

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044680**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.09.22

(21) Номер заявки
202290519

(22) Дата подачи заявки
2020.07.27

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

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДНЫХ РУД

(31) 19190915.9

(32) 2019.08.09

(33) EP

(43) 2022.05.20

(86) PCT/EP2020/071079

(87) WO 2021/028201 2021.02.18

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

(72) Изобретатель:
**Даниэльс 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) 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, cited in the
application, 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

US-A-4138465

US-A-4029733

(57) Раскрыт способ извлечения ценных металлов из оксидных руд, в частности из полиметаллических конкреций. Указанный способ подходит для извлечения Cu, Co, Ni, Fe и Mn, которые в таких полиметаллических конкрециях являются основными металлами, представляющими интерес. Настоящий способ, наряду с прочим, характеризуется обращением с железом (Fe), которое растворяют и сохраняют в растворе до стадии кристаллизации, а не удаляют на более ранней стадии. Получают смешанный остаток Mn-Fe, который после термической обработки дает оксид Mn-Fe, подходящий для производства стали или марганца. Получают отличные выходы Cu, Co и Ni, а Fe выщелачивают и подвергают валоризации вместе с Mn.

B1

044680

044680

B1

Изобретение имеет отношение к способу извлечения ценных металлов из оксидных руд, в частности из полиметаллических конкреций. Полиметаллические конкреции, также называемые глубоководными конкрециями или глубоководными марганцевыми конкрециями, представляют собой конкреции горных пород, образованные концентрическими слоями оксидов железа и марганца на дне океанов.

Описанный способ пригоден для извлечения Cu, Co, Ni, Fe и Mn, которые в таких полиметаллических конкрециях являются основными металлами, представляющими интерес.

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. Другие значительные отложения были обнаружены в бассейне Пенрин возле островов Кука, в бассейне Перу в юго-восточной части Тихого океана и в регионе, называемом Поле конкреций в Индийском океане (IONF).

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 пытались разработать производственные процессы. Компанией Kennecott был разработан аммиачный процесс Куприона, тогда как несколько компаний разработали гидрометаллургические процессы в сульфатных, хлоридных и нитратных средах. Компанией INCO исследованы пирометаллургические процессы с получением штейна. Совсем недавно было предложено производство сплава. Ни один из этих методов не продвинулся дальше экспериментальных масштабов.

Процесс Куприона сталкивается с проблемами, связанными с низким извлечением Co, медленным восстановлением конкреций газообразным CO и низким качеством марганцевого остатка. Сульфатные процессы, разработанные на основе латеритных процессов, в которых используют выщелачивание в автоклаве для удаления Mn и Fe в остатке от выщелачивания, сталкиваются с технологическими проблемами при выщелачивании, а также с низкой валоризацией Mn. Другие процессы на основе сульфатов приводят к большому расходу реагентов и/или производству опасного сульфата аммония. Хлоридные и нитратные пути реакций требуют больших затрат энергии на регенерацию реагентов пиролизом и пирролизом. Сушка конкреций перед пирометаллургической обработкой также приводит к высоким затратам энергии.

В этом контексте следует отметить, что в патенте США 3,906,075 раскрыт одностадийный 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 стадии выщелачивания. MnSO₄ добавляют на стадии выщелачивания, поскольку, как говорят, он заставляет Fe оставаться нерастворенным. Cu извлекают из единственного потока продукта выщелачивания. Обычно используется жидкостно-жидкостная экстракция, несмотря на значительную стоимость и сложность этого процесса с учетом обрабатываемых объемов.

В этой отрасли техники было признано, что содержание Fe в продукте выщелачивания нежелательно, поскольку для очистки раствора потребуются дорогостоящая стадия обезжелезивания. Поэтому были предложены относительно мягкие условия выщелачивания, включая добавление высоких концентраций MnSO₄ в выщелачивающий раствор. Предполагается, что высокие концентрации SO₄ могут ограничивать растворимость Fe; однако в этом случае для Co и Ni наблюдается менее чем оптимальный выход извлечения.

Способ по настоящему изобретению, среди прочего, характеризуется совершенно другим подходом к проблемам, связанным с железом. Отсутствуют какие-либо попытки ограничить выщелачивание Fe на стадии растворения руд. Напротив, Fe растворяют, и оставляют в растворе до стадии кристаллизации MnSO₄. Затем получают смешанный остаток Mn-Fe, который после термической обработки может привести к образованию оксида Mn-Fe, пригодного для производства стали или марганца. Получают отличные выходы Cu, Co и Ni, тогда как Fe выщелачивают, и подвергают валоризации вместе с Mn.

На фиг. 1 представлен обзор технологической схемы, включая факультативные стадии и потоки процесса. Стадии процесса указаны в табл. 1, а потоки представлены в табл. 2.

Таблица 1

Идентификация стадий процесса в соответствии с фиг. 1

Идентификационный номер стадий процесса	Описание
P1	Растворение руд
P2	Извлечение Cu
P3	Нейтрализация
P4	Осаждение Co и Ni
P5	Кристаллизация Mn и Fe

P6	Термическое разложение
P7	Осаждение Mn (при отведении)
P8	Обратный осмос

Таблица 2
Идентификация потоков продуктов на фиг. 1

Идентификационный номер потока	Тип	Описание
R0	Исходный материал	Руды
R1	Остаток	Первый остаток, нерастворимые соединения в рудах
R2	Остаток	Второй остаток при осаждении Cu с использованием H ₂ S
R3	Остаток	Третий остаток при использовании CaCO ₃ как нейтрализующее вещество
R4	Остаток	Четвертый остаток после осаждения Co и Ni с использованием H ₂ S
R5	Остаток	Пятый остаток после осаждения Mn и Fe кристаллизацией
R6	Остаток	Шестой остаток при осаждении Mn из отводимого потока
R7	Остаток	Седьмой остаток при термическом разложении пятого остатка
S1	Раствор	Первый раствор, выщелачивающий раствор, содержащий Cu, Co, Ni, Fe и Mn
S2	Раствор	Второй раствор, содержащий Co, Ni, Fe и Mn
S3	Раствор	Третий раствор, нейтрализованный, содержащий Co, Ni, Fe и Mn
S4	Раствор	Четвертый раствор, содержащий Mn и Fe
S5	Раствор	Пятый раствор, маточный раствор, содержащий незначительную часть Mn и Fe
S5a	Раствор	Первая фракция пятого раствора, которую повторно подают на стадию растворения
S5b	Раствор	Вторая фракция пятого раствора, отводимый поток
S6	Раствор	Шестой раствор, обедненный солевой раствор
S7	Раствор	Седьмой раствор, по существу H ₂ O
S8	Раствор	Восьмой раствор, по существу концентрированный солевой раствор

Раскрытый способ, пригодный для извлечения Cu, Co, Ni, Fe и Mn из оксидных руд, включает стадии растворения руд в кислых условиях с использованием H₂SO₄ и SO₂, с получением тем самым первого раствора, содержащего Cu, Co, Ni, Fe и Mn, и первого остатка, с последующим разделением смеси твердого вещества и жидкости на первый раствор и первый остаток.

Подходящая конечная точка pH для этой стадии предпочтительно составляет 2 или ниже. При этом наблюдаются хорошие показатели выщелачивания металлов, которые предполагается извлечь, включая Fe. Непосредственно в выщелачивающий раствор вводят SO₂ в количестве, которое предпочтительно является стехиометрическим по отношению к металлам, подлежащим восстановлению.

Согласно первому альтернативному варианту медь (Cu) в растворе может быть извлечена осаждением в виде сульфида путем добавления сульфидсодержащего соединения или в виде металла путем добавления металла, окисляемого легче, чем Cu, с получением тем самым второго кислотного раствора, содержащего Co, Ni, Fe и Mn, и второго остатка, содержащего Cu, и разделения смеси твердого вещества и жидкости на второй раствор и второй остаток.

Согласно второму альтернативному варианту медь (Cu) может быть извлечена экстракцией с использованием электрохимического извлечения или экстракции растворителем, в результате чего получают второй кислотный раствор, содержащий Co, Ni, Fe и Mn, и поток, содержащий Cu.

Во время этой стадии восстановления Cu pH может несколько снизиться из-за высвобождения протонов, в частности, когда Cu осаждают с использованием H₂S или NaHS как сульфидсодержащего соединения. Это снижение pH не имеет никаких пагубных эффектов, кроме необходимости в большем количестве соединений, потребляющих кислоту, действующих как нейтрализующие вещества на следующей стадии процесса, которая представляет собой нейтрализацию второго раствора до pH 2-5 путем добавления первых соединений, потребляющих кислоту, с получением третьего нейтрализованного раствора, содержащего Co, Ni, Fe и Mn.

На следующей стадии Co и Ni осаждают путем добавления сульфидсодержащего соединения к тре-

тнему раствору, с получением тем самым четвертого раствора, содержащего Fe и Mn, и четвертого остатка, содержащего Co и Ni, которые разделяют.

Во время этой стадии восстановления Co и Ni pH может снова несколько снизиться из-за высвобождения протонов. Можно добавить больше нейтрализующих веществ, чтобы достичь pH 2-7. Действительно, предпочтительно осуществлять следующую стадию, которая представляет собой кристаллизацию Mn и Fe, в нейтральном растворе, чтобы избежать коррозии оборудования.

На стадии нейтрализации может быть использован CaCO_3 как соединение, потребляющее кислоту. При этом образуется гипс, твердое вещество, которое предпочтительно отделяют на дополнительной стадии разделения смеси твердого вещества и жидкости. Образование твердых веществ, требующих отфильтровывания, можно избежать или минимизировать, используя MnCO_3 или $\text{Mn}(\text{OH})_2$ как нейтрализующее вещество. Эти два продукта могут быть преимущественно получены при обработке отводимого потока, как описано ниже.

Mn и Fe извлекают вместе из четвертого раствора путем кристаллизации, в результате чего получают пятый раствор (маточный раствор), содержащий незначительную часть Mn, и пятый остаток, содержащий основную часть Mn и Fe. Кристаллы отделяют от маточного раствора.

Кристаллизация Mn и Fe может быть осуществлена путем испарения. Альтернативно кристаллизация может быть вызвана нагреванием, так как пределы растворимости Mn и Fe сильно уменьшаются с температурой. В этом случае предпочтительна температура более чем 120°C или даже более чем 170°C .

Маточный раствор все еще будет содержать некоторое остаточное количество растворенных Mn и Fe, поскольку кристаллизация не полностью исчерпает эти элементы в маточном растворе. Эти металлы могут быть извлечены в соответствии со следующим вариантом осуществления настоящего изобретения.

В этом варианте осуществления настоящего изобретения маточный раствор разделяют на первую и вторую фракции, причем первую фракцию подают на стадию растворения. Mn и Fe во второй фракции (отводимый поток) осаждают в виде карбонатов или гидроксидов путем добавления вторых соединений, потребляющих кислоту, таких как Na_2CO_3 или NaOH , в результате чего получают шестой раствор, обедненный Mn и Fe, и шестой остаток, обогащенный Mn и Fe, которые разделяют. Ссылаясь на приведенное выше описание, предпочтительно повторно подавать эти карбонаты или гидроксиды как соединения, потребляющие кислоту, на стадию нейтрализации.

Отводимый поток также будет обеспечивать выход второстепенных элементов, таких как Na и K, которые в противном случае могли бы накапливаться до нежелательных уровней при непрерывном осуществлении упомянутого процесса. Вторые соединения, потребляющие кислоту, преимущественно представляют собой соединения на основе Na или K, поскольку соединения на основе Ca могут привести к разбавлению Mn в гипсе.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения имеет отношение к процессу, включающего стадии термического разложения пятого остатка, с получением тем самым седьмого остатка, содержащего оксид марганца, и SO_2 , а также отделения и повторной подачи SO_2 на стадию растворения. Термическое разложение в этом процессе достигают путем нагревания продукта до $850\text{-}1000^\circ\text{C}$.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения имеет отношение к способу, включающему стадии обратного осмоса шестого раствора, в результате чего получают по существу чистую воду и концентрированный раствор соли. Воду можно повторно использовать на предыдущей стадии, например, для промывки остатков, а затем повторно подавать на стадию растворения руд. Концентрированный солевой раствор можно сливать.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения имеет отношение к любому из вышеуказанных процессов, в котором руды представляют собой глубоководные конкреции.

Следующие ниже примеры дополнительно иллюстрируют настоящее изобретение.

Пример 1: Нейтрализация с использованием CaCO_3 .

1 кг (в пересчете на сухое вещество) полиметаллических конкреций, измельченных до D50 100 мкм, смешивали с 3,1 л воды. Суспензию непрерывно перемешивали с частотой 500 об/мин, и нагревали до 95°C . В течение 1,5 ч в суспензию вдували 510 г газообразного SO_2 . После этого в течение 2 ч медленно добавляли 280 г H_2SO_4 . Во время этого добавления из раствора высвобождалось некоторое количество SO_2 , что приводило к эффективному потреблению 400 г. Был достигнут уровень pH 1,6. Суспензию фильтровали. Полученный раствор содержал 9 г/л H_2SO_4 . Твердые вещества промывали.

Медь (Cu) в растворе осаждали при первом осаждении сульфидом. При этом раствор доводили до 80°C , и непрерывно перемешивали с частотой 300 об/мин. Поверхность жидкости обдували аргоном. В течение 2 ч через раствор барботировали 6,2 г H_2S (т.е. в соответствии со 100% стехиометрией). Суспензию фильтровали, твердые вещества промывали водой, и сушили в вакуумной печи при 40°C . Теперь этот раствор содержал 14 г/л H_2SO_4 .

Для успешного осаждения Ni и Co раствор необходимо нейтрализовать. Для этого раствор доводили до 75°C , перемешивали с частотой 300 об/мин, и поверхность жидкости обдували аргоном. В 0,15 л воды получали суспензию 51,2 г CaCO_3 . Эту суспензию медленно добавляли к раствору. Образовывался гипс, который отделяли. Затем pH раствора достигал целевого значения 3.

Ni и Co извлекали из раствора с использованием NaHS. Раствор доводили до 70°C, и непрерывно перемешивали с частотой 300 об/мин. Поверхность жидкости обдували аргоном. К раствору со скоростью 3 мл/мин добавляли 264 мл раствора NaHS, содержавшего 38 г/л серы (S) (т.е. в соответствии со 120% стехиометрией). Суспензию фильтровали, твердые вещества промывали водой, и сушили в вакуумной печи при 40°C.

Раствор загружали в автоклав, и доводили до 176°C. В этих условиях растворимость как MnSO₄, так и FeSO₄ снижалась, что приводило к их кристаллизации. Кристаллы отделяли от жидкой фазы горячей фильтрацией для предотвращения повторного растворения кристаллов.

Количество и состав различных фильтратов и остатков приведены в табл. 3. Выходы стадий растворения (P1) и осаждения (P2, P4, P5) приведены в табл. 4.

Таблица 3

Количество и состав (растворы в л и г/л, остатки в г и % (мас.))

Идентификационный номер потока	Масса (г)	Объем (л)	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
R0	1000,0	-	29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
S1	-	3,59	80	3,6	0,69	3,2	12	0,0	2,2
R1	300,0	-	0,97	0,04	0,01	0,16	6,4	21	6,4
S2	-	3,59	80	3,6	0,69	0,0	12	0,0	2,2
R2	17,3	-	0,0	0,0	0,0	66	0,0	0,0	0,0
S3	-	3,74	77	3,4	0,66	0,0	11	0,0	2,1
S4	-	3,74	77	0,0	0,0	0,0	11	0,0	1,8
R4	28,1	-	1,0	46	8,8	0,0	1,5	0,0	3,9
S5	-	3,66	9	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,06
R5	900,45	-	28	0,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,7

Таблица 4

Выход металла (в %) на стадию процесса

Идентификационный номер стадии процесса	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
P1	99	99	99	96	69	0	29
P2	0	0	0	100	0	0	0
P4	0,1	100	100	100	1	0	14
P5	88	0	0	0	85	0	97

Выход металла на одну стадию процесса считается наиболее удовлетворительным.

Пример 2: Нейтрализация с использованием MnCO₃.

Этот Пример аналогичен Примеру 1. Однако в качестве нейтрализующего вещества вместо CaCO₃ использовали повторно подаваемые карбонаты Mn и Fe. Следовательно, гипс не образовывался, и соответствующая стадия фильтрации исключена.

После осаждения Cu раствор необходимо нейтрализовать. С этой целью фракцию перекачиваемой суспензии, полученную так, как показано ниже, медленно добавляли к раствору как соединения, потребляющие кислоту. При добавлении количества, содержащего 58,8 г смеси карбонатов Mn и Fe, pH раствора достигал целевого значения 3.

После этого Mn и Fe извлекали путем кристаллизации, как описано в Примере 1.

Mn и Fe, все еще присутствующие в маточном растворе после стадии кристаллизации, осаждали в виде карбонатов путем добавления 66,8 г Na₂CO₃. Суспензию фильтровали, остаток промывали, и сушили. Остаток содержал 92,4 г смеси карбонатов Mn и Fe. Затем этот остаток разбавляли 0,28 л воды для получения перекачиваемой суспензии. Часть этой суспензии использовали на описанной выше стадии как соединения, потребляющие кислоту.

Следует отметить, что в непрерывном процессе было бы предпочтительно выполнять стадию осаждения только для части маточного раствора, при этом эту фракцию определяют потребностью в соединениях, потребляющих кислоту, на стадии нейтрализации. Остаток маточного раствора затем можно повторно подавать на стадию растворения.

Количество и состав различных фильтратов и остатков приведены в табл. 5. Выходы стадий растворения (P1) и осаждения (P2, P4, P5) приведены в табл. 6.

Таблица 5
Количество и состав (растворы в л и г/л, остатки в г и % (мас.))

Идентификационный номер потока	Масса (г)	Объем (л)	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
R0	1000,0	-	29	1,3	0,25	1,2	6,2	6,3	2,7
S1	-	3,59	80	3,6	0,69	3,2	12	0,0	2,2
R1	300,0	-	0,97	0,04	0,01	0,16	6,4	21	6,4
S2	-	3,59	80	3,6	0,69	0,0	12	0,0	2,2
R2	17,3	-	0,0	0,0	0,0	66	0,0	0,0	0,0
S3	-	3,77	83	3,4	0,66	0,0	13	0,0	2,1
S4	-	3,77	82	0,0	0,0	0,0	12	0,0	1,8
R4	28,2	-	1,1	46	8,8	0,0	1,7	0,0	3,9
S5	-	3,67	10	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,06
R5	973,2	-	28	0,0	0,0	0,0	4,1	0,0	0,7
R6	58,8	-	40	0,0	0,0	0,0	7,6	0,0	0,0

Таблица 6
Выход металла (в %) на стадию процесса

Идентификационный номер стадии	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Al
P1	99	99	99	96	69	0	29
P2	0	0	0	100	0	0	0
P4	0,1	100	100	100	1	0	14
P5	88	0	0	0	85	0	97

Даже несмотря на то, что выходы на стадию процесса в равной степени удовлетворительны, как в Примере 1, общий выход Mn будет выше при применении метода нейтрализации согласно Примеру 2. Действительно, большая часть Mn в маточном растворе после кристаллизации в этом случае будет извлечена и перенесена на стадию кристаллизации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- Способ извлечения Cu, Co, Ni, Fe и Mn из оксидных руд, включающий стадии:
 - растворение руды (P1) в кислотных условиях с использованием H_2SO_4 и SO_2 , с получением тем самым первого раствора (S1), содержащего Cu, Co, Ni, Fe и Mn, и первого остатка (R1);
 - разделение упомянутых первого раствора и первого остатка как жидкости и твердого вещества;
 - извлечение Cu (P2) из упомянутого первого раствора:
 - либо осаждением в виде сульфида путем добавления сульфидсодержащего соединения или в виде металла путем добавления металла, окисляемого легче, чем Cu, с получением тем самым второго кислотного раствора (S2), содержащего Co, Ni, Fe и Mn, и второго остатка (R2), содержащего Cu, и разделение упомянутых второго кислотного раствора и второго остатка как жидкости и твердого вещества;
 - либо экстракцией электролитическим извлечением или растворителем с получением тем самым второго кислотного раствора (S2), содержащего Co, Ni, Fe и Mn, и потока, содержащего Cu;
 - нейтрализация (P3) до pH 2-5 упомянутого второго кислотного раствора (S2) путем добавления первых соединений, потребляющих кислоту, с получением тем самым нейтрализованного третьего раствора (S3), содержащего Co, Ni, Fe и Mn;
 - осаждение Co и Ni (P4) путем добавления сульфидсодержащего соединения к нейтрализованному третьему раствору, с получением тем самым четвертого раствора (S4), содержащего Fe и Mn, и четвертого остатка (R4), содержащего Co и Ni;
 - разделение упомянутых четвертого раствора и четвертого остатка как жидкости и твердого вещества;
 - кристаллизация Mn и Fe (P5) в виде сульфатов из упомянутого четвертого раствора с получением тем самым пятого раствора (S5), содержащего меньшую часть Mn, и пятого остатка (R5), содержащего большую часть Mn и Fe; и
 - разделение упомянутого пятого раствора и пятого остатка как жидкости и твердого вещества.
- Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии нейтрализации первое соединение, потребляющее кислоту, содержит кальций, в частности $CaCO_3$, чем обусловлено получение третьего остатка (R3), и при этом способ включает дополнительную стадию:
 - разделение упомянутых третьего раствора и третьего остатка как жидкости и твердого вещества.
- Способ по п.1 или 2, включающий стадии:
 - разделение пятого раствора (S5) на первую (S5a) и вторую (S5b) фракции;
 - повторная подача первой фракции пятого раствора на упомянутую стадию растворения (P1),

осаждение Mn и Fe (P7) в виде карбонатов или гидроксидов путем добавления вторых соединений, потребляющих кислоту, во вторую фракцию пятого раствора, с получением тем самым шестого раствора (S6), обедненного Mn и Fe, и шестого остатка (R6), обогащенного Mn и Fe;

разделение упомянутых шестого раствора и шестого остатка как жидкости и твердого вещества; и, повторная подача шестого остатка на упомянутую стадию нейтрализации (P3) в качестве по меньшей мере части первых соединений, потребляющих кислоту.

4. Способ по любому из пп.1 или 3, включающий стадии:

термическое разложение (P6) пятого остатка с получением тем самым седьмого остатка (R7), содержащего оксид Mn, и SO_2 ;

отделение SO_2 ; и

повторная подача SO_2 на стадию (P1) растворения руды.

5. Способ по любому из пп.3 или 4, включающий стадии:

обратный осмос (P8) шестого раствора с получением тем самым воды (S7) и концентрированного раствора соли (S8); и

повторная подача воды на стадию (P1) растворения руды.

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что руды представляют собой глубоководные конкреции.

