливо надійним з промислової точки зору, оскільки точна кількість сірчистої кислоти, необхідна для розчинення Ni, Mn і Co, залишаючи при 45 цьому недоторканою Си, залежить від вмісту металу в матеріалі, який неминуче змінюється. Будь-яке відхилення від оптимальних умов призведе до забруднення потоків продукту вилуговування або до утворення залишку, що потребує подальшої обробки.

Метою цього винаходу є надання способу, який забезпечує селективність між Mn, Ni і Co в порівнянні з Си, надійним в промислового відношенні шляхом. Цього можна домогтися з 50 використанням двохетапного вилуговування.

Фіг. 1 ілюструє цей спосіб. Основними окремими процесами є:

L1: Перше вилуговування;

P1:1 Перше осадження.

L2: Друге вилуговування;

55 P2: Друге осадження.

Також показані факультативне повторне подавання металвмісної водної фази (8) на перший стан вилуговування (L1) і факультативне транспортування надлишку реагенту (12) на перший етап вилуговування (L1). Ці можливі варіанти показані пунктирними лініями.

60 Розкритий спосіб видобування металів Mn, Ni, Co і Си з поліметалічних конкрецій (1) включає етапи вилуговування згаданих металів з використанням SO<sub>2</sub>-вмісного газу як

вилуговувальний засіб в кислих водних умовах, і характеризується тим, що вилуговування здійснюють за двоетапним процесом, який включає такі етапи:

перше вилуговування (L1), при якому основна частина Mn, Ni і Co розчиняється в результаті контактування конкрецій з першою кількістю SO<sub>2</sub>-вмісного газу (10) в першому кислому водному розчині (11) сірчаної кислоти при рН від 2 до 4, в результаті чого одержують перший вилуговувальний розчин (2) і перший залишок (3) від вилуговування, які розділяють; і

друге вилуговування (L2), при якому основна частина Cu розчиняється в результаті контактування першою залишку (3) від вилуговування з другою кількістю SO<sub>2</sub>-вмісного газу (12) у другому кислому водному розчині сірчаної кислоти (13) при рН менше ніж 1,5, в результаті чого одержують другий вилуговувальний розчин (4) і другий залишок (5), які розділяють.

Перший етап вилуговування здійснюють в помірно кислих умовах шляхом взаємодії конкрецій (1) з SO<sub>2</sub> у розчині (11) розведеної сірчаної кислоти. Це призведе до розчинення більшої частини Mn, Co і Ni, тоді як Cu залишиться головним чином в залишку (3). Значення рН від 2 до 4 досягають дозуванням сірчаної кислоти у водному розчині (11), або SO<sub>3</sub>, факультативно присутнього в SO<sub>2</sub> (10), або водної металвмісної фази (8), яку факультативно повторно подають з етапу другого осадження (P2).

Другий етап вилуговування здійснюють при значеннях рН, які відповідають більшій кислотності, шляхом взаємодії першою залишку (3) від вилуговування з SO<sub>2</sub> у розчині (13) розведеної сірчаної кислоти. Це призведе до вичерпання залишку (3) і, зокрема, розчинення Cu. Значення рН менше ніж 1,5 досягають дозуванням сірчаної кислоти у водному розчині (13), або SO<sub>3</sub>, факультативно присутнього в SO<sub>2</sub> (12).

В цьому підході використовують помірно кислі умови на першому етапі (L1), забезпечуючи розчинення більшої частини Mn, Co і Ni з одночасним запобіганням розчиненню Cu. Цей перший вилуговувальний розчин (2) переважно містить менше ніж 0,2 г/л Cu або менше ніж 10 % Cu у конкреціях; більш переважно він містить менше ніж 0,1 г/л Cu або менше ніж 5 % Cu у конкреціях. Завдяки відсутності скільки-небудь значної кількості Cu, перший етап (P1) осадження призводить до одержання осаду Co і Ni, який майже не містить Cu. Більшу частину Cu, разом із залишковою кількістю Mn, Ni, Co, а також Fe, розчиняють на другому, більш кислому, етапі (L2) вилуговування.

Другий залишок (5) виявляється виснаженим за вмістом придатних для вилуговування металів. Він буде в основному містити менш цінні мінерали, такі як кремнезем і глинозем.

Слід зазначити, що стехіометричний надлишок SO<sub>2</sub> може бути корисним для збільшення виходу і покращення кінетики на етапах вилуговування (L1, L2). Точно так само стехіометричний надлишок сульфідів може бути корисним для збільшення виходу і кінетики реакцій осадження в P1.

Вислів "основна частина", коли він стосується елемента, означає масову частку цього елемента, що перевищує 50 % по відношенню до його загальної кількості, яка подається в процес.

Відповідно до варіанта здійснення цього винаходу, якому віддається перевага, згаданий спосіб також включає етап:

перше осадження (P1) Ni і Co з першого вилуговувального розчину (2) і використанням першого засобу (14) осадження сульфідів при рН від 2 до 4, в результаті чого одержують Mn-вмісну водну фазу (6) і Ni- і Co-вмісну тверду фазу (7), які розділяють. Перший засіб (14) осадження сульфідів переважно являє собою H<sub>2</sub>S.

Осадження сульфідів дійсно є селективним по відношенню до Ni і Co, але будь-яка кількість Cu також неминуче буде випадати в осад. Низький вміст Cu у розчині гарантує одержання концентрованого продукту Ni і Co, який майже не містить Cu. Такий продукт придатний для застосувань, в яких Cu є небажаною, наприклад, для виробництва катодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів.

Відповідно до варіанта здійснення нього винаходу, якому віддається перевага, згаданий спосіб також включає етапи:

друге осадження (P2) Cu з другого вилуговувального розчину (4) з використанням другого засобу (15) осадження сульфідів при рН від 0,5 до 1,5, в результаті чого одержують металвмісну водну фазу (8) і Cu-вмісну тверду фазу (9), які розділяють; і

повторне подавання основної частини металвмісної водної фази (8) на перший етап (L1) вилуговування для використання як перший кислий водний розчин (11). Другий засіб (15) осадження сульфідів переважно являє собою H<sub>2</sub>S і або суміш елементарної сірки і SO<sub>2</sub>.

Cu може бути селективно осаджена з одержаного другого вилуговувального розчину (4), залишаючи таким чином Mn, Ni, Co, а також Fe, у вигляді розчинених речовин у металвмісній водній фазі (8).

Повторне подавання цієї металвмісної водної фази (8) на перший етап (L1) вилуговування має декілька переваг. Як описано вище, більша частина залишкової кількості металів Mn, Ni і Co, яка не вилугована на першому етапі (L1), буде розчинена на більш кислому другому етапі (L2) вилуговування. Ці три видобуті метали будуть повторно подані на першу стадію (L1) вилуговування і надійдуть у перший вилуговувальний розчин (2). Таким чином, перевагою цього варіанта здійснення цього винаходу є збільшений вихід. Ще більш виражене підвищення виходу досягається для Fe, зокрема, оскільки Fe головним чином розчиняється на другому етапі (1-2) вилуговування. Fe йде шляхом Mn, що є вигідним, оскільки обидва елементи знаходять широке застосування у сталеливарній промисловості. Ще одна перевага полягає в тому, що металвмісна водна фаза (8), яка повторно подається, забезпечує принаймні частину кислоти, яка споживається конкреціями на першому етапі (L1) вилуговування. Значення рН другого вилуговувального розчину (4) переважно не має бути нижче 0,5 у випадку повторного подавання, оскільки у іншому випадку може бути перевищена потреба в кислоті на першому етапі (L1) вилуговування.

Вислів "основна частина", коли він стосується потоку, означає масову частку цього потоку, яка перевищує 50 %.

Відповідно до варіанта здійснення цього винаходу, якому віддається перевага, згаданий спосіб також включає етапи:

кристалізація Mn і Mn-вмісної фази (6) шляхом нагрівання і/або випарювання води, в результаті чого одержують Mn-вмісну тверду речовину, яку відділяють;

піроліз Mn-вмісної твердої речовини шляхом нагрівання при температурі вище ніж 550 °C, переважно вище ніж 850 °C, в результаті чого одержують оксид марганцю і SO<sub>2</sub>-вмісний газ, який відділяють; і

повторне подавання SO<sub>2</sub>-вмісного газу на один або обидва етапи (L1, L2) вилуговування для використання як вилуговувальний засіб (10, 12).

Переважно кристалізувати розчинений марганець у вигляді сульфату і/або дитіонату, і піддавати його піролізу, в результаті чого одержують суміш SO<sub>2</sub> і SO<sub>3</sub>, придатну для повторного подавання на етапи вилуговування. Розкладання може початися при 550 °C при додавання відновлювача, такого як вугілля; у іншому випадку необхідна температура не менше ніж 850 °C. Mn являє собою найбільш поширений метал в типових конкреціях. Тому повторне подавання сірки, присутньої в сульфаті і/або дитіонаті марганцю, значною мірою задовільних потреби етапів вилуговування.

Відповідно до варіанта здійснення цього винаходу, якому віддається перевага, надлишок SO<sub>2</sub>-вмісного газу подають як вилуговувальний засіб (12) на другий етап (1-2) вилуговування, в результаті чого одержують потік непрореагованого SO<sub>2</sub> для використання як вилуговувальний засіб (10) на першому етапі (L1) вилуговування.

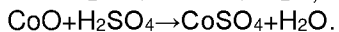
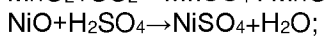
Спеціаліст у цій галузі легко визначить кількість кислоти і диоксиду сірки, необхідні на етапах вилуговування, на основі стехіометрії відповідно до нижченаведеними реакціями. У варіанті здійснення цього винаходу, якому віддають перевагу, стехіометричний надлишок SO<sub>2</sub> вводять тільки на другому етапі (L2) вилуговування. Цей надлишок буде залишати реактор другого етапу (L2) вилуговування. Його спрямовують на перший етап (L1) вилуговування.

Відповідно до варіанта здійснення цього винаходу, якому віддається перевага, SO<sub>2</sub>-вмісний газ також містить SO<sub>3</sub>.

Під SO<sub>2</sub>-вмісним газом мається на увазі газ, який містить значну кількість SO<sub>2</sub>, переважно більш ніж 10 % (об'єми.), більш переважно більш ніж 40 % (об'ємн.). У іншому випадку об'єм SO<sub>2</sub>-вмісного газу, який необхідно закачати на етапах вилуговування, може виявитися економічно недоцільним. Інші основні компоненти згаданого газу можуть містити N<sub>2</sub> і продукти згорання палива, яке використовують на етапі піролізу Mn-вмісної твердої речовини.

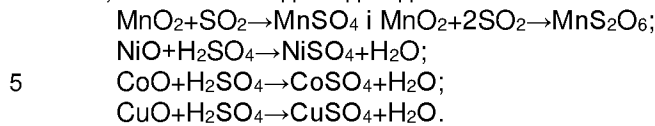
Суміш SO<sub>2</sub> і SO<sub>3</sub> може бути одержана із зовнішнього джерела, наприклад, при спалюванні сірки. У цьому конкретному випадку згадана суміш буде головним чином містити SO<sub>2</sub> і тільки слідові кількості SO<sub>3</sub>.

Необхідна кількість SO<sub>2</sub> головним чином визначається стехіометрією вилуговування. На першому етапі вилуговування при рН від 2 до 4 основна частина кожного з Ni, Mn і Co реагує відповідно до:



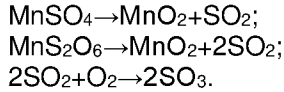
Що стосується сировини для процесу, то більша частина Ni, Mn і Co вилуговується. Си залишається головним чином в першому залишку разом із невеликими кількостями Ni, Mn і Co.

На другому етапі вилуговування при рН нижче 1,5 розчиняються майже всі нерозчинені Ni, Mn і Co, а також Cu відповідно до:



Що стосується сировини для процесу, то більша частина міді вилуговується. На цьому етапі видобуваються незначні кількості Ni, Mn і Co, які залишилися в першому залишку. Таким чином, другий залишок збіднений Ni, Mn, Co і Cu.

10 При факультативному піролізі суміш  $\text{SO}_2$  і  $\text{SO}_3$  одержують відповідно до реакцій:



15 Деякі домішки, такі як Na, K і Mg, можуть накопичуватися з часом, коли процес здійснюється безперервно з використанням повторною подавання. Ця проблема вирішена відомим методом шляхом створення відводимого потоку, з обмеженням тим самим частки кількості, яку повторно подають, до рівня дещо менше ніж 100 %. Відводимий потік оброблюють окремо для видалення домішок, однак він також буде містити деякі сірковмісні сполуки. Ця втрата сірки відносно невелика, але її можна компенсувати додаванням  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  або сірчаної кислоти із зовнішніх джерел.

20 Приклад 1

Цей Приклад ілюструє двохетапний процес вилуговування без повторною подавання металвмісної водної фази (8). Тому перший етап (L1) вилуговування здійснювали у по суті чистому водному кислотному розчині.

25 На першому етапі (L1) вилуговування 1 кг (сухих) подрібнених конкрецій, які мають середній діаметр частинок (D50) 100 мкм, імітували з 3,9 л слабкокислого розчину, який містить 18 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Суспензію безперервно перемішували (500 об/хв), і нагрівали до 95 °С. Протягом 1,5 год у суспензію вводили газоподібний  $\text{SO}_2$  у загальній кількості 550 г. В кінці реакції і після досягнення рН 3 суспензію фільтрували. Залишок (3) повністю промивали водою, і сушили.

30 На другому етапі (12) вилуговування залишок (3) репульпували у 1,52 л води. Суспензію безперервно перемішували (500 об/хв) і нагрівали до 80 °С. Протягом 1,5 год до суспензії поступово додавали  $\text{SO}_2$  у кількості 400 г і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у кількості 150 г. Ефективно витрачалося приблизно 100 і газоподібного  $\text{SO}_2$ . В кінці реакції і після досягнення рН 0,9 суспензію фільтрували. Залишок (5) повністю промивали водою, і сушили.

35 Фільтрат (2) першого етапу вилуговування обробляли для осадження Ni і Co (P1). Для цього фільтрат доводили до 80 °С, і безперервно перемішували (300 об/хв), продуваючи аргон над поверхнею рідини. Для 3,9 л фільтрату необхідно 363 мл NaSH (34 г S/л) для осадження Ni і Co (тобто стехіометрична потреба для Ni, Co, Cu і Zn становить 160 %). NaSH повільно додавали зі швидкістю 2 г/хв. Суспензію фільтрували, тверді частинки промивали водою, і сушили у вакуумній печі при 40 °С.

40 Фільтрат (4) другого етапу вилуговування обробляли аналогічним чином для осадження Cu (P2). Для нього фільтрат нагрівали до 60 °С, і безперервно перемішували (300 об/хв), продуваючи аргон над поверхнею рідини. Cu осаджували шляхом повільною додавання 162 мл NaSH (34 г S/л) до 1,75 л фільтрату (тобто стехіометрична потреба для Cu становить 160 %) зі швидкістю 2 г/хв. Суспензію фільтрували, тверді частинки промивали водою, і сушили у вакуумній печі при 40 °С.

45 Металічний склад і кількість різних фільтратів і залишків наведені в Таблиці 1А. Виходи наведені в Таблиці 1В.

Елементний аналіз потоків відповідно до Прикладу 1

Потік №	Тип потоку	Маса (г)	Об'єм (л)	% (мас.)(тверді речовини) або г/л (рідини)						
				Mn	Mi	Co	Cu	Fe	Si	Al
1	Конкреції	1000		29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
2	Фільтрат		4,76	53	2,3	0,46	0,03	2,9	0	0,2
3	Залишок	440		9,2	0,56	0,09	2,7	11	14	5,9
4	Фільтрат			18	1,1	0,15	5,2	17	0	1,5
5	Залишок	290		1,0	0,09	0,02	0,33	4,2	22	7,9
6	Фільтрат		4,67	53	0	0	0	3	0	0,23
7	Залишок	25		10	43	9	0	3	0	0
8	Фільтрат		2,09	18	1,1	0,15	0,0	17	0,0	1,5
9	Залишок	16		0	0	0	66	0	0	0

Таблиця 1В

Вихід залежно від кількості, яка підводиться на етапах вилуговування, відповідно до Прикладу 1

Етап	Вихід (%) залежно від конкрецій						
	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
L1	86	81	85	1	22	0	4
L2	13	17	13	91	59	0	34

5 На першому етапі вилуговування Mn, Ni і Co вибірково вилуговувались у зіставленні з Cu (відповідно 86 %, 81 % і 85 % проти 1 %). Таким чином, перший вилуговувальний розчин (2) майже не містив Cu. Це вигідно, оскільки деяка кількість Cu неминуче буде осаджуватися навіть раніше, ніж Ni і Co, на першому стані (P1) осадження сульфідів. Таким чином одержували чистий сульфід Ni і Co.

10 На другому етапі (P2) осадження сульфідів вірне дозування сульфідів легко забезпечувало селективне осадження Cu, толі як Co і Ni залишались у розчині. Таким чином одержували чистий сульфід міді.

Приклад 2

15 Цей приклад ілюструє двохетапний процес вилуговування з повторним подаванням металвмісної водної фази (8). Тому перший етап (L1) вилуговування здійснювали у водному кислотному розчині, який також містить значні кількості розчинених речовин. Вважається, що процес протікає безперервно і що умови рівноваги досягнуті.

20 На першому етапі вилуговування (L1) 1 кг (сухих) подрібнених конкрецій, які мають середній діаметр частинок (D50) 100 мкм, імітували з 2,09 л фільтрату (8) з P2, до якого додавали 1,81 л води. Суспензію безперервно перемішували (500 об/хв) і нагрівали до 95 °С. Протягом 1,5 год. в реактор вводили газоподібний SO<sub>2</sub> у загальній кількості 550 г. В кінці реакції і після досягнення рН 3 суспензію відділяли декантуванням.

Залишок (3) від вилуговування, який містить твердий осад як такий і просочувальний розчин, відповідно помічені як 3S і 3L у Таблиці 2А, подавали на другий етап вилуговування. Продукт, що захоплюється через злив, йшов на перший етап осадження.

25 На другому етапі (L2) вилуговування у залишок (3) від вилуговування додавали 0,22 л води. Суспензію безперервно перемішували (500 об/хв) і нагрівали до 80 °С. Протягом 1,5 год у суспензію поступово вводять SO<sub>2</sub> у кількості 400 г і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у кількості 150 г. Ефективно витрачалося приблизно 100 г газоподібного SO<sub>2</sub>. В кінці реакції і після досягнення рН 0,9 суспензію фільтрували. Залишок (5) повністю промивали водою, і сушили.

30 Фільтрат (2) першого етапу вилуговування обробляли для осадження Ni і Co (P1). Для цього фільтрат доводили до 80 °С і безперервно перемішували (300 об/хв), продуваючи аргон над поверхнею рідини. Для 3,11 л фільтрату необхідно 428 мл NaSH (34 г S/л) для осадження Ni і Co (тобто стехіометрична погрєба для Ni, Co, Cu і Zn становила 160 %). NaSH повільно додавали зі швидкістю 2 г/хв. Суспензію фільтрувати, тверді частинки промивали водою, і сушили у вакуумній печі при 40 °С.

35

Фільтрат (4) другого етапу вилуговування обробляли аналогічним чином для осадження Cu (P2). Для цього фільтрат нагрівали до 60 °С і безперервно перемішували (300 об/хв), продуваючи аргон над поверхнею рідини. Cu осаджували шляхом повільного додавання 163 мл NaSH (34 і S/л) до 2,09 л фільтрату (тобто стехіометрична потреба для Cu становила 100 %) зі швидкістю 1 г/хв. Суспензію фільтрували, тверді частинки промивали водою, і сушили у вакуумній печі при 40 °С. Металвмісну водну фазу (8) повторно використовували на першому етапі вилуговування.

Металічний склад і кількість річних фільтратів і залишків наведені в Таблиці 2А. Виходи наведені в Таблиці 2В.

Таблиця 2А

Елементний аналіз потоків відповідно до Прикладу 2

Потік №	Тип потоку	Маса (г)	Об'єм (л)	% (мас.)(тверді речовини) або г/л (рідини)						
				Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
1	Конкреції	1000		29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
2	Фільтрат		3,11	92	4,1	0,78	0,03	16,0	0	1,3
3S	Залишок	440		9,2	0,56	0,09	2,7	11	14	5,9
3L	Фільтрат		1,56	92	4,1	0,78	0,03	16,0	0	1,3
4	Фільтрат		2,09	87	4,1	0,73	5,2	29	0	2,5
5	Залишок	290		1,0	0,09	0,02	0,33	4,2	22	7,9
6	Фільтрат		3,11	91	0	0	0	15	0	1,35
7	Залишок	32		9	40	8	0	8	0	0
8→11	Фільтрат		2,09	87	4,1	0,73	0,0	29	0,0	2,5
9	Залишок	16		0	0	0	66	0	0	0

Таблиця 2В

Вихід залежно від кількості, яка підводиться па етапах вилуговування, відповідно до Прикладу 2

Етап	Вихід (%) залежно від конкрецій						
	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
L1	86	81	85	1	22	0	4
L2	13	17	13	91	59	0	12

Приклад 2 демонструє переваги використання повторного подавання у порівнянні з двохетапним вилуговуванням без повторного подавання відповідно до Прикладу 1:

збільшені загальні (L1+L2) виходи для Mn, Ni і Co, які досягають відповідно 99 %, 98 % і 98 %;

підвищене добування Fe, зокрема, завдяки другому етапу вилуговування, в результаті чого загальне добування (L1+L2) становить 81 %;

зменшення витрати кислоти, оскільки кислота, необхідна на першому етапі вилуговування, забезпечується металвмісною водною фазою (8), яка повторно подається.

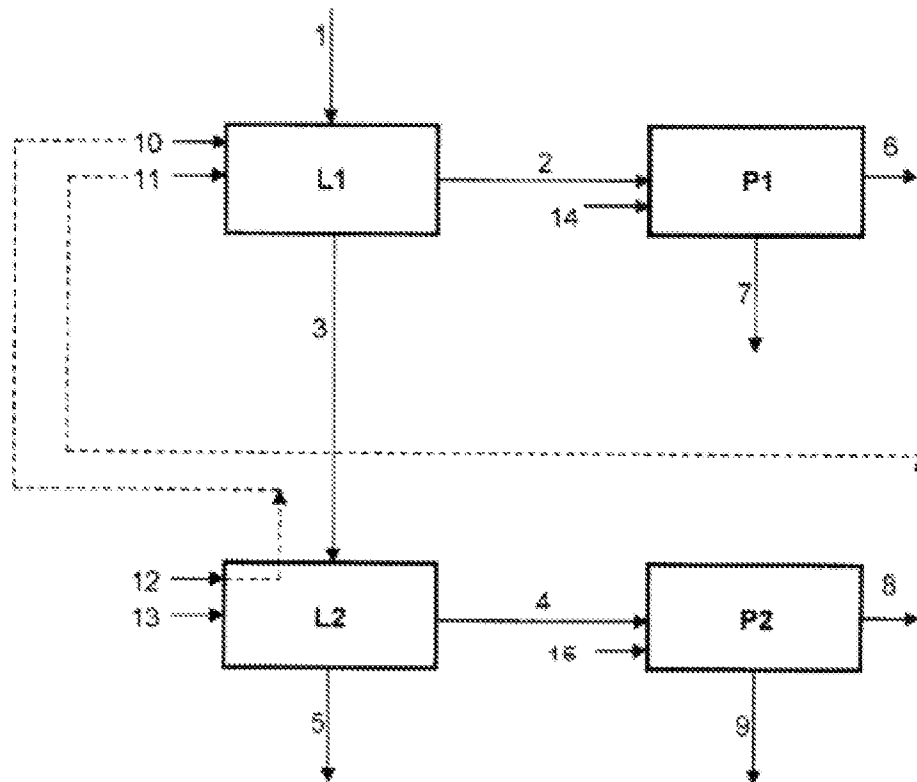
#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб видобування металів Mn, Ni, Co і Cu з поліметалічних конкрецій (1), який включає етапи вилуговування згаданих металів з використанням SO<sub>2</sub>-вмісного газу як вилуговувального засобу в кислих водних умовах, який **відрізняється** тим, що вилуговування здійснюють за двохетапним процесом, який включає такі етапи:

перше вилуговування (L1), при якому основна частина Mn, Ni і Co розчиняється в результаті контактування конкрецій з першою кількістю SO<sub>2</sub>-вмісного газу (10) в першому кислому водному розчині сірчаної кислоти (11) при рН від 2 до 4, в результаті чого одержують перший вилуговувальний розчин (2) і перший залишок (3) від вилуговування, які розділяють; і

друге вилуговування (L2), при якому основна частина Cu розчиняється в результаті контактування першого залишку (3) від вилуговування з другою кількістю SO<sub>2</sub>-вмісного газу (12) у другому кислому водному розчині сірчаної кислоти (13) при рН менше ніж 1,5, в результаті чого одержують другий вилуговувальний розчин (4) і другий залишок (5), які розділяють.

2. Спосіб за п. 1, який додатково включає етап першого осадження (P1) Ni і Co з першого вилугувального розчину (2) з використанням першого засобу (14) осадження сульфідів при рН від 2 до 4, в результаті чого одержують Mn-вмісну водну фазу (6) і Ni- і Co-вмісну тверду фазу (7), які розділяють.
3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що згаданий перший засіб (14) осадження сульфідів являє собою  $H_2S$ .
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який додатково включає етапи: друге осадження (P2) Cu з другого вилугувального розчину (4) з використанням другого засобу (15) осадження сульфідів при рН від 0,5 до 1,5, в результаті чого одержують металовмісну водну фазу (8) і Cu-вмісну тверду фазу (9), які розділяють; і повторне подавання основної частини металовмісної водної фази (8) на перший етап (L1) вилугування для використання як першого кислого водного розчину сірчаної кислоти (11).
5. Спосіб за п. 4, який **відрізняється** тим, що згаданий другий засіб (15) осадження сульфідів являє собою  $H_2S$  і/або суміш елементарної сірки і  $SO_2$ .
6. Спосіб за будь-яким з пп. 2-5, який додатково включає етапи: кристалізація Mn з Mn-вмісної водної фази (6) шляхом нагрівання і/або випарювання води, в результаті чого одержують Mn-вмісну тверду речовину, яку відділяють; піроліз Mn-вмісної твердої речовини шляхом нагрівання при температурі вище ніж  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , в результаті чого одержують оксид марганцю і  $SO_2$ -вмісний газ, який відділяють; і повторне подавання  $SO_2$ -вмісного газу на один або обидва етапи (L1, L2) вилугування для використання як вилугувального засобу (10, 12).
7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що надлишок  $SO_2$ -вмісного газу подають як вилугувальний засіб на другий етап (L2) вилугування, в результаті чого одержують потік  $SO_2$ , який не прореагував, для використання як вилугувального засобу на першому етапі (L1) вилугування.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що  $SO_2$ -вмісний газ також містить  $SO_3$ .



Фиг. 1